

УДК 620.197.3

Блокировочный и активационный эффекты при ингибировании коррозии. Взаимное влияние компонентов смесевых ингибиторов. Обзор

А.Ю. Лучкин, Н.Н. Андреев* и О.А. Гончарова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

**E-mail: n.andreev@mail.ru*

Аннотация

Рассмотрено современное состояние «формальной теории» ингибирования коррозии. Показано, что ингибиторная защита может происходить за счет экранирования поверхности металла и роста энергии активации коррозионного процесса. Общий коэффициент торможения коррозии определяется произведением парциальных коэффициентов торможения по блокировочному и активационному механизмам. Установлено, что для систем, спектры электрохимического импеданса которых описываются эквивалентной схемой Мансфелда, возможна количественная оценка парциальных коэффициентов торможения по обоим механизмам. Анализируются формулы, для оценки взаимного влияния компонент бинарных смесей ингибиторов (аддитивность, синергизм, антагонизм) по данным о степенях или коэффициентах защиты металла, а также временах предотвращения коррозии, для смесей и ее составляющих. Смещение не взаимодействующих друг с другом камерных ингибиторов сопровождается ростом эффективности защиты относительно компонент.

Ключевые слова: *ингибирование коррозии, формальная теория, блокировочный и активационный механизмы, взаимное влияние компонентов смесевых ингибиторов, аддитивность, синергизм, антагонизм.*

Поступила в редакцию 10.04.2026 г. После доработки 13.04.2026 г.; Принята к публикации 13.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-17-31](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-17-31)

Введение

Вопросы, вынесенные в заглавие данного обзора, относятся к общим закономерностям ингибиторной защиты металлов, корректным независимо от природы используемых веществ, условий и сред их действия, и касаются так

называемой «формальной теории ингибирования коррозии». Этом термин появился в 70-х годах прошлого века после публикации [1]. Отметим, что многие закономерности, подпадающие под понятие «формальной теории», были известны задолго до этого. К ним можно отнести, например, электрохимические механизмы ингибирования за счет:

- торможение катодного процесса;
- торможения анодного процесса;
- торможения обоих процессов одновременно;
- активации катодного процесса, приводящей к пассивации металла [2].

В рамках данного обзора мы не станем останавливаться на этих хрестоматийных положениях. Наше внимание будет акцентировано на менее знакомых научной общественности аспектах ингибирования коррозии. За последнее время, наибольшее развитие формальная теория получила в части:

- диагностики механизмов торможения коррозии за счет экранирования поверхности металла и роста энергии активации коррозионного процесса;
- взаимного влияния компонент смесевых ингибиторов.

Ингибирование коррозии за счет экранирования поверхности металла и роста энергии активации коррозионного процесса

Важнейшее положение формальной теории касается механизмов ингибиторной защиты. В соответствии с [3] она может быть связана с экранированием поверхности металла адсорбированным ингибитором («блокировочный» механизм) и/или связанным с адсорбцией ростом энергии активации коррозионного процесса («энергетический» или, как сейчас принято его называть, «активационный» механизм). Следуя за авторами [4], рассмотрим коррозию как гетерогенный химический процесс. Его скорость (K) описывается уравнением:

$$K = b \cdot S \cdot \exp(-W_{\text{акт}} / RT), \quad (1)$$

где b – коэффициент, зависящий от концентрации коррозионных агентов в системе, S – активная поверхность металла, $W_{\text{акт}}$ – эффективная энергия активации коррозии, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Очевидно, что торможение коррозии может происходить за счет:

- снижения b , т.е. концентрации коррозионных агентов в среде;
- снижения S , т.е. блокировки, по крайней мере, части поверхности (блокировочное действие);
- увеличения $W_{\text{акт}}$ на неблокированной поверхности (активационное действие).

Такой подход позволяет определить связь общего замедления коррозии и парциальных коэффициентов ее торможения по описанным выше механизмам.

Для металла в исходном состоянии (надстрочный индекс «ис») запишем:

$$K^{\text{ис}} = b^{\text{ис}} \cdot S^{\text{ис}} \cdot \exp(-W_{\text{акт}}^{\text{ис}} / RT). \quad (2)$$

Пусть металл подвергается обработке, тормозящей коррозию – ингибиторной или иной. Для обработанного металла (индекс «об») запишем:

$$K^{об} = b^{об} \cdot S^{об} \cdot \exp(-W_{акт}^{об} / RT). \quad (3)$$

Разделим (2) на (3) и получим:

$$\frac{K^{ис}}{K^{об}} = \frac{b^{ис} \cdot S^{ис}}{b^{об} \cdot S^{об}} \cdot \frac{\exp(-W_{акт}^{ис} / RT)}{\exp(-W_{акт}^{об} / RT)}. \quad (4)$$

Отметим, что $K^{ис}/K^{об}$ – не что иное, как общий коэффициент торможения коррозии, который принято обозначать буквой γ . При этом $b^{ис}/b^{об}$ – кратность снижения K за счет изменения концентрации в системе коррозивных веществ. Обозначим эту величину $\gamma_{конц}$. $S^{ис}/S^{об}$ – кратность снижения K за счет изменения площади активной поверхности металла, т.е. за счет блокировочного механизма, или $\gamma_{бл}$. Соотношение $\exp(-W_{акт}^{ис} / RT) / \exp(-W_{акт}^{об} / RT)$ – кратность снижения K из-за роста энергии активации коррозии или $\gamma_{акт}$.

Учитывая введенные обозначения получаем:

$$\gamma = \gamma_{конц} \cdot \gamma_{бл} \cdot \gamma_{акт}. \quad (5)$$

Уравнение (5) справедливо не только ингибиторов, но для любого вида обработки металла. При этом парциальные и общее γ могут отличаться от единицы, как в сторону больших, так и меньших значений.

Введение ингибитора в коррозивную среду или обработка им металла по определению [5] не влияет на содержание основных коррозивных продуктов и, следовательно, величину b . Таким образом, в случае ингибиторной защиты $\gamma_{конц} = 1$, а (5) приводится к виду:

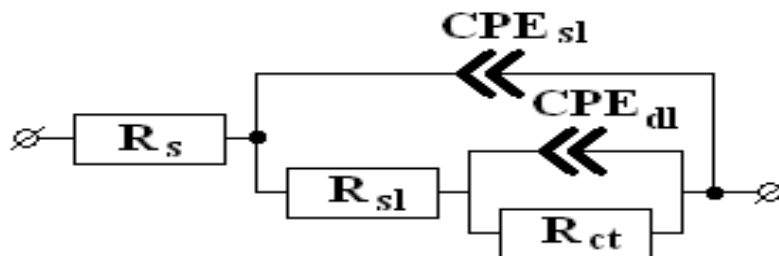
$$\gamma = \gamma_{бл} \cdot \gamma_{акт}. \quad (6)$$

Выше приведен упрощенный вывод (6). Более строгие выкладки, приводящие к тому же результату даны в [1, 3]. Здесь важен факт, что общий коэффициент торможения коррозии γ ингибитором определяется произведением парциальных коэффициентов торможения $\gamma_{бл}$ и $\gamma_{акт}$. При этом $\gamma_{акт}$, в свою очередь, может быть определено, как произведение коэффициентов торможения за счет различных факторов, влияющих на $W_{акт}$ [3].

Долгое время описанные выше положения теории оставались неостребованными. Это связано со сложностью экспериментального определения парциальных коэффициентов торможения $\gamma_{бл}$ и $\gamma_{акт}$. Механизмы действия ингибиторов оценивали не с позиций эффектов, описанных выше, а с точки зрения их влияния на анодный и катодный процессы коррозии, оцененного в ходе поляризационных измерений. Можно было лишь качественно диагностировать

наличие существенного вклада в защиту активационного механизма, если ингибитор смещал потенциал коррозии.

Ситуация изменилась несколько лет назад в связи с развитием методов электрохимического импеданса. Показано, что его спектры во многих случаях, связанных с ингибиторной обработкой металлов, описываются модифицированной схемой Мансфельда [6–8]:



здесь R_s – сопротивление объемного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки; R_{sl} – сопротивление оксидно-гидроксидного и адсорбционного поверхностных слоев; R_{ct} – сопротивление переноса заряда фарадеевской реакции, определяющей кинетику коррозионного процесса; CPE_{sl} – элемент постоянной фазы, характеризующий емкость поверхностных слоев, CPE_{dl} – элемент постоянной фазы, отражающий псевдоемкость фарадеевской реакции.

В [9] предложено характеризовать парциальные коэффициенты торможения коррозии ингибитором для систем, спектры электрохимического импеданса которых описываются приведенной выше эквивалентной схемой, выражениями:

$$\gamma_{\text{бл}} = R_{sl}^{\text{об}} / R_{sl}^{\text{ис}} \quad (7)$$

и

$$\gamma_{\text{акт}} = R_{ct}^{\text{об}} / R_{ct}^{\text{ис}} \quad (8)$$

В отношении $\gamma_{\text{бл}}$ такое приближение корректно и несет точную информацию о механизме процесса защиты, в первую очередь о Θ – степенях заполнения поверхности слоями, блокирующими ее. Действительно, при блокировке поверхности верно:

$$\Theta = 1 - 1 / \gamma_{\text{бл}} \quad (9)$$

При этом блокировать поверхность могут адсорбционные (моно- или полимолекулярные) и/или оксидно-гидроксидные слои, формирующиеся при ингибиторной обработке. Поэтому отождествлять Θ со степенью заполнения поверхности ингибитором в общем случае нельзя.

Сложнее обстоят дела с активационным механизмом торможения коррозии. Величина $\gamma_{\text{акт}}$ учитывает изменение сопротивления переноса заряда фарадеевской реакции на всей поверхности. Таким образом, в нее уже входит изменение номиналов $R_{\text{ст}}$ эквивалентной схемы, обусловленное блокировкой части поверхности ингибитором. Следовательно, сравнение величин $\gamma_{\text{бл}}$ и $\gamma_{\text{акт}}$, вопреки выводам [9], не позволяет сделать однозначный вывод о доминировании блокировочного или активационного механизма ингибирования.

Для того чтобы точнее оценить торможение процесса коррозии по активационному механизму авторы [4] ввели новую характеристику: $\gamma_{\text{акт}}^*$ – истинный коэффициент торможения коррозии по активационному механизму, учитывающий сокращение активной поверхности при ее блокировке ингибитором. Его можно рассчитать, сравнив удельные сопротивления, относящиеся к поверхности, где протекает фарадеевский процесс:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = R_{\text{ст}}^{\text{об}*} / R_{\text{ст}}^{\text{ис}}, \quad (10)$$

где $R_{\text{ст}}^{\text{об}*}$ – сопротивление переноса заряда на обработанном образце с учетом его активной поверхности $(1-\Theta)$, то есть:

$$R_{\text{ст}}^{\text{об}*} = (1-\Theta)R_{\text{ст}}^{\text{об}}. \quad (11)$$

Величина $R_{\text{ст}}^{\text{ис}}$ относится к полной геометрической поверхности (нет блокировки), т.е. для нее корректировка не требуется.

Подставляя $R_{\text{ст}}^{\text{об}*}$ в уравнение (10), авторы [4] получили:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = (1-\Theta) \cdot R_{\text{ст}}^{\text{об}} / R_{\text{ст}}^{\text{ис}} = (1-\Theta) \cdot \gamma_{\text{акт}}. \quad (12)$$

Комбинация уравнения (9) и (12), дает:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = \gamma_{\text{акт}} / \gamma_{\text{бл}}. \quad (13)$$

Величина $\gamma_{\text{акт}}^*$ характеризует торможение коррозии на неблокированной в результате обработки металла поверхности. В связи с этим сопоставление $\gamma_{\text{бл}}$ и $\gamma_{\text{акт}}^*$ позволяет сделать вывод о механизме торможения коррозии, более корректный, чем при сравнении величин $\gamma_{\text{бл}}$ и рассчитанным по уравнению (8) $\gamma_{\text{акт}}$.

Если $\gamma_{\text{бл}} > \gamma_{\text{акт}}^*$, то коррозия тормозится преимущественно по блокировочному механизму, если $\gamma_{\text{бл}} < \gamma_{\text{акт}}^*$ – по активационному. Соизмеримые величины $\gamma_{\text{бл}}$ и $\gamma_{\text{акт}}^*$ свидетельствуют о смешанном механизме защиты.

При этом расчет общего коэффициента торможения коррозии следует проводить по уточненной формуле:

$$\gamma = \gamma_{\text{бл}} \cdot \gamma_{\text{акт}}^* = \gamma_{\text{бл}} \cdot \gamma_{\text{акт}} / \gamma_{\text{бл}} = \gamma_{\text{акт}}. \quad (14)$$

Очевидно, что при подстановке в (14) уравнения (8) получается:

$$\gamma = R_{\text{ct}}^{\text{об}} / R_{\text{ct}}^{\text{ис}}. \quad (15)$$

Другими словами, суммарный защитный коэффициент ингибитора определяется отношением сопротивлений фарадеевского процесса обработанного и исходного образцов одинаковой площади, непосредственно рассчитанных из эквивалентной схемы Мансфельда.

Сказанное выше меняет отношение и к расчету степени защиты металла Z за счет его ингибиторной обработки:

$$Z = 1 - 1/\gamma = 1 - 1/\gamma_{\text{акт}} = (R_{\text{ct}}^{\text{об}} - R_{\text{ct}}^{\text{ис}}) / R_{\text{ct}}^{\text{об}}. \quad (16)$$

Отметим, что необходимым и достаточным условием корректности описанного выше метода определения механизмов ингибирования коррозии является возможность адекватного описания спектров электрохимического импеданса модифицированной схемой Мансфельда.

Таким образом, подобно тому, как разработка поляризационных методов позволила оценивать парциальные коэффициенты торможения коррозии за счет влияния кинетику анодного и катодного процессов коррозии, развитие спектроскопии электрохимического импеданса в ряде случаев позволяет оценивать коэффициенты защиты металла по активационному и блокировочному механизмам.

Взаимное влияние компонент смесевых ингибиторов. Диагностические критерии

Существует два основных подхода к разработке эффективных ингибиторов коррозии. Первый связан поиском новых индивидуальных соединений. В его основе может лежать эмпирический перебор (скрининг) потенциальных ингибиторов или выбор эффективных соединений, основанный на использовании полуколичественных зависимостей «структура–свойства» [10–17].

С практической точки зрения этот подход сейчас ограничен. Большинство производимых промышленно и относительно дешевых соединений давно опробованы, как ингибиторы. Синтез же новых соединений, как правило, затратен, организационно и аппаратно сложен.

Второй подход основан на использовании смесей соединений. Это могут природные вещества или искусственно созданные композиции.

Использование природных смесей лежит в основе так называемых «зеленых» ингибиторов [18–21]. Им посвящено большое количество публикаций исследователей из стран с развитой аграрной, но слабо развитой химической промышленностью. Как правило «зеленые» ингибиторы уступают по эффективности лучшим искусственно созданным смесевым препаратам на основе промышленно производимых соединений.

Некоторое время оба описанных выше подхода развивались параллельно. Сейчас смесевые ингибиторы доминируют. Важно, что их промышленное производство

подразумевает использование простого технологического оборудования: емкостей с перемешивающими устройствами и, не всегда, подогревом.

Компоненты современных смесевых ингибиторов коррозии дополняют и, в идеальном случае, усиливают защитное действие друг друга. Усиление защитного действия составляющих смесевых ингибиторов принято называть «синергизмом». Значительное количество исследовательских работ содержат этот термин уже в заглавии [22–27]. Тем не менее его корректное использование требует четкого определения критериев аддитивности, усиления и ослабления (антагонизма) защитного действия компонент смесей.

Судя по всему, первой работой, рассматривающей диагностические критерии взаимодействия компонент смесевых ингибиторов, является [28]. В ней для бинарных смесей ингибиторов 1 и 2, не взаимодействующих друг с другом, предложено выражение:

$$Z_{\text{см}} = Z_1 + Z_2 - Z_1 Z_2, \quad (17)$$

где Z – степень защиты металла, а подстрочные индексы «см», «1» и «2» относятся к смеси и ее компонентам. Неравенства:

$$Z_{\text{см}} > Z_1 + Z_2 - Z_1 Z_2 \quad (18)$$

и

$$Z_{\text{см}} < Z_1 + Z_2 - Z_1 Z_2 \quad (19)$$

по заключению Арамаки и Хакермана свидетельствуют о синергизме и антагонизме компонент соответственно. Отметим, что вывод критериального выражения взаимного влияния ингибиторов в работе [28] отсутствует.

При оценке взаимного влияния ингибиторов, эффективность которых характеризуется коэффициентами торможения коррозии γ , в работе [29] предложено использовать выражение:

$$\gamma_{\text{см}} = \gamma_1 \cdot \gamma_2. \quad (20)$$

Оно просто выводится алгебраически. Здесь и далее мы будем использовать введенную выше индексацию: «см», «1» и «2». Кроме того, введем индекс «0», относящийся к опытам, проведенным в отсутствии ингибиторов.

В [29] Экилик и Чиков рассматривали систему, где ингибиторы 1 и 2 по отдельности тормозят коррозию в γ_1 и γ_2 раз соответственно. Если скорость общей коррозии в изучаемой среде без ингибиторов составляет K_0 , то введение в нее ингибитора 1 приведет к торможению коррозии до величины:

$$K_1 = K_0 / \gamma_1. \quad (21)$$

Введение ингибитора 2, при отсутствии взаимного влияния 1 и 2 вызовет торможение коррозии до величины:

$$K_{\text{см}} = K_1 / \gamma_2, \quad (22)$$

т.е., еще в γ_2 раз. Тогда:

$$K_{\text{см}} = \frac{K_0}{\gamma_1 \cdot \gamma_2}. \quad (23)$$

Из этого уравнения следует:

$$K_0 / K_{\text{см}} = \gamma_1 \cdot \gamma_2. \quad (24)$$

Учитывая, что

$$K_0 / K_{\text{см}} = \gamma_{\text{см}}. \quad (25)$$

правомерно (20). При этом неравенства

$$\gamma_{\text{см}} > \gamma_1 \cdot \gamma_2 \quad (26)$$

и

$$\gamma_{\text{см}} < \gamma_1 \cdot \gamma_2 \quad (27)$$

отражают синергизм и антагонизм ингибиторов 1 и 2 соответственно.

Выражение (20) легко преобразуется к форме, предложенной в [28]. Учитывая взаимосвязь γ и Z :

$$\gamma_1 = \frac{1}{1 - Z_1}, \quad (28)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{1 - Z_2}, \quad (29)$$

$$\gamma_{\text{см}} = \frac{1}{1 - Z_{\text{см}}}, \quad (30)$$

и подставив (28)–(30) в (20), получим критериальное выражение, предложенное Арамаки и Хакерманом.

Не всегда удобно оценивать эффективность ингибиторов величинами Z или γ . Часто, например, в случае ингибиторов атмосферной коррозии, для этого используют время до появления на металле первых визуально заметных коррозионных поражений, т.е. время полной защиты (τ). При этом аддитивность защитного действия компонент бинарного ингибитора определяется выражением:

$$\tau_{\text{см}} = \tau_1 \cdot \tau_2 / \tau_0. \quad (31)$$

Вывод (31) приведен в [30–31]. Пусть, пишут авторы, первые коррозионные поражения на металле становятся визуально заметны при переходе в окидно-гидроксидную форму металла массы M с площади s . Тогда скорость коррозионного процесса, определяющего появление первого коррозионного поражения на металле в отсутствие ингибиторов, можно выразить, как:

$$K_0 = \frac{M}{s \cdot \tau_0}. \quad (32)$$

Для ингибиторов 1, 2 и их смеси правомерно:

$$K_1 = \frac{M}{s \cdot \tau_1}, \quad (33)$$

$$K_2 = \frac{M}{s \cdot \tau_2}, \quad (34)$$

$$K_{\text{см}} = \frac{M}{s \cdot \tau_{\text{см}}}. \quad (35)$$

Тогда:

$$\gamma_1 = K_0 / K_1 = \left[\frac{M}{s\tau_0} \right] / \left[\frac{M}{s\tau_1} \right] = \tau_1 / \tau_0, \quad (36)$$

$$\gamma_2 = K_0 / K_2 = \left[\frac{M}{s\tau_0} \right] / \left[\frac{M}{s\tau_2} \right] = \tau_2 / \tau_0, \quad (37)$$

$$\gamma_{\text{см}} = K_0 / K_{\text{см}} = \left[\frac{M}{s\tau_0} \right] / \left[\frac{M}{s\tau_{\text{см}}} \right] = \tau_{\text{см}} / \tau_0. \quad (38)$$

При этом (20) преобразуется к виду:

$$\tau_{\text{см}} / \tau_0 = \frac{\tau_1}{\tau_0} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_0} = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0^2} \quad (39)$$

или, в итоге, к выражению (31).

Если

$$\tau_{\text{см}} > \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0}, \quad (40)$$

то речь идет о синергизме, т.е. способности ингибиторов 1 и 2 усиливать защитное действие друг друга. Напротив,

$$\tau_{\text{см}} < \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0} \quad (41)$$

свидетельствует об антагонизме и взаимном ослаблении защитного действия.

В некоторых случаях для количественной оценки взаимного влияния компонент смесей удобно использовать коэффициент α :

$$\alpha = \gamma_{\text{см, изм}} / \gamma_{\text{см, расч}}, \quad (42)$$

или при оценке эффективности ингибиторов через τ :

$$\alpha = \tau_{\text{см, изм}} / \tau_{\text{см, расч}}, \quad (43)$$

где подстрочный индекс «изм» относится к экспериментально измеренным значениям, а «расч» – к величинам, рассчитанным по формулам (20) или (31). $\alpha > 1$ говорит о синергизме, а $\alpha < 1$ об антагонизме защитного действия. Чем сильнее отклонения α от 1, тем более выражено взаимное влияние компонентов.

Отдельный интерес представляет анализ критериальных уравнений типа (20) и (31). В отсутствие каких-либо взаимодействий, защитные свойства смеси ингибиторов всегда превосходят защитные свойства отдельных компонентов.

Смешаем два ингибитора, т.е. соединения, каждое из которых тормозит коррозию ($\gamma_1 > 1$ и $\gamma_2 > 1$). Тогда $\gamma_{\text{см}} = \gamma_1 \cdot \gamma_2 > \gamma_1$. Аналогично, $\gamma_{\text{см}} > \gamma_2$. Для объемных электролитов вывод довольно очевиден и не имеет особого практического смысла. Ситуация обстоит приблизительно так. Смешиваем n граммов ингибитора 1 и m граммов ингибитора 2. $n+m$ граммов смеси будут в отсутствие взаимодействий 1 и 2 лучше защищать металл, чем n граммов 1 и m граммов 2. При смешении возрастает содержание ингибитора в системе, что ведет к увеличению его защитного действия. Иначе обстоит дело с так называемыми камерными ингибиторами [31–33].

Их использование – разновидность парофазной ингибиторной защиты от атмосферной коррозии. Она заключается в воздействии на металлы паров малолетучих в обычных условиях ингибиторов в герметичных объемах (камерах) при повышенных температурах. При оптимальном подборе ингибитора и условий (температуре и продолжительности) обработки на металлах из газовой фазы формируются наноразмерные адсорбционные слои, способные после извлечения изделий из камеры длительное время предотвращать их атмосферную коррозию. Существенно, что толщина, а также строение адсорбционных слоев камерных ингибиторов, и, как следствие, их антикоррозионное последствие определяются составом газовой фазы в камере. Он не зависит для смесей ингибиторов, не взаимодействующих друг с другом, ни от соотношения компонентов, ни от их общего содержания в камере. Таким образом, при камерной защите металлов смешение не взаимодействующих друг с другом ингибиторов 1 и 2 всегда сопровождается ростом

эффективности защиты относительно компонент. Алгебраически это выглядит следующим образом:

$$\tau_{\text{см}} = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0} > \tau_1, \quad (44)$$

поскольку $\tau_2/\tau_0 > 1$. Аналогично:

$$\tau_{\text{см}} = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0} > \tau_2, \quad (45)$$

так как $\tau_1/\tau_0 > 1$.

Таким образом, в случае камерных ингибиторов для создания смесей с защитными свойствами, превышающими защитные свойства компонентов, синергетические взаимодействия компонент желательны, но не обязательны. Более того, выигрыш эффективности иногда можно получить, смешивая соединения, характеризующиеся $\alpha < 1$.

Все приведенные выше формулы касаются бинарных смесей. Это простейшая и максимально удобная для анализа модель. Однако несложные алгебраические преобразования [34] позволяют вывести соответствующие критериальные зависимости и распространить подход на смеси трех и более компонентов.

Выводы

1. К «формальной теории» следует отнести общие закономерности и механизмы ингибирования коррозии, корректные независимо от природы используемых соединений, условий и сред их действия.
2. С точки зрения формальной теории ингибирование коррозии может происходить за счет экранирования поверхности металла и роста энергии активации коррозионного процесса. При этом общий коэффициент торможения коррозии определяется произведением парциальных коэффициентов торможения по блокировочному и активационному механизмам.
3. Для систем, спектры электрохимического импеданса которых описываются эквивалентной схемой Мансфелда, возможна количественная оценка парциальных коэффициентов торможения коррозии по блокировочному и активационному механизмам и определение доминирующего механизма.
4. Существует два основных подхода к разработке эффективных ингибиторов коррозии. Первый связан поиском новых индивидуальных соединений. Вторым, более распространенным – основан на использовании смесей соединений.
5. Анализируются формулы, для оценки взаимного влияния компонент бинарных смесей ингибиторов (аддитивность, синергизм, антагонизм) по данным о степенях или коэффициентах защиты металла, а также временах предотвращения коррозии, определенным для смесей и ее составляющих.

6. В случае камерных ингибиторов для создания смесей с защитными свойствами, превышающими защитные свойства компонентов, синергетические взаимодействия компонент желательны, но не обязательны. Смешение не взаимодействующих друг с другом камерных ингибиторов в широком диапазоне условий сопровождается ростом эффективности защиты относительно компонент.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Л.И. Антропов, Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии, *Защита металлов*, 1977, **13**, no. 4, 387–399.
2. И.Л. Розенфельд, *Ингибиторы коррозии*, М.: Химия, 1977, 352 с.
3. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев: Техніка, 1981, 183 с.
4. A.Yu. Luchkin, V.E. Kasatkin, N.N. Andreev, S.S. Veselyi, O.A. Goncharova and Yu.I. Kuznetsov, Analysis of the properties and mechanisms of action of chamber corrosion inhibitors based on electrochemical impedance spectra, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 1891–1907. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-1)
5. ISO 8044-1989, Corrosion of metals and alloys – Vocabulary.
6. F. Mansfeld, M.W. Kendig and S. Tsai, Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies, *Corrosion*, 1982, **38**, no. 11, 570–580.
7. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, no. 3, 187–202.
8. T.M. Nahir, Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications, Eds. E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
9. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Veselyi, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Mutual effects of components of protective films applied on steel in octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole vapors, *Materials*, 2021, **14**, no. 23, 7181. doi: [10.3390/ma14237181](https://doi.org/10.3390/ma14237181)
10. В.П. Григорьев и В.В. Экилик, *Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии*, Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1978, 184 с.
11. В.В. Экилик и В.П. Григорьев, *Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии*, Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1984, 194 с.
12. Yu.I. Kuznetsov, *Organic inhibitors of corrosion of metals*, N.Y.: Plenum Press, 1996, 283 p.
13. S. Hadisaputra, A.D. Irham, A.A. Purwoko and S. Hamdiani, QSPR models for pyrimidine-based corrosion inhibitors in acid medium, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 3, 1458–1481. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-3-6)

14. B. El Ibrahimi, A. Jmiai, K. El Mouaden, R. Oukhrib, A. Soumoue, S. El Issami and L. Bazzi, Theoretical evaluation of some α -amino acids for corrosion inhibition of copper in acidic medium: DFT calculations, Monte Carlo simulations and QSPR studies, *J. King Saud Univ. Sci.*, 2020, **32**, no. 1, 163–171. doi: [10.1016/j.jksus.2018.04.004](https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.04.004)
15. A. Sadeghi, M. Shariatmadar, S. Amoozadeh, A.M. Nahavandi and M. Mahdavian, Unlocking the potential of FTIR for corrosion inhibition prediction exploiting principal component analysis: Machine learning for QSPR modeling, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2025, **169**, 105998. doi: [10.1016/j.jtice.2025.105998](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.105998)
16. E.E. Ebenso, C. Verma, L.O. Olasunkanmi, E.D. Akpan, D.K. Verma, H. Lgaz, L. Guo, S. Kaya and M.A. Quraishi, Molecular modelling of compounds used for corrosion inhibition studies: a review, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, no. 36, 19987–20027. doi: [10.1039/d1cp00244a](https://doi.org/10.1039/d1cp00244a)
17. R.L. Camacho-Mendoza, L. Feria, L.Á. Zárate-Hernández, J.G. Alvarado-Rodríguez and J. Cruz-Borbolla, New QSPR model for prediction of corrosion inhibition using conceptual density functional theory, *J. Mol. Model.*, 2022, **28**, no. 8, 238. doi: [10.1007/s00894-022-05240-6](https://doi.org/10.1007/s00894-022-05240-6)
18. A.K. Badawi and I.S. Fahim, A critical review on green corrosion inhibitors based on plant extracts: Advances and potential presence in the market, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1385–1406. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-2)
19. M.W. Faraj and A. Alamiery, Palm oil as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 465–477. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-1)
20. M. Sheydaei, The use of plant extracts as green corrosion inhibitors: A review, *Surfaces*, 2024, **7**, no. 2, 380–403. doi: [10.3390/surfaces7020024](https://doi.org/10.3390/surfaces7020024)
21. L.T. Popoola, Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review, *Corros. Rev.*, 2019, **37**, no. 2, 71–102. doi: [10.1515/correv-2018-0058](https://doi.org/10.1515/correv-2018-0058)
22. M. Hosseini, S.F.L. Mertens and M.R. Arshadi, Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, no. 7, 1473–1489. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00246-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00246-9)
23. B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li and Y. Lin, Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water, *Corros. Sci.*, 2015, **94**, 6–20. doi: [10.1016/j.corosci.2014.11.035](https://doi.org/10.1016/j.corosci.2014.11.035)
24. Q.H. Zhang, Y.Y. Li, Y. Lei, X. Wang, H.F. Liu, and G.A. Zhang, Comparison of the synergistic inhibition mechanism of two eco-friendly amino acids combined corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil and gas production, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **583**, 152559. doi: [10.1016/j.apsusc.2022.152559](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152559)
25. N. Zavaleta-Gutierrez, N. Ñique-Gutierrez and E. Polo-Briceño, Effect of temperature, concentration, and synergism on the inhibition behavior of *Opuntia ficus-indica* mucilage for P11 steel corrosion in 1 M HCl solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 1610–1644. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-12)

-
26. C. Mahmoud, E.M. Bouissoui, F. Bouhlal, N. Labjar, I. Merimi, S. Kaya, B. El Ibrahimi, M. Chellouli, A. Dahrouch and S. El Hajjaji, Synergistic effects of aminotris(methylene phosphonic acid) and Zn^{2+} on the carbon steel corrosion in acid media: An experimental and theoretical approach, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1245–1281. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-24)
 27. S. GK, J.M. Jacob, R. P and A.R. J.R, Synergistic effect of salts on the corrosion inhibitive action of plant extract: a review, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2021, **35**, no. 2, 133–163. doi: [10.1080/01694243.2020.1797336](https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1797336)
 28. K. Aramaki and N. Hackerman, Inhibition mechanism of medium-sized polymethyleneimine, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, no. 5, 568–574.
 29. V.V. Ekilik and O.V. Chikov, Diagnostic criteria of the mutual effect of inhibitors of acid corrosion of metals, *Prot. Met.*, 1991, **27**, no. 1, 59–68.
 30. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova and N.N. Andreev, Mixed inhibitors: mutual influence of components, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2022, **58**, no. 7, 1249–1254. doi: [10.1134/S2070205122070085](https://doi.org/10.1134/S2070205122070085)
 31. O.A. Betretdinova, A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, and S.S. Vesely, Criteria of additivity in the protective effect of components of mixed corrosion inhibitors in chamber protection of zinc and steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 771–779. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-24)
 32. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 2, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
 33. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 657–672. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12)
 34. A. Kokalj, Considering the concept of synergism in corrosion inhibition, *Corros. Sci.*, 2023, **212**, 110922. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110922](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110922)

Blocking and activation effects in corrosion inhibition. Mutual effect of components of mixed inhibitors. Review

A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev* and O.A. Goncharova

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

**E-mail: n.andreev@mail.ru*

Abstract

The current state of the “formal theory” of corrosion inhibition is considered. It is shown that inhibitor protection can be achieved by shielding the metal surface and increasing the activation energy of the corrosion process. The overall corrosion inhibition coefficient is determined by the product of the partial coefficients of corrosion inhibition by the blocking and activation mechanisms. It is demonstrated that the quantitative estimation of the partial inhibition coefficients for both mechanisms is possible for systems whose electrochemical impedance spectra are described by the Mansfeld equivalent circuit. The formulas are analyzed to evaluate the mutual interaction of the components of binary inhibitor mixtures (additivity, synergism, antagonism) using data on the degrees or coefficients of metal protection for the mixtures and their components, as well as corrosion protection times. Mixing chamber inhibitors that do not interact with each other is accompanied by an increase in protection efficiency compared to the individual components.

Keywords: *corrosion inhibition, formal theory, blocking and activation mechanisms, mutual effect of components of mixed inhibitors, additivity, synergism, antagonism.*