

УДК 620.197.3

Защита металлов тонкими гидрофобными покрытиями

А.М. Семилетов и Ю.И. Кузнецов*

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: kuznetsov@ipc.rssi.ru*

Аннотация

В статье рассматривается возможность гидрофобизации поверхности металлов и сплавов, как способ замедления их коррозии в агрессивной среде. Эффективность гидрофобной обработки во многом зависит от природы металла, гидрофобного реагента и растворителя. В некоторых случаях возможна пассивация металлов. Формирование тонкого гидрофобного защитного покрытия на металлах осуществляется не только из органических, но и водных растворов, в которых важную роль играет хемосорбция гидрофобного агента. Показана возможность повышения устойчивости гидрофобной поверхности алюминиевого сплава АМг6 и его пассивного состояния при обработке водным раствором олеилсаркозината натрия с добавлением в него аминоэтиламинопропилтриметоксисилана. Рассмотрены способы гидрофобизации меди и ее защита триазолами, тиазолами и смесевыми ингибиторами коррозии на их основе, а также алкантиолами.

Ключевые слова: *коррозия, ингибиторы коррозии, адсорбция, пассивация, гидрофобизация.*

Поступила в редакцию 30.06.2025 г. После доработки 30.06.2025 г.; Принята к публикации 30.06.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-148-168](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-148-168)

Понятие гидрофобности широко обсуждается в разных областях науки, например, в химии используют для оценки органических молекул или ионов. Гидрофобность химического соединения часто характеризуют логарифмом коэффициента его распределения ($\lg P$) между двумя несмешивающимися между собой жидкими фазами: водой и октанолом. В случае заряженных частиц, например, анионов органических кислот, следует учитывать диссоциацию их молекул. Поправки на нее

рассчитываются с учетом pH раствора и pK_a кислот по уравнению: $\lg D = \lg P - \lg[1 + 10(pH - pK_a)]$, где $\lg D$ является характеристикой гидрофобности анионов [1].

Дж. Брегман, анализируя в своей монографии [2] возможности замедления коррозии сталей в процессе первичной добычи нефти, выделил группу ингибиторов коррозии (ИК), являющихся гидрофобизирующими агентами (ГФА). Ими служили смеси ди- или полигидрированных сложных эфиров с солями триэтаноламина или органических кислот, а также полиэтиленгликоли с молекулярной массой от 300 до 1500.

Позднее, начиная с 1970-х годов, большое распространение среди средств временной защиты металлических изделий получили пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНС). Они создавались на основе высокомолекулярных пленкообразующих нефтепродуктов с добавками ИК и растворителей. ПИНС отличаются от защитных лакокрасочных покрытий (ЛКП), битумных мастик и восковых составов тем, что их можно наносить на сложные металлические изделия с узлами трения, скрытыми внутренними профилями, недоступных для ЛКП. Кроме того, они применимы для нанесения на влажные и мокрые металлические поверхности. Лучшие ПИНС при толщине пленки 20–50 мкм часто превосходят ингибированные масла в эффективности защиты металлов от коррозии. Несмотря на это ПИНС, как правило, не придают гидрофобные свойства поверхности металла. С большей вероятностью гидрофобизация достигается защитными водовытесняющими составами (ЗВВС), которые содержат до 20–60 масс. % растворителей (нефтяных продуктов, а также Cl- и F-органических соединений), 10–50% минеральных, синтетических или полусинтетических масел и 30% различных присадок.

Настоящая статья ограничена рассмотрением защитного действия более тонких покрытий, чем ПИНС, ЛКП или конверсионные покрытия (КП). Они, как уже обсуждалось ранее в [3], могут формироваться ИК из водных, органических или водно-органических растворов, а также газопаровой фазы. Важную роль в этом играет адсорбция ИК, которая может иметь хемосорбционную природу, что часто зависит не только от самого ИК, но и защищаемого металла или сплава. Однако состав покрытия далеко не всегда ограничен монослоем хемосорбированного ИК. Последующие его слои, которые физически адсорбируются на нем, служат дополнительным барьером для агрессивных компонентов раствора, стабилизируя этим пассивацию металла. Следует отметить и возможность формирования на защищаемой поверхности покрытия, состоящего из комплексных соединений катионов металла с анионами ИК. Различные азолы и фосфонаты являются хорошим примером таких пассиваторов, часто образующих сложные по составу полимерные пленки их комплексов с катионами металла.

Роль гидрофобности органических ИК, характеризуемой величинами ($\lg P$ и $\lg D$) рассмотрена в монографии [4] и обзорах [5, 6]. ИК с высокой гидрофобностью,

например, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, ПК ($\lg P = 7.15$; $\lg D = 4.56$) и стеариновая $C_{17}H_{33}COOH$, СК ($\lg P = 8.22$; $\lg D = 5.62$), а также октадецилфосфоновая $C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$, ОДФК ($\lg P = 7.01$; $\lg D = 3.41$) кислоты при обычных температурах практически нерастворимы в воде. В связи с этим для пассивации ими поверхности металлов, эти соединения используются в органических растворителях. По растворимости ИК часто делят на водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые.

