

УДК 620.193.2

Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.1. Летучие ингибиторы коррозии

Ю.И. Кузнецов* и Н.Н. Андреев

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д. 31/4, 119071, Москва, Россия*

**E-mail: yukuzn@gmail.com*

Аннотация

Защита металлов в нейтральных средах с pH 5÷9 (во влажных атмосферах и различных водных растворах) может быть достигнута формированием на их поверхностях тонких покрытий (до нескольких десятков нм), обусловленных адсорбцией и более сложным химическим взаимодействием органических ингибиторов коррозии с защищаемым металлом. В настоящем кратком обзоре обсуждаются особенности формирования и защиты металлов в парогазовой фазе, т.е. летучими ингибиторами коррозии (ЛИК) преимущественно на железе и углеродистых сталях, меди и цинке. Показана важная роль хемосорбции ЛИК и как следствие возможность относительно её длительного защитного последствия в жестких условиях высокой влажности воздуха и периодической конденсации влаги на поверхности металлов. Продемонстрирован способ повышения эффективности защиты металлов за счет совместного применения ЛИК и летучих силанов, в том числе их послойной адсорбцией на защищаемом металле (метод “*layer by layer*”). Способность силанов к химическим превращениям при взаимодействии с водяным паром оказалась полезной для целенаправленного создания на поверхности металла из парогазовой фазы защитных наноразмерных покрытий на металлах, обладающих замедленной десорбцией ЛИК, т.е. относительно длительным защитным последствием.

Ключевые слова: *атмосферная коррозия, защита от коррозии, летучие ингибиторы коррозии, адсорбция.*

Поступила в редакцию 10.05 .2023 г.; После доработки 10.05.2023 г.; Принята к публикации 10.05.2023 г.

Введение

Защита металлов и сплавов от атмосферной коррозии является очень важной проблемой. Неслучайно такую коррозию считают наиболее распространенным видом разрушения металлических материалов. Экономические потери от нее наибольшие среди всех видов коррозии [1]. Еще Г.В. Акимов, уделявший в своей монографии [2] большое внимание атмосферной коррозии и необходимости её

предотвращения или, по крайней мере, существенного замедления, выделил её отличия от других видов коррозии. Среди них важным фактором является электрохимическая природа процесса, протекающего под пленками влаги, толщина которых может изменяться от нескольких молекулярных слоев до десятков и сотен микрометров. Этот факт послужил основой для классификации атмосферной коррозии на сухую, влажную и мокрую [3] для каждой из которых характерен свой механизм [4, 5].

Другой особенностью атмосферной коррозии является высокая чувствительность к химсоставу пленки электролита, который во многом определяется составом атмосферы и климатической зоной. В связи с этим при изучении атмосферной коррозии необходимо учитывать оба эти фактора. Г.В. Акимов хорошо это понимал и сумел организовать коррозионные станции нашего Института в нелегкое послевоенное время (1948–1952) в различных климатических зонах страны. На них проводились и проводятся в настоящее время исследования, играющие важную роль в раскрытии механизма атмосферной коррозии и оценке эффективности различных средств защиты от неё металлов и сплавов. Результаты этих исследований, касающихся атмосферной коррозии и проводившихся в нашем Институте, представлены в монографиях Н.Д. Томашова [2], И.Л. Розенфельда [3], Г.К. Беруштитис и Г.Б. Шварц [4], Ю.Н. Михайловского [5], Ву Динь Вуя [6] и упомянутой выше книге [1].

Растворяясь в тонкой пленке воды многие газы, придают ей агрессивность по отношению к металлу. Самым коррозионным из загрязнителей воздуха является диоксид серы, который оказывает разрушительное действие не только на металлы, но и многие строительные материалы (бетон, мрамор и т.п.).

Естественным источником эмиссии SO_2 согласно [7] служат вулканы (9% выделяемого в атмосферу газа). Большая часть антропогенного SO_2 (79%) связана со сгоранием ископаемого топлива. Опасным загрязнением атмосферы является также H_2S . Некоторые другие коррозионные газы и характерные для них интервалы концентраций в открытой и закрытых атмосферах приведены в Таблице 1 [1]. В закрытой атмосфере, как и следовало ожидать, содержание загрязняющих газов обычно меньше, чем в открытой.

Однако подробное рассмотрение вредных примесей не входит в планы нашего обзора. Этот вопрос, как и многие другие особенности атмосферной коррозии металлов и сплавов, широко обсуждаются в отечественной [1, 4–6] и зарубежной [7–12] литературе. Здесь нас интересует защита металлов от атмосферной коррозии и методы её реализации, ведь по данным [13, 14] потери от коррозии можно сократить на 25% при использовании научно обоснованных методов защиты материалов от агрессивного воздействия климатических факторов.

Поскольку коррозия протекает при непосредственном участии трех компонентов атмосферы: воды, кислорода (окислителя) и ионизированных частиц с высоким

химическим сродством к металлу (анионов), то ограничение транспорта к поверхности металла любого из них должно замедлять коррозию. Неслучайно большая группа методов защиты основана на создании барьера проникновению коррозивных реагентов к защищаемой поверхности. К ней относятся: лакокрасочные и конверсионные покрытия, герметики, восковые и воскоподобные составы, масла и смазки, а также упаковочные материалы. Однако абсолютная изоляция поверхности от коррозивной среды не достигается даже для относительно толстых (до 125 мкм) покрытий. В связи с этим лучший результат достигается многослойными покрытиями, в которых поры и дефекты одного слоя перекрываются последующими слоями [15].

Таблица 1. Интервалы концентраций газов в открытых и закрытых атмосферах, ppb или мм³/м³ [8–10].

Газ	Открытая атмосфера	Закрытая атмосфера
O ₃	4–42	3–30
SO ₂	1–65	0,3–14
H ₂ S	0,7–24	0,3–14
NO ₂	9–78	0,1–0,7
HNO ₃	0,1–10	1–29
NH ₃	7–16	13–259
HCl	0,18–3	0,05–0,18
HCHO	4–15	10
HCOOH	4–20	20
H ₂ O ₂	10–30	5

К группе термодинамических методов борьбы с атмосферной коррозией относится: осушение среды, создание инертных атмосфер, применение поглотителей кислорода или металлического покрытия, термодинамически более стойкого, чем защищаемый металл, но при условии его небольшой пористости [15].

Третья группа методов основана на использовании ингибиторов коррозии. Ими являются такие “химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде или на поверхности металла защищает его от коррозии без существенного изменения состава среды” [16].

Ингибиторы коррозии металлов и сплавов могут быть различны по своей химической природе, применимости в средах (кислотных, нейтральных или щелочных) и по отношению к разным металлам [17–19]. Однако механизм их защитного действия в подавляющем большинстве случаев может быть сведен к адсорбции и/или образованию труднорастворимых соединений с катионами защищаемого металла. В настоящей статье рассматриваются ингибиторы коррозии,

формирующие тонкие защитные слои из газопаровой фазы. Следовательно, они должны обладать достаточной летучестью, которая характеризуется давлением насыщенных паров (p^0) и зависит от химической структуры ингибитора, а также температуры среды. В настоящее время известны два типа таких ингибиторов: летучие и камерные. Начнем их рассмотрение с летучих ингибиторов коррозии (ЛИК), применяемых на практике уже около 100 лет.

Летучие ингибиторы коррозии металлов

ЛИК представляют собой вещества или их смеси, имеющие давление насыщенных паров $p^0 \geq 10^{-6}$ мм рт.ст. [1]. Они способны самопроизвольно испаряться, достигая поверхности металла в виде паров, адсорбироваться на ней и образовывать тонкие (наноразмерные) защитные пленки. Защита ими металла, как правило, увеличивается во времени и их можно в полной мере рассматривать как самособирающиеся защитные слои, обладающие заметным последствием. Следовательно, защита металлов может сохраняться даже после удаления ЛИК из окружающего пространства. Ценным преимуществом ЛИК является способность их паров проникать в труднодоступные отверстия, трещины, зазоры. Следует отметить и другие важные преимущества ЛИК перед другими видами ингибиторов коррозии металлов: их относительно малый расход, совместимость с другими методами антикоррозионной защиты, способность замедлять и даже подавлять уже начавшийся коррозионный процесс на металлах. Технология нанесения ЛИК также очень проста, а именно, их не нужно наносить на поверхность металла, а расконсервация даже крупногабаритных изделий заключается только в удалении носителя ЛИК, например пропитанного им силикагеля (линасиль) и барьерных материалов, которыми могут быть бумага, полимерная пленка и т.д. Высокая экономическая эффективность использования ЛИК и возможность выбора способов его применения обусловили широкое применение на практике этого средства защиты от атмосферной коррозии, особенно при сборке, транспортировке и хранении металлических изделий (временная защита) [20]. Однако области применения ЛИК намного шире, чем временная защита, о которой более подробно говорится в монографиях и обзорах [21–31].

Хотя использование NH_3 и летучих аминов для подавления коррозии внутренней поверхности паросиловых установок и труб известно с 1920-х годов, ЛИК получили широкое распространение с 1940-х годов, когда фирма Shell запатентовала в качестве этой функции нитриты аминов [1, 32]. Химическая структура ЛИК определяет не только их защитную способность, но и величину p^0 . От них зависит способность образовывать на поверхности металлов адсорбционные слои различной толщины. При борьбе с коррозией прецизионных металлических изделий, таких как подшипники, электро-, радио- и особенно электронная аппаратура, поскольку здесь весьма привлекательна способность ЛИК формировать адсорбционные

наноразмерные защитные слои.

В связи с тем, что многие сложные изделия состоят из различных металлов и сплавов, были разработаны так называемые универсальные ЛИК. Ими могут быть как отдельные химические соединения (м-нитробензоат гексаметиленimina, некоторые азолы, диалкиламинокетоны), так и смеси, защищающие как черные, так и цветные металлы.

Органические соединения, используемые в качестве ЛИК, должны быть, как указывалось выше, достаточно летучи. Однако высокое давление паров (выше 10^{-1} мм рт.ст.) за редким исключением не только не нужно, но даже может быть вредным [1, 21–31]. Оно создает необходимость соблюдения высоких требований к барьерному материалу для предотвращения риска загрязнения окружающей среды, возникновения пожаров и вредного воздействия на здоровье человека, а также изменения физико-химических свойств неметаллических материалов. В связи с этим, а также из-за повышенных экологических требований эффективные ЛИК класса аминов и гетероалкилированных аминов (например, β -аминокетоны), способные подавлять коррозию многих металлов и сплавов [22], в настоящее время на практике не используются. Другой класс, как правило, менее летучий, чем ЛИК аминного типа, – соли органических кислот. Они используются при парофазной защите металлов с середины XX века [1, 33]. Примечательно, что сами кислоты (например, бензойная, лауриловая) обычно неэффективны как ЛИК.

Одной из немногих слабых NH-кислот, используемых в качестве ЛИК, является бензотриазол (БТА, $p^0 \approx 10^{-5}$ мм рт.ст.), прекрасно защищающий Cu и ее сплавы. Первое упоминание БТА в качестве ЛИК также датируется серединой прошлого века [34]. БТА не слишком эффективен в защите Zn или Fe [1, 27, 35–37]. Однако, интересна возможность полного подавления его парами коррозии алюминиевого сплава Д16 во влажной атмосфере с периодической конденсацией влаги на испытуемых образцах [1]. БТА часто используют в составе смешанных ЛИК [38–45], особенно вместе с аминами, поскольку они повышают pH среды, что само по себе способствует улучшению защитных свойств БТА по отношению к углеродистым сталям [46, 47]. Среди производных БТА особого внимания заслуживает 5-Cl-БТА, так как он может быть более эффективным ингибитором коррозии, чем БТА, не только для Cu [27, 48–50], в том числе в кислом растворе, имитирующем кислотный дождь с pH 2,4 [51], но и для других металлов [27, 37, 52, 53]. Нам не удалось найти давление паров 5-Cl-БТА, но несомненно, что он менее летуч, чем БТА, и, по-видимому, лучше его использовать, как будет показано в следующем разделе, в качестве камерного ингибитора.

Важным свойством лучших ЛИК является их способность к необратимой адсорбции на защищаемых металлах и сплавах. Она обеспечивают антикоррозионное последствие ингибиторов, что особенно важно при нарушении герметичности упаковки или конденсации влаги внутри ее [54]. Показательны в этом

отношении результаты испытаний ЛИК в жестких условиях 100% относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги на образцах [1, 24]. Такого рода испытания ЛИК рекомендовались еще в [55], однако возможность полной парофазной защиты металлов ими в таких условиях долгое время ставилась под сомнение.

Эффективная защита металлов от коррозии в таких суровых условиях возможна только при использовании ЛИК, которые способны образовывать на металлах хемосорбционные нанослои. Их трудно десорбировать в воду, которая конденсируется на металлических поверхностях. За счет этого металлы могут длительно сохранять пассивное состояние. Эта возможность реализуется при хемосорбции ЛИК, так как она носит, по крайней мере, отчасти необратимый характер. Однако давно известно, что хемосорбция протекает с низкой скоростью, поэтому авторы [54] подчеркивали важность повышения температуры для ее ускорения в связи с сохранением металлопродукции. Они обратили внимание на то, что действие ЛИК в борьбе с атмосферной коррозией отличается от условий применения пленкообразующих ЛИК типа октадециламина $C_{18}H_{37}NH_2$ (ОДА) в теплоэнергетике [56, 57].

Молекулы ОДА, адсорбированные на стали при повышенных температурах, не только прочно связаны с поверхностью, но и плотно упакованы в пленку, что придает ей гидрофобные свойства. Однако более 60 лет назад И.Л. Розенфельд и др. [58] не обнаружили защитного действия ОДА при испытаниях в условиях, имитирующих конденсацию атмосферной влаги на поверхности малоуглеродистых сталей. Помимо идеи повышения температуры для формирования пассивирующей пленки на защищаемом металле из парогазовой фазы [54], следует отметить еще один способ создания препятствия десорбции ЛИК.

В нашей лаборатории был разработан эффективный ЛИК на основе азометина *N*-бензилбензилиденимин, а затем была предпринята попытка его модификации совместным применением с (3-аминопропил)-триэтоксисиланом (АПТС) [59]. АПТС является, хотя и малолетучим соединением с $p^0 = 1,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. при 25°C и содержит в своем составе аминогруппу, что придает ему основные свойства. Гидролиз его алкоксильных групп водяным паром превращает АПТС в силанол, молекулы которого, взаимодействуя друг с другом, образуют силоксановые связи. В результате конденсации они могут образовывать сетчатые полиорганосилоксановые структуры. Поскольку молекулы *N*-бензилбензилиденимина имеют двойную связь, он может встраиваться в эти структуры на поверхности металлов и, по крайней мере, снижать свою летучесть. В связи с этим способность силанов к химическим превращениям при взаимодействии с водяным паром показалась нам привлекательной для целенаправленного построения защитных наноразмерных покрытий на металлах из парогазовой фазы на поверхности.

Для измерения поляризации электроды из меди, цинка или стали Армко

помещали на 12 ч в эксикатор с парами анализируемого ЛИК. Затем их переносили в электрохимическую ячейку, заполненную боратным буферным раствором (рН 7,4), содержащим 5,0 ммоль/л NaCl. Измерив начальный потенциал электродов ($E_{ин}$), включали анодную поляризацию, не дожидаясь установления стационарного потенциала коррозии металла. На анодных поляризационных кривых (за счет защитного действия оксида и адсорбционной пленки ингибитора, образующейся на электроде в контакте с сухой атмосферой) области активного растворения не зафиксировано (Таблица 2) [2].

Таблица 2. Величины потенциалов металлических электродов при погружении в боратный буфер (рН 7,4), содержащий 5,0 ммоль/л NaCl ($E_{ин}$) и потенциалы питтинговой коррозии ($E_{пит}$), определенные по анодным поляризационным кривым.

Предварительная экспозиция (12 ч) электродов в парах:	сталь Армко		Cu		Zn	
	$E_{ин}$, В	$E_{пит}$, В	$E_{ин}$, В	$E_{пит}$, В	$E_{ин}$, В	$E_{пит}$, В
Без экспозиции	–0,06	0,22	0,10	0,16	–0,96	–0,56
АПТС	–0,06	0,25	0,10	0,25	–0,96	–0,20
N-бензилбензилиденимин	–0,06	0,32	0,10	0,28	–0,96	–0,20
АПТС + N-бензилбензилиденимин	–0,06	0,60	0,10	1,40	–0,96	–0,13

Воздействие паров исследуемых соединений не изменило $E_{ин}$ металлов, но увеличило $E_{пит}$. Разница между $E_{пит}$ и $E_{ин}$ в отсутствие адсорбционной пленки ОИК составила 0,28; 0,06 и 0,46 В для стали, Cu и Zn, соответственно. После контакта электрода с парами АПТС она увеличилось до 0,31, 0,15 и 0,76 В для стали, Cu и Zn, соответственно. В случае воздействия на металлы N-бензилбензилиденимина эта разница достигала 0,38 В для стали и 0,18 В для Cu, а для Zn, как и в случае с АПТС, составляла 0,76 В. Воздействие на электрод парами обоих исследуемых соединений значительно увеличило $E_{пит}$ всех металлов, что свидетельствует о большей эффективности защитных пленок, по сравнению с пленками, формирующимися в парах отдельных компонентов. Защитное действие адсорбционных слоев наиболее сильно на Cu, где указанная разница достигала 1,30 В. Характерно, что они не только препятствуют агрессивному действию хлоридов, но и замедляют выделение кислорода на электроде. Защита стали пленкой, образованной совместно парами АПТС и N-бензилбензилиденимина, также значительно возрастает, достигая 0,66 В. Хотя в меньшей степени, но на Zn совместное действие этих паров приводит к увеличению защитного эффекта по сравнению с таковым отдельных компонентов.

Таким образом, совместное воздействие на металлы паров АПТС и N-бензилбензилиденимина защищает их от агрессивного воздействия окружающей среды даже в водных растворах. При этом защита Cu и стали гораздо эффективнее, чем после обработки их поверхностей компонентами смеси. Причина роста

защитной способности адсорбционной пленки вполне может заключаться в гидролизе адсорбированного АПТС и его дальнейших превращениях. Существенный интерес представляли толщины адсорбционных слоев, поэтому авторы [59] следили за их формированием на протяжении 7 суток эллипсометрическим методом (Рисунок 1).

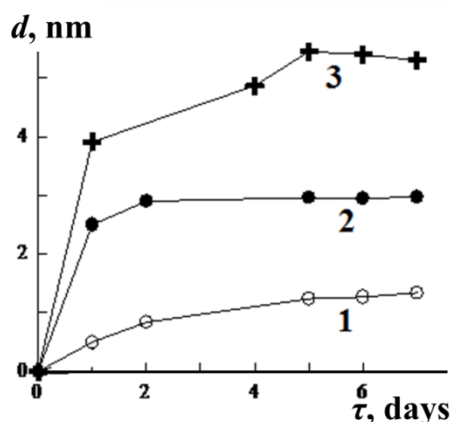


Рисунок 1. Кинетика роста пленок ЛИК на поверхности стали:

1 – *N*-бензилбензилиденимин, 2 – АПТС, 3 – *N*-бензилбензилиденимин с АПТС [59].

Толщина поверхностных слоев, образующихся в парах *N*-бензилбензилиденимина с АПТС, увеличивалась наиболее интенсивно, примерно через 5 сут. достигала 5,3 нм, после чего ее рост прекращался. Толщина пленки, образованной парами *N*-бензилбензилиденимина, достигала $\approx 1,0$ нм, но стабилизировалась за 2 сут. Через 7 сут. кювету вскрывали, остатки ЛИК удаляли и наблюдали за их десорбцией с поверхности металла в течение 5 сут. Оказалось, что АПТС практически не десорбировался в течение 5 сут., а в случае пленки, образовавшейся в парах обоих ЛИК, десорбция составила всего 0,9 нм, что не достигает и 20% от общей толщины слоя. Следовательно, совместное использование ЛИК с летучими силанами может продлить защитный эффект металлов. Более того, как показано в [54], расширяется круг металлов, которые могут быть защищены в жестких условиях ежедневной конденсации влаги на их поверхности. Дальнейшее развитие это направление получило в работе [60], авторы которой исследовали адсорбцию паров ЛИК и летучих силанов на поверхности стали Ст3, чугуна СЧ-18-20, меди М1, латуни Л63, цинка Ц0 и сплавов алюминия: Д16, АД31, АМг3, АМг6, В95 при обработке их в отдельными адсорбатами и последовательном воздействии их на металл (*layer by layer*). Исследования защитной способности наноразмерных слоев ЛИК и летучих силанов на поверхности металла проводились по ГОСТ 9.054-75 [61]. Перед испытаниями в тепловлагокамере образцы выдерживались сутки в парах ЛИК и силана, затем помещались в пакеты из полиэтиленовой пленки, которые запаивались и подвешивались внутри камеры. Образцы ежедневно осматривали и

фиксируют время до появления первых коррозионных повреждений на образцах.

Исследования адсорбции ЛИК и силанов проводили эллипсометрическим методом на низкоуглеродистой стали Ст3 и алюминиевом сплаве Д16 [60]. Учитывая, что повышенная влажность воздуха приводит к быстрому гидролизу АПТС и потере им летучести [62], его заменили силанами, которые гидролизуются медленнее. Такими соединениями являются летучие винилтриэтоксисилан и винилтриметоксисилан (ВТМС). Как и в [59], в качестве ЛИК использовали *N*-бензилбензилиденимин. На Рисунке 2 представлена кинетика изменения толщин пленок при адсорбции и десорбции ЛИК и ВТМС на сплаве Д16.

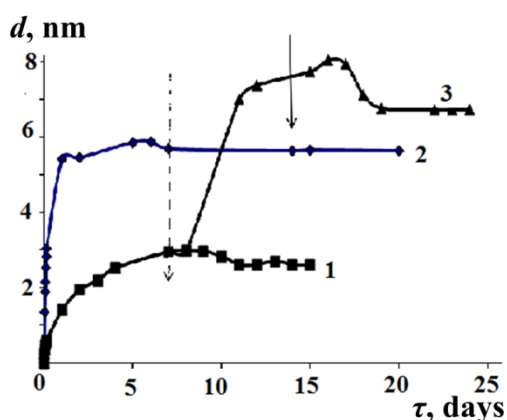


Рисунок 2. Кинетика изменения толщин пленок ЛИК и ВТМС на поверхности алюминиевого сплава Д16: 1 – ЛИК, 2 – ВТМС, 3 – ЛИК + ВТМС. Пунктирной стрелкой показан момент инициации десорбции индивидуальных веществ и момент введения в ячейку второго компонента; сплошной стрелкой отмечен момент начала десорбции в случае послойного нанесения ЛИК и ВТМС [60].

Результаты эллипсометрических исследований показали, что послойная адсорбция ЛИК и ВТМС позволяет получать на стали или алюминиевом сплаве более толстые поверхностные слои, чем сформированные при адсорбции любого из этих летучих соединений. Послойное нанесение таких пленок позволяет обеспечить более эффективную защиту металлов от коррозии, чем сами ЛИК. Это было подтверждено капельным методом и испытаниями в тепловлагокамере, а также в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на металлических образцах.

В настоящем обзоре обсуждаются коррозионные и электрохимические аспекты формирования и свойства тонких покрытий, формируемых ЛИК на различных металлах, дополненные эллипсометрическими измерениями и, в меньшей степени, иными физико-химическими методами исследования поверхности. Другие важные аспекты формирования тонких покрытий органическими соединениями не могут быть рассмотрены в рамках одного обзора. В связи с этим следует отметить обзор [63], посвященный модификации поверхностей оксидов металлов путем осаждения

карбоксилатов, фосфонатов, силанов и других монослоев органических соединений. В нашей статье основное внимание уделено получению устойчивых модификаций оксидных поверхностей, а именно ковалентному присоединению монослоев. В частности, представляет интерес газофазное осаждение высококачественных силановых монослоев, практически не загрязненных силоксаном и другими частицами. Заслуживают внимания и приведенные в обзоре примеры хемосорбции органических соединений на поверхности гидроксiliрованного оксида.

Заключение

Атмосферная коррозия – наиболее распространенный вид разрушения металлов. Эффективным и технологичным методом борьбы с ней является использование летучих ингибиторов, которые способны формировать на металлах из паровой фазы наноразмерные защитные слои. Их устойчивость и связанное с ней последствие адсорбционных пленок – важнейшая характеристика летучих ингибиторов. Наиболее стабильны поверхностные слои хемосорбированных ингибиторов. Способность к хемосорбции индивидуальных соединений зависит от их природы и температуры. Совместное использование летучих ингибиторов и силанов – перспективный способ создания на металлах устойчивых хемосорбционных пленок, тормозящих коррозию в поверхностной влаге и объемных электролитах. Способность силанов к химическим превращениям при взаимодействии с водяным паром полезна для направленного создания на металлах из парогазовой фазы тонких защитных покрытий, обладающих замедленной десорбцией.

Литература

1. А.А. Михайлов, Ю.А. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов, Изд-во Р.В. Першина, 2016, 555 с.
2. Г.В. Акимов, *Теория и методы исследования коррозии металлов*, Изд-во Академии наук СССР, 1945, 414 с.
3. Н.Д. Томашов, *Теория коррозии и защиты металлов*, М.: Изд-во АН СССР, 1959, 592 с.
4. И.Л. Розенфельд, *Атмосферная коррозия металлов*, М.: Изд-во АН СССР, 1960, 372 с.
5. Ю.Н. Михайловский, *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты*, М.: Металлургия, 1989, 102 с.
6. Ву Динь Вуй, *Атмосферная коррозия металлов в тропиках*, М.: Наука, 1994, 240 с.
7. C. Leygraf, *Atmospheric corrosion, Corros. Mech. Theory Pract.*, Inc. New York-Basel-Hong Kong, 1995, 421–455.
8. S.K. Chawla and J.H. Payer. Atmospheric corrosion: A comparison of indoor vs. outdoor, *Proceedings 11th Int. Corros. Congr*, 1990, 2–17.

-
9. T.E. Graedel, Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 1963. doi: [10.1149/1.2221162](https://doi.org/10.1149/1.2221162)
 10. C. Leygraf, I.O. Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, 2nd ed, New Haven, CT, USA, 2016, 152.
 11. C. Leygraf and T.E. Graedel, *Atmospheric corrosion*, John Wiley & Sons, 2000, 187.
 12. K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion. Theories and Methods*, John Willey & Sons, 1976, 194.
 13. Е.Н. Каблов, О.В. Старцев и И.М. Медведев, Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии, *Авиационные материалы и технологии*, 2015, 35, 76–87. doi: [10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87)
 14. G.H. Koch, M.P. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani and J.H. Payer, Corrosion cost and preventive strategies in the United States. – United States, Federal Highway Administration, 2002. – №. FHWA-RD-01-156, R315-01. URL: [dot 40697_DS1.pdf](https://www.fhwa.dot.gov/infrastructure/40697DS1.pdf)
 15. *Коррозия*. Справочник под ред. Л.Л. Шрайера, М.: Металлургия, 1981, 632 с.
 16. ISO 8044:1989 *Corrosion of metals and alloys - Vocabulary*
 17. И.Л. Розенфельд, *Ингибиторы коррозии*. М.: Издательство “Химия”, 1977, 352 с.
 18. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев: Издательство “Техніка”, 1981, 183 с.
 19. V.S. Sastri, *Corrosion inhibitors: principles and applications*, New York: Wiley, 1998, 231.
 20. ГОСТ 9.014-78. *ЕСЗКС Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования*. М.: Изд-во стандартов, 1991, 91 с.
 21. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Beltran, Technological Applications of Volatile Corrosion Inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, 36, 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
 22. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*. М.: Наука, 1985, 277 с.
 23. P.D. Donovan, *Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986, 228 p.
 24. Yu.I. Kuznetsov, *The Role of irreversible adsorption in the protective action of volatile corrosion inhibitors*, CORROSION-98, NACE, Houston, San Diego, 1998, Paper No. 242. Doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-4-1)
 25. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Physicochemical aspects of the action of volatile corrosion inhibitors. *Russ. Chem. Rev.* 2005, 74, 685–695. doi: [10.1070/RC2005v074n08ABEH001162](https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001162)
 26. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile corrosion inhibitors: a review, *Anti-Corros. Meth. Mater.* 2005, 52, 71–77. Doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
 27. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Progress in the fundamental of volatile inhibitors of atmospheric corrosion of metals, *Rev. Corros. Inhib. Sci. Technol.*, Vol. 3, *Pap. Corros.-2004 Symp.*, 2004, 1–18.

-
28. C. Fiaud, Theory and practice of vapour phase inhibitors, *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*, 1994, 1–12.
 29. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and MA. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: a review. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2018, 7, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
 30. S. Gangopadhyay and P.A. Mahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.* 2018, 15, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
 31. D.D.N. Singh and M.K. Banerjee, Vapour phase corrosion inhibitors—A review, *Anti-Corros. Methods Mater.* 1984, 31, 4–22. doi: [10.1108/eb010198](https://doi.org/10.1108/eb010198)
 32. Pat. 600328 GB, IPC C23F11/02. Corrosion inhibition and anti-corrosion packaging / Applicant: SHELL DEV, Publication date: 06.04.1948, Priority date: 05.10.1944
 33. Pat. 2629649 US, IPC C23F11/02. Vapor-phase corrosion inhibitor / Inventor: A. Wachter and N. Stillman, Applicant: SHELL DEV, Publication date: 24.02.1953, Priority date: 31.10. 1949.
 34. Pat. 954564 GB, IPC B65D81/26, C23F11/02, D21H21/36. Packaging materials for the protection of copper, copper-base alloys and other metals / Applicant: DAUBERT CHEMICAL CO. Publication date: 08.04.1964, Priority date: 20.02. 1961.
 35. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects by azoles as corrosion inhibitors, *Russ. Chem. Rev.* 2008, 77, 219–232. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)
 36. A.A. Khadom, Protection of Steel Corrosion Reaction by Benzotriazoles: A Historical Background, *J. Failure Anal. Prev.* 2015, 15, 794–802. doi: [10.1007/s11668-015-0043-4](https://doi.org/10.1007/s11668-015-0043-4)
 37. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2018, 7, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
 38. Pat. 59023884 JP, IPC C23F11/02, H05K3/28. Rust preventive resin composition. / Inventor: Urahama Kadoaki, Numamoto Tetsuo and Wada Tatsuo. Applicant: NITTO ELECTRIC IND CO. Publication date: 07.02.1984, Priority date: 30.07.1982.
 39. Pat. 2023753 RU, IPC C23F11/00. Volatile inhibitor of corrosion. / Inventor: A.I. Trufanova, S.A. Ivanova, Y.G. Sushkin, S.F. Khlebnikova, N.N. Voevodina, R.A. Ustinova, A.A. Vukolova, T.A. Lazareva, V.V. Galichev, S.I. Kravets, L.P. Borodina, T.V. Goryacheva, Y.A. Krylatov, S.S. Stailskij and L.F. Kovalev, Applicant: TUL'SKII GOSUDARSTVENNII TEKHNICHESKII UNIVERSITET. Publication date: 30.11.1994, Priority date: 28.05.1991.
 40. Pat. 62109987 JP, IPC C23F11/02. Volatile corrosion inhibitor. / Inventor: Totani Junzo, Sudo Hidekazu, Yamauchi Toshiyuki and Kanekawa Eisuke. Applicant: JOHOKU KAGAKU KOGYO KK. Publication date: 21.05.1987, Priority date: 18.11.1985.

-
41. Pat. 6085905 US, IPC C23F11/02. Water-soluble containers for water cooling towers and boilers. / Inventor: B. Miksic, M. Kharshan and A.J. Bly Applicant: CORTEC CORP. Publication date: 11.07.2000, Priority date: 22.09.1999.
 42. Pat. 2169209 RU, IPC C23F11/02. Volatile corrosion inhibitor. / Inventor: V.A. Alferov, S.F. Khlebnikova and V.V. Dolgov Applicant: OAO TJAZHPROMARMATURA. Publication date: 20.06.2001, Priority date: 27.04.2000.
 43. Pat. 20050022451 KR, IPC C09D5/08. Volatile corrosion inhibitor (VCI) powder with improved properties to produce good quality VCI product. / Inventor: Choi Hang Ho. Applicant: Choi Hang Ho. Publication date: 08.03.2005, Priority date: 30.08.2003.
 44. Pat. 20100101264 KR, IPC C23F11/08, D21H19/12, D21H21/38. Multi-metal volatile corrosion inhibitor. / Inventor: Kang Byung Cheol. Applicant: SAMBU TECH CO LTD. Publication date: 17.09.2010, Priority date: 09.03.2009.
 45. Pat. 20070117170 KR, IPC C23F11/08. Volatile corrosion inhibitor and the manufacturing method thereof. / Inventor: Han Sang Cheol and Park Jong Won. Applicant: RTI ENGINEERING CO LTD, Park Jong Won. Publication date: 12.12.2007, Priority date: 07.06.2006.
 46. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Overview. Part II. 1,2,3-benzotriazole, its derivatives. iron and steels, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2020, 9, 780–811. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-1)
 47. L.P. Kazanskii and I.A. Silyaninov, XPES of 1,2,3-benzotriazole nanolayers formed on iron surface, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010, 46, 797–804.
 48. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev. Substituted benzotriazoles as inhibitors of copper corrosion in borate buffer solutions, *Russian J. Phys. Chem. A* 2017, 91(8), 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 49. L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov and Yu.I. Kuznetsov, Angle resolved XPS of monomolecular layer of 5-chlorobenzotriazole on oxidized metallic surface, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 259, 385–392. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.07.056](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.056)
 50. A. Fateh, M. Aliofkhazraei and A.R. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian J. of Chemistry.*, 2020, 13, 481–544. doi: [10.1016/j.arabjc.2017.05.021](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021)
 51. A.T. Simonović, Z.Z. Tasić, M.B. Radovanović, M.B. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Influence of 5-chlorobenzotriazole on inhibition of copper corrosion in acid rain solution, *ACS Omega.*, 2020, 5, 12832–12841. doi: [10.1021/acsomega.0c00553](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00553)
 52. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, Yu.E. Pronin and L.P. Kazanskii, Formation of protective layers by 5-chlorobenzotriazole and its mixture with sodium fluphenamate on low carbon steel from aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2012, 48, 773–779. doi: [10.1134/S2070205112070027](https://doi.org/10.1134/S2070205112070027)

-
53. S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees and A. Bahgat Radwan, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel, *Corros. Sci.*, 2014, 87, 321–333. doi: [10.1016/j.corsci.2014.06.043](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.043)
54. Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова и А.В. Агафонкин, О защите металлов от коррозии летучими ингибиторами при конденсации влаги на них, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, 10, 29–33.
55. И.Л. Розенфельд и К.А. Жигалова, *Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. (Теория и практика.)*, М.: Металлургия, 1966, 347 с.
56. П.А. Акользин, *Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования*. М.: Энергоиздат, 1982, 304 с.
57. А.П. Акользин, Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. М.: Металлургия, 1989, 192 с.
58. I.L. Rozenfeld, V.P. Persiantseva, M.N. Polteva and P.B. Terentyev, Investigation of the mechanism of protection of metals from corrosion by the means of volatile inhibitors, *Proceed. of I Eur. Sympos. on Corros. and Scale Inhib.*, 1961, 329.
59. A.V. Agafonkin, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Formation of protective nanolayers on metals formed by N-benzylbenzylidenimine and (3-aminopropyl)triethoxysilane from gas-vapor phase. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2011, 47, 866–872. doi: [10.1134/S2070205111070021](https://doi.org/10.1134/S2070205111070021)
60. O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and E.A. Nad'kina, Depositing nanolayers of volatile organic compounds on metals for higher resistance to atmospheric corrosion, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, 52, No. 7, 1140–1147. doi: [10.1134/S2070205116070078](https://doi.org/10.1134/S2070205116070078)
61. ГОСТ 9.054-75 *Единая система защиты от коррозии и старения. Консервационные масла, смазки и ингибированные пленкообразующие нефтяные составы. Методы ускоренных испытаний защитной способности*. М.: Изд-во стандартов, 1991, 91 с.
62. M. Stratman, W. Furbeth, G. Grungmeier, R. Losch and C.R. Reinartz, *Corros. Mech. Theory Pract. (3rd Ed.)*, 1995, 373–419.
63. S.P. Pujari, L. Scheres, A.T.M. Marcelis and H. Zuilhof, Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 6322–6356. doi: [10.1002/anie.201306709](https://doi.org/10.1002/anie.201306709)

Protection of metals from corrosion in the vapor phase. Overview. Part 1. Volatile corrosion inhibitors

Yu.I. Kuznetsov* and N.N. Andreev

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

*e-mail: yukuzn@gmail.com

Abstract

Protection of metals in neutral environments with pH 5–9 (in humid atmospheres and various aqueous solutions) can be achieved by forming thin coatings (up to several tens of nm) on their surfaces due to adsorption and more complex chemical interaction of organic corrosion inhibitors with the protected metal. This brief review discusses the features of the formation and protection of metals in the vapor-gas phase, i.e. volatile corrosion inhibitors (VCI) mainly on iron and carbon steels, copper and zinc. The important role of VCI chemisorption and, as a consequence, the possibility of its relatively long protective aftereffect under harsh conditions of high air humidity and periodic moisture condensation on the surface of metals is shown. A method has been demonstrated for increasing the efficiency of metal protection through the combined use of VCI and volatile silanes, including their layer-by-layer adsorption on the protected metal. The ability of silanes to undergo chemical transformations when interacting with water vapor turned out to be useful for the purposeful creation of protective nanoscale coatings on metals from the vapor-gas phase on metal surfaces with delayed VCI desorption, i.e., a relatively long protective aftereffect.

Key words: *atmospheric corrosion, corrosion protection, volatile corrosion inhibitors, adsorption.*