Следует отметить еще одно важное применение гидрофобизации при защите металлов от коррозии. Недавно авторы [7] заметили, что КП на основе фитиновой кислоты (ФК) хорошо зарекомендовали себя для защиты разных металлов и сплавов от коррозии, но плохо сочетаются с органическими ЛКП и не усиливают их защитное действие. Предполагается, что это происходит из-за гидрофильности КП, сформированного в растворе, на что указывает низкое значение краевого угла Θ_c [8]. В связи с этим было предложено модифицировать КП, придавая ему гидрофобные свойства. Этот новый тип КП, действительно улучшил защитные свойства, что было доказано методом измерения спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и коррозионными испытаниями в жестких условиях камеры солевого тумана (КСТ).

Водорастворимые ИК имеют преимущества для экологии и пожаробезопасности, но для гидрофобизации ими поверхности металлов есть и свои трудности. Однако возможно получить ГФ поверхность металла (сплава) даже из водных растворов с помощью солей, например, моноалкилкарбоновых кислот, из водных растворов даже при не очень длинном алкиле. Так, исследователи [9] нашли, что 1 мин выдержка образца алюминиевого сплава 2024 в водном растворе с pH 6.0, содержащем 0.1 M $Na_2SO_4 + 0.05$ M $NaCl + 0.05$ M деканоата натрия достаточно, чтобы на его поверхности сформировать гидрофобный слой с контактным углом смачивания $\Theta_c = 115^\circ$. Между тем, декановая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ характеризуется $\lg P = 3.97$, а ее анион – $\lg D = 1.38$, величины которых, существенно ниже, чем для упомянутого выше гидрофобизатора стеариновой кислоты, соответственно в ≈ 2.07 и 4.07 раза.

Одним из эффективных и применимых для разных металлов водорастворимых ИК пассивирующего типа является олеилсаркозинат натрия $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CON(CH_3)CH_2COONa$ (ОсН) [10]. Сам олеилсаркозин (Ос) является весьма гидрофобной кислотой $\lg P = 7.00$, а его анион характеризуется при pH 7.4 величиной $\lg D = 3.61$, что, хотя и ниже, чем аналогичные величины ПК или СК, но выше, чем для аниона ОДФК.

Так, при пассивации сплава АМгб ультратонкими покрытиями ИК важную роль может играть гидрофобизация ими защищаемой поверхности. Исходная поверхность самого сплава гидрофильна и характеризуется низким углом смачивания $\Theta_c \leq 24^\circ$. После обработки поверхности сплава водным раствором ОсН с $C_{ин} = 16$ ммоль/л, судя по величинам $\Theta_c = 40^\circ$, она остается гидрофильной, несмотря на ГФ свойства не только

молекулы, но и аниона OсН . Однако если образцы со сформированной гидрофильной пленкой промыть в дистиллированной воде, значение Θ_c возрастает до 116° .

Возможно, это объясняется тем, что после отмывки происходит частичное удаление физически адсорбированных молекул OсН с поверхности, а оставшиеся хемосорбированные анионы образуют равномерно упорядоченный слой. Аналогично и обработка образцов раствором смеси OсН с аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом (АЭАПТС) (соотношение 3:1) с последующей промывкой водой демонстрирует повышение гидрофобности поверхности, т.е. Θ_c возрастает с 8° (без промывки) до 105° .

Согласно результатам коррозионных испытаний гидрофильная обработка в водном растворе смеси OсН и АЭАПТС с $C_{\text{ин}} = 16$ ммоль/л, обеспечивает при испытаниях в КСТ $\tau_{\text{кор}}$ почти в 2 раза выше, чем ГФ обработка этанольным раствором СК, которая сама гидрофобней, чем OсН [11]. Существенным преимуществом OсН является то, что его растворителем является дистиллированная вода, а не пожароопасный этанол.

Однако, если после пассивации в водном растворе указанной смесью $C_{\text{ин}} = 16$ ммоль/л образец сплава АМгб промыть в воде, то поверхность приобретает гидрофобные свойства, тем не менее, $\tau_{\text{кор}}$ при испытании в КСТ уменьшается до 52 ч.

Этанольные растворы 20 ммоль/л смеси винилтриметоксисилана $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ (ВТМС, $\lg P = 3.12$) с СК (1:1) наносили на образцы сплава АМгб после их предварительного кратковременного травления (20 с в 10%-ном водном растворе NaOH при $t = 65^\circ\text{C}$), затем их сушили 30 мин при $t = 75^\circ\text{C}$. Последующая выдержка образцов 60 мин в пассивирующем этанольном растворе позволила получить $\Theta_c = 148^\circ$, а величина $\tau_{\text{кор}} = 120$ ч.

Послойная пассивация образцов сплава АМгб (сначала 10 мин в этаноле с 10 ммоль/л ВТМС, а потом 1 ч в аналогичном растворе СК) оказалась более эффективна. В этом случае достигается, хотя и ненадолго (≈ 3 ч) супергидрофобность поверхности $\Theta_c = 152^\circ$ и $\tau_{\text{кор}} = 140$ ч. Если же образец промывать во время испытаний каждые 7 ч водой, то $\tau_{\text{кор}}$ уменьшается до 105 ч. Однако, хотя уже через 49 ч испытаний $\Theta_c = 73^\circ$, пассивность сохраняется еще 56 ч.

При рассмотрении возможности гидрофобизации поверхности алюминиевых сплавов высшими карбоновыми кислотами следует выделить использование их расплавов для наполнения покрытий, полученных анодированием, например, сплава АА2024 ТЗ в винно-сернокислотном электролите [12]. В этой работе изучали карбоновые кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ с $n = 4, 8, 12$ и 16, и показано, что наиболее эффективную защиту обеспечивала обработка поверхности анодированного сплава расплавом СК ($n = 16$). Гидрофобный характер гексановой кислоты ($n = 4$) очень мал $\Theta_c \approx 50^\circ$, но для трех других образцов, подвергнутых обработке, $\Theta_c = 110 \div 120^\circ$.

Для формирования органической пленки требуется 5 мин, чтобы усилить противокоррозионную стойкость анодных слоев. На примере декановой кислоты

($n = 8$) показано, что обработка анодированного сплава даже концентрированным раствором в этаноле (0.29 М) не позволяет достигнуть $\Theta_c > 83^\circ$, погружение же образца на 30 мин в расплав этой кислоты ($t = 75^\circ\text{C}$) приводит к гидрофобизации поверхности: $\Theta_c = 110^\circ$.

Электрохимическими испытаниями СЭИ показано, что уже через 5 мин после обработки замечено повышение коррозионной стойкости, которое усиливается при возрастании длительности обработки. Это обусловлено гидрофобностью пленки, защищающей пористый слой от хлоридов, что ограничивает разрушение барьерного слоя и увеличивает его долговечность.

Результаты испытаний в камере солевого тумана (КСТ) показали увеличение стойкости в агрессивной атмосфере образцов с органическими покрытиями по сравнению с образцами без последующей обработки. В этих опытах, как и при измерениях СЭИ, лучший результат показан на примере СК. Так, за 336 ч экспозиции в КСТ на поверхности необработанного образца появляется множество локальных очагов коррозии, а на обработанном СК образце они практически отсутствуют. Лишь после 672 ч появляется коррозия, но поражений оказывается значительно меньше, чем на необработанном образце.

К сожалению, хотя обработка анодированного сплава расплавом СК заслуживает внимания, но, как считают сами авторы, неприемлемо из-за загрязнения ванны, что ограничивает ее долгосрочное использование. Кроме того, следует оптимизировать удаление избытка СК с поверхности после погружения ванны, поскольку использование для этого этанола в промышленном масштабе неприемлемо.

Заслуживает внимание прочность связи высших алкилкарбоксилатов с поверхностью алюминиевых сплавов, которая всегда покрыта оксидно-гидроксидными слоями после анодирования. Ландри с соавт. [13] рассматривали взаимодействие монокарбоновых кислот с гидроксиоксидами. Так, изучая реакцию псевдобемита $[\text{Al}(\text{O})(\text{OH})]_n$ с карбоновыми кислотами (RCOOH) они нашли, что в ней имеет место образование карбоксилатоалюмоксанов $[\text{Al}(\text{O})_x(\text{OH})_y(\text{OOCR})_z]$, где $2x + y + z = 3$ и $\text{R} = \text{C}_1 \div \text{C}_{13}$. Физические свойства алюмоксанов сильно зависят от величины алкилов R и варьируются от нерастворимых кристаллических порошков до порошков, которые легко образуют растворы или гели в углеводородах.

Для наполнения оксидно-гидроксидных слоев на алюминиевых сплавах, тем самым повышая коррозионную стойкость, их выдерживают в кипящей воде (или горячих разбавленных растворах некоторых солей: Ni, Co или Mg) [14, 15]. При этом происходит превращение оксигидроксида в тригидроксид алюминия, который имеет больший объем, закрывающий поры. Ранее часто использовали в качестве такого герметика растворы хроматов, который, образуя дополнительный гидрофобный барьерный слой оксигидроксида Cr(III), был довольно эффективен по защитным свойствам. Однако, изучая рентгеноспектральным анализом состав хроматного конверсионного слоя авторы [15] пришли к выводу, что в нем имеется и

нежелательный с точки зрения экологической безопасности Cr(VI). В связи с этим становится понятным предпочтение применения органических ИК.

В работе [16] использовали в качестве ИК высшие карбоновые кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ для защиты от атмосферной коррозии меди, цинка и их сплавов Cu10Zn и Cu40Zn. Они, моделируя дождь в городских условиях, проводили электрохимические измерения, предварительно обработав поверхности металлов в растворах этих карбоксилатов, создавая на поверхности сверхтонкие пленки, обладающие гидрофобными свойствами. Для этого образцы металлов и сплавов погружали в растворы ИК разной концентрации $C_{\text{ин}} = 10; 50$ и 100 ммоль/л и выдерживали их там от 1 мин до 6 суток, изучая при этом возможность травления поверхности. Хотя все исследованные кислоты ($n = 4; 8; 12; 16$) обеспечивали формирование гидрофобного слоя с $\Theta_c > 90^\circ$, лучшие защитные свойства продемонстрировали миристиновая кислота и СК, соответственно $n = 12$ и 16 . Характерно, что они уже за 1 мин погружения формировали защитный слой на меди и ее сплавах, обеспечивая высокий ингибирующий эффект $Z > 95\%$ даже при $C_{\text{ин}} = 50$ ммоль/л и выдержке в растворе в течение 20 мин. Однако эти кислоты менее эффективны по отношению к цинку, в лучшем случае достигая $Z = 60\%$.

Интересно, что за такое время обработки раствором СК, величина краевого угла на цинке $\Theta_c = 122^\circ$ оказывается выше, чем на меди – 114° . Однако при большей продолжительности обработки (до суток) поверхность меди достигает указанной величины Θ_c , а на цинке снижается до 106° . Можно предположить, что это связано не только с природой этих металлов, но и различием в травлении их поверхностей.

Весьма интересным, в качестве ИК, представляется использование эфиров фосфорной кислоты (алкилфосфатов), которые еще с конца 1950-х годов, нашли широкое применение как антистатика, эмульгаторы, смачиватели и гидротропы.

Адсорбционной активностью на алюминии и его оксиде обладает додецилфосфат натрия (ДДФ, лаурилфосфат) [17, 18]. Эти исследования были проведены в связи с необходимостью предотвратить коррозию микрочастиц алюминия, которые используются в качестве пигментов в защитных грунтовках. Авторы заключили, что эффективное ингибирование коррозии, вызываемое анионами алкилфосфата, может быть обусловлено их хемосорбцией, включающей образование мостиковых бидентатных комплексов, а также способностью образовывать устойчивые комплексы с алюминием.

Заслуживают внимания исследования возможности получения слоев ДДФ на поверхности алюминиевого сплава LY12 (сплав Al–Cu–Mg) [19, 20]. В [19] показано, что обработка поверхности сплава в растворе, содержащем 2 мМ ДДФ, приводит к гидрофобизации поверхности (значение краевого угла смачивания, $\Theta_c = 105^\circ$). Ускоренные коррозионные испытания в водном растворе, содержащем 0.01 М NaCl и 0.01 М Na_2SO_4 , показали, что поверхность сплава LY12, модифицированная ДДФ, в течение 96 ч выдержки в агрессивном растворе остается без видимых очагов

коррозии. Результаты анализа СЭИ указывают, что величина сопротивления переносу заряда для модифицированной поверхности сплава LY12 оказалась в 100 раз выше, чем для электрода без покрытия ДДФ.

Позднее, те же авторы [20] изучили влияние pH растворов ДДФ, использующихся при модификации поверхности сплава LY12. Показано, что получаемые самоорганизующиеся слои ДДФ из нейтрального раствора имеют более высокое значение $\Theta_c = 125^\circ$ и большую толщину, по сравнению с пленками ДДФ, полученными из кислых и щелочных растворов (величины $\Theta_c = 101^\circ$ и 114° , соответственно). Коррозионные испытания в морской атмосфере также показали преимущество пленок ДДФ, сформированных из нейтрального раствора. Авторы объясняют это тем, что величина pH растворов существенно влияет на гидролиз ДДФ, и на толщину оксидного слоя, поскольку наличие большего числа свободных ОН-групп на поверхности алюминия может влиять на процесс самосборки.

В работе [21] изучена возможность повышения защитной способности цериевого конверсионного покрытия на оцинкованной стали, путем обработки поверхности в растворе *n*-моно ДДФ. Показано, что после модификации поверхности происходит ее гидрофобизация, а величина Θ_c достигает 115° . ИК-Фурье и РФЭС исследования доказали формирование на поверхности самоорганизующегося слоя алкилфосфата, который эффективно препятствует коррозии стальных образцов. По механизму действия, слой ДДФ ведет себя как анодный ингибитор, и предложенная технология защиты рассматривается как альтернатива хроматным покрытиям.

Еще в 2003 году итальянские исследователи [22], изучив защитное действие тонких пленок, образованных на меди и бронзах 5-производными 1,2,3-бензотриазола (БТА, $\lg P = 1.34$) сравнили их эффективность при электрохимических измерениях в условиях кислотного, так и нейтрального дождя. Полученные ими результаты показали, что производные БТА с длинной алифатической цепью, т.е. более гидрофобные гомологи образуют на меди отличные защитные пленки. Наиболее эффективным ИК оказался 5-октил-1,2,3-бензотриазол ($\lg P = 4.61 \pm 0.59$, $\lg D = 4.4$). Несмотря на то, что легирующие элементы бронз (например, Sn, Zn, Pb) снижают эффективность защитных пленок, авторы считают, что гидрофобный органический 5-алкил-БТА будет достаточно эффективен и при консервации некоторых бронз.

Как показали позднее в другой своей статье авторы [23], продолжившие изучение защиты меди от коррозии при моделировании городского дождя, используя в качестве ИК растворенных в этаноле 0.05 М СК и известных своей эффективностью БТА (0.01 М) и 2-меркаптобензимидазол (2-МБИ, 0.01 М). В столь жестких условиях защитное действие самого БТА недостаточно, и они изучали смесевые ИК: 0.01 М БТА+0.05 М СК (БТА+СК) и 0.01 М 2-МБИ+0.05 М СК (2-МБИ+СК). Кроме того, использовались и двухстадийные обработки этанольными растворами: сначала погружением образцов на 1 ч в 0.01 М БТА, а затем на 20 мин в 0.05 М СК, аналогично погружение в раствор 2-МБИ, затем – СК. Кроме электрохимических измерений,

которые проводили в растворе, моделирующем городской дождь (0.2 г/л Na_2SO_4 , 0.2 г/л NaHCO_3 , 0.2 г/л NaNO_3 и деионизированная вода, pH 5), они изучали эффективность защиты от коррозии меди методом погружения образцов в этот раствор на 14 сут.

После выдержки меди в коррозивном растворе она покрывалась серым слоем продуктов коррозии. Поверхность, модифицированная СК имела лишь отдельные серые пятна, без образования такого слоя. В случае образца, модифицированного БТА, на его поверхности обнаружились черные питтинги, а 2-МБИ вызвал появление гомогенного серого слоя. При погружении модифицированных образцов БТА+СК в агрессивные растворы образовались желтые слои, а в случае 2-МБИ+СК – белые.

Поверхность меди не гидрофобна ($\Theta_c = 63^\circ$) и мало изменяется после испытания ($\Theta_c = 67^\circ$), ее модификация ИК вызывает гидрофобность (до погружения образца в коррозивный раствор). СК обеспечивает наибольшую величину $\Theta_c = 114^\circ$, который за время испытания снижается до $\Theta_c = 78^\circ$. Величины Θ_c на поверхности меди, модифицированной 2-МБИ, уменьшаются в таких условиях с 94 до 75° , а в случае БТА с 90 до 60° .

Еще меньше снижается угол Θ_c для слоев, сформированных смесями ИК или двухстадийно. По мнению авторов БТА может использоваться, как ИК лишь совместно со СК, причем, судя по результатам коррозионных испытаний, предпочтительна двухстадийная предварительная модификация БТА/СК. Однако лучший оказался смесевой ИК, т.е. 2-МБИ+СК, который не только сохранял гидрофобность ($\Theta_c = 92^\circ$), а по коррозионным данным обеспечивал защитный эффект $Z = 92\%$, но и по данным СЭИ, полученным после суточной выдержки электрода в растворе, демонстрировал $Z = 99.6\%$.

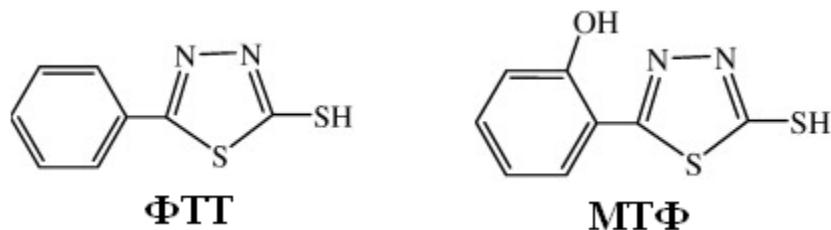
Антониевич с соавт. [24] также исследовали в качестве ИК меди 5-хлор-БТА, при моделировании среды кислого (с pH 2.42) городского дождя. На основании поляризационных кривых меди в таких растворах без и с 5-хлор-БТА, авторы пришли к выводу, что он действует как эффективный ИК смешанного типа. 5-хлор-БТА замедляет обе электродные реакции и степень защиты достигает $Z = 91.2\%$.

Ингибирующее действие 5-хлор-БТА объясняется образованием защитного слоя на поверхности меди, стабильность которого увеличивается с ростом $C_{\text{ин}}$, что подтверждается методами СЭМ и энергодисперсионного анализа.

Гидрофобизация поверхности меди согласно [25] может быть обусловлена формированием самоорганизованного монослоя (СОМ) 1-октадецил-1Н-1,2,4-триазола (ОДТ) благодаря способности его триазольной группы прочно взаимодействовать с медью, а также высокой гидрофобности молекулы, придаваемого длинным алкилом $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ($\lg P = 8.1$). Такая величина $\lg P$ (почти равная таковой для СК), конечно, не дает возможности растворять ОДТ в воде, в связи этим использовали метанол, в котором для формирования защитного гидрофобного покрытия оптимально 15 мМ ОДТА. После последовательной промывки медного

образца метанолом, водой и последующей сушки его поверхность характеризовалась $\Theta_c = 102^\circ$, а методами РФЭС и Фурье-спектроскопии была доказана хемосорбция ИК.

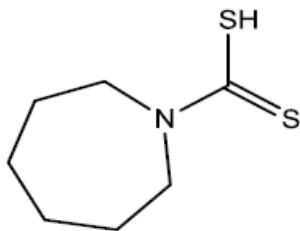
Позднее Тиан с соавт. [26] исследовали два новых эффективных ИК меди в растворе 3.5% NaCl: 5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-тиол (ФТТ, $\lg P = 2.07 \pm 0.65$) и 2-(5-меркапто-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-фенол (МТФ, $\lg P = 1.72 \pm 0.76$), состоящие из двух тиадиазольных структур, которые имеют ароматическое ядро фенила и тиадиазольное кольцо:



Эффективность ИК оценивалась поляризационными измерениями, которые при $C_{\text{ин}} = 100$ мг/л обеспечивали для ФТТ и МТФ степень защиты $Z = 97.5$ и 97.1% , что очень близко к результатам 20 суточных коррозионных испытаний по потере массы медных образцов (соответственно $Z = 98.2$ и 97.7%). Как показали поляризационные измерения, оба тиадиазола следует отнести к ИК смешанного типа, при этом замедление катодной реакции может быть определяющим.

Результаты исследований методом СЭИ позволили авторам сделать вывод, что высокая эффективность защиты меди обусловлена образованием этими ИК пленки медно-тиазольных комплексов, которая придавала поверхности гидрофобные свойства, а величины $\Theta_c = 110 \div 115^\circ$. Исследование адсорбционных слоев, образованных на меди ФТТ и МТФ с помощью СЭМ показало однородную морфологию поверхности. Результаты Рамановской спектроскопии и квантово-химических расчетов подтвердили вывод о способности молекул ИК подавлять коррозию меди за счет образования указанных комплексов.

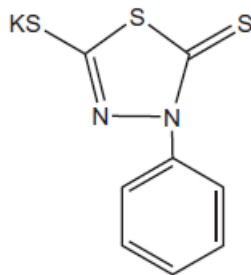
Известны и другие S-содержащие органические соединения, образующие комплексы с медью, которые гидрофобизируют поверхность этого металла. Так, авторы [27] исследовали в качестве ИК меди в водном растворе 0.3 г/л NaCl азепан-1-карбодитиоевую кислоту, $C_7H_{13}NS_2$ ($\lg P = 2.08$):



Они показали, что молекулы хемосорбируются на поверхности меди, образуя в агрессивном водном растворе уже при $C_{\text{ин}} = 20$ мг/л хелатный комплекс, который

придает ГФ свойства поверхности металла. Эффективность защитного монослоя, изучавшаяся поляризационными измерениями, методом СЭИ и коррозионными опытами (по потере массы образцов), по мнению авторов, доказывает возможность применения этого ИК в нейтральных средах.

Близким к рассмотренному выше ИК является 5-меркапто-3-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-тион калия (МФТТ, $\lg P = 1.72 \pm 0.76$, $\lg D = -0.12$), исследованный в [28]:



Это соединение образует на поверхности меди СОМ, который изучался методом ИК Фурье-спектроскопии и измерением контактного угла Θ_c , а влияние его на коррозию металла – электрохимическими методами. Формируемый адсорбцией МФТТ СОМ придает поверхности меди гидрофобные свойства с величиной $\Theta_c = 109 \pm 3^\circ$. Ингибирующие свойства МФТТ в 0.5 М растворе NaCl, согласно поляризационным кривым обусловлены замедлением катодной и анодной реакций, с более ярко выраженным подавлением анодного растворения меди.

Алкантиолы с длинной углеводородной цепью 1-додекантиол, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ (ДТ, $\lg P = 6.56 \pm 0.24$) и 1-октадекантиол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ (ОДТ, $\lg P = 9.75 \pm 0.24$) известны своей способностью формировать гидрофобные пленки на поверхностях металлов. Это обеспечивает эффективную защиту их от коррозии, в том числе меди [29–33]. Такие соединения самопроизвольно образуют пленку, прочно хемосорбируясь на металле. Образованные ими пленки способны покрыть объекты любой формы, а их толщинами можно управлять на наноуровне, подбирая соответствующий адсорбат.

Петрович с соавт. [29] изучали электрохимические свойства тонких органических покрытий, сформированных на меди ДТ и ОДТ, и их роль в защите от коррозии в натрий-ацетатном буфере с рН 6.41. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, измерения Θ_c , СЭИ и циклической вольтамперометрии установлена корреляция структуры покрытий с их барьерными свойствами при экспозиции в водном растворе. Результаты СЭИ показали, что покрытия ведут себя почти как идеальный диэлектрик с сопротивлением в несколько $\text{M}\Omega \text{ см}^2$ и емкостью покрытия, хорошо согласующейся с величиной, рассчитанной по теории диэлектриков. Эффективность защиты хемосорбированных алкантиоловых покрытий, определенная по электрохимическим измерениям превышала 99%.

Для оценки целостности монослоев алкантиолов, подвергнутых воздействию раствора ацетата натрия, изучали их смачивающие свойства капель воды измеряя Θ_c . Оказалось, что на поверхности меди (без обработки алкантиолами) $\Theta_c = 71 \pm 5^\circ$, но после модификации ее ДТ Θ_c возрастал до $125 \pm 3^\circ$, а – ОДТ до $136 \pm 4^\circ$. Величины Θ_c для модифицированной поверхности меди показывают высокую гидрофобность и плотноупакованную структуру монослоев, обеспечивая этим существенный барьер для проникновения коррозионных молекул и анионов к поверхности. Не вызывает сомнения и вывод, что алкантиол с более длинной цепью обеспечивает лучшую гидрофобность, что авторы связывают с более эффективной упаковкой ИК и большей толщиной покрытия.

Авторы нашли, что полученные результаты хорошо согласуются с более ранними работами, выполненными, например, К. Арамаки с соавт. [33], изучавших на поликристаллической меди СОМ алкантиолов $C_nH_{2n+1}SH$. В этой работе их монослои были охарактеризованы методами РФЭС и спектроскопией комбинационного рассеяния, а также измерениями Θ_c и СЭИ. Совокупностью этих методов установлено, что алкантиолы хемосорбируются на меди за счет образования прочных связей между атомами Cu и S (после разрыва связи SH) и формируют на поверхности плотноупакованные монослои, обладающие гидрофобными свойствами. Величины Θ_c , измеренные на меди, покрытой монослоями ДТ (122.9°), ОДТ (121.2°) или 11-меркапто-1-ундеканолом (42.7°) и без них (27.8°). Можно видеть, что в двух первых случаях алкантиолы гидрофобизируют медь, а 11-меркапто-1-ундеканол, вероятно, из-за наличия на конце алкила ОН-группы оставляет ее поверхность гидрофильной. Однако даже при длительной обработке меди в растворах лучших алкантиолов сформированные ими защитные монослои еще недостаточно эффективны при защите от коррозии в агрессивной морской воде, поэтому необходимо разработать новый метод создания прочных и гидрофобных слоев на медной поверхности.

Авторы, проводившие поляризационные измерения меди для оценки защитной способности алкантиолов в аэрированном растворе $0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, предложили следующим образом модифицировать монослой алкантиола, адсорбированный на ее поверхности. На медном электроде сначала хемосорбировали монослой 11-меркапто-1-ундеканолом, а затем его обрабатывали 30 мин в атмосфере сухого азота 1-гексадекановым раствором $5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ октилтрихлорсилана $C_8H_{17}SiCl_3$. Поверхность электрода промывали хлороформом для удаления избытка хлорсилана, а затем водой. Такая полистадийная обработка поверхности Cu образует поперечные связи между молекулами тиола с силоксановыми связями и гидрофобизирует ее ($\Theta_c = 90^\circ$).

В результате этого существенно усиливается ингибирование катодной реакции, поэтому авторы предположили, что подобные методы способны улучшить противокоррозионную защиту металлов. Действительно, как показано выше в настоящем обзоре, послойная обработка защищаемых металлов часто является одним

из наиболее эффективных методов усиления их коррозионной стойкости, включающее гидрофобизацию поверхности.

В [32] разработан простой метод получения тонкого защитного покрытия на поверхности меди. С этой целью медный стержень (99.999% Cu) помещался в тефлоновый держатель, перед опытами его поверхность зачищалась наждачными бумагами различной зернистости и тщательно промывалась этанолом и водой высокой чистоты. Электрод погружали на 2 ч при комнатной температуре в буферный раствор (рН 8), содержащий 0.5 мг/мл-1 дофамина, а затем в раствор 5 мМ ДТ на 1 ч. В результате на электроде формировалась гидрофобная пленка (на чистой меди $\Theta_c = 87.2^\circ$, после модификации поверхности $\Theta_c = 90.5^\circ$), и лишь после модификации раствором ДТ покрытие составом ДТ/дофамин/Cu достигает величины $\Theta_c = 110^\circ$, что обеспечивало в водном растворе 3% NaCl высокую степень защиты меди $Z = 95.3\%$.

Последовательная обработка меди для формирования на ее поверхности гидрофобных защитных пленок использовалась также в [34]. В этой работе использовали в качестве известного реагента (3-меркаптопропил)-триметоксисилан (МПТС) [35, 36] для формирования первого монослоя. Он соединяет в своем составе две активные функциональные группы и наносится на поверхность из его 1.0 мМ этанольного раствора. Как известно, SH-группа может прочно связываться через ковалентную связь с различными металлами, а метоксисилановая группа – образовывать гелеобразную сетку на их поверхности, подвергаясь гидролизу и конденсации, что препятствует десорбции этих соединений [37, 38]. После этого медный образец погружали на 2 ч в этанольный раствор 1.0 мМ ДТ.

В ряде опытов вместо МПТС применялся (11-меркаптоундецил)триметоксисилан (МУТС). Целью такой замены было образование более толстой защитной пленки на меди и повышения ее ингибирующего действия. Особенности действия органических соединений подтверждены методами РФЭС, адсорбционной спектроскопии инфракрасного отражения и измерениями угла Θ_c . Пленки, которые формировали негидролизованным МПТС и ДТ характеризуются $\Theta_c = 110 \pm 9^\circ$. Однако в случае гидролизованного (за 1 ч в водном растворе 0.1 М HCl) МПТС совместная с ДТ пленка заметно более гидрофобна $\Theta_c = 121 \pm 3^\circ$. Эффективность защитной органической пленки подтверждалась измерениями циклической вольтамперометрии и поляризационными измерениями меди, прошедшей двухстадийную обработку.

Важную роль играет гидрофобность поверхности металлов при защите от коррозии не только во влажной атмосфере, но и в теплоэнергетике. В ней уже много десятилетий для защиты от коррозии оборудования паровой теплосети дозируются в пар пленкообразующие амины [39]. Особенно эффективен и широко применяется на практике первичный алкиламин – октадециламин $C_{18}H_{33}NH_2$ (ОДА, $\lg P = 8.37 \pm 0.18$, $\lg D = 5.49$; $t_{пл} = 35-40^\circ C$), часто используемый в качестве гидрофобизирующего модификатора поверхности металла. Кроме того, недавно в обзорной статье [40]

рассмотрены результаты уже опытно-промышленной эксплуатации режимов с дозированием ОДА во второй контур энергоблоков российских и зарубежных АЭС.

ОДА, хотя и нерастворим в воде при обычных и даже повышенных температурах, но при $t > 75^\circ\text{C}$ образует в ней эмульсию. ОДА растворим в спиртах (например, этаноле, изопропанол), уксусной кислоте, эфирах и некоторых органических растворителях. Ацетат ОДА $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ ($t_{\text{пл}} \approx 80^\circ\text{C}$) хорошо растворим в воде: 12 и 15% при $t = 40$ и 100°C , соответственно. Его также можно использовать в виде однопроцентного раствора с рН 5.5 для дозирования в паровой котел.

Одним из преимуществ использования ОДА в теплоэнергетических установках является его способность образовывать на металлической поверхности мономолекулярный гидрофобный слой. Длинный алкил ОДА ориентирован в жидкую фазу, образуя водоотталкивающую «щетку» («частокот Лэнгмюра»), которая гидрофобизирует поверхность. Кроме того, такой слой не увеличивает гидравлического сопротивления теплообменного аппарата [41]. Введение ОДА в конденсирующийся пар или в питательную воду парового котла дает возможность восстанавливать гидрофобную пленку на поверхности и поддерживать стабильную капельную конденсацию в течение длительного времени [42].

Для эффективной защиты от атмосферной коррозии разных металлов в последние годы активно изучалась возможность их обработки в парах малолетучих ИК, которая осуществлялась в закрытой камере при повышенной температуре ($t = 60 \div 120^\circ$). Преимущество нового типа парофазных ИК, камерных (КИН) перед широко известными летучими ИК (ЛИК) прежде всего, заключается в расширении их ассортимента, сопровождающегося созданием лучших условий для хемосорбции КИН и длительным защитным последствием (ЗПД). ЛИК, как правило, требует надежной герметизации упаковочного пространства, поскольку его нарушение способно привести к попаданию в него коррозионных реагентов и испарению в окружающую среду самого ЛИК. Относительно низкое давление паров КИН, которое повышено лишь внутри камеры и образуемое там тонкое защитное покрытие на металле не столь подвержены десорбции, как ЛИК. Повышение температуры в камере, а, следовательно, и концентрации в парогазовой фазе увеличивает возможность хемосорбции КИН, т.е. создания прочных химических связей с поверхностью металла.

В [43] исследованы свойства адсорбционных пленок, образованных на Cu за 1 ч в парогазовой фазе триазами: 1,2,4-1Н-триазолом (ТА), 3-амино- и 4-амино-ТЗ, БТА, 5-хлор-БТА, толилтриазолом (ТТА) при $t = 100^\circ\text{C}$. Полученные наноразмерные адсорбционные пленки препятствовали росту оксидов и стабилизировали пассивное состояние меди, а лучшие из них БТА, 5-хлор-БТА и ТТА гидрофобизировали ее поверхность (соответственно $\Theta_c = 107, 95$ и 98°). После 60 мин камерной обработки Cu продолжительность ее пассивного состояния в КСТ растет в последовательности ряда: 5 хлор-БТА (20 ч) < ТТА (28 ч) < БТА (30 ч) с повышением давления их насыщенных

паров. По-видимому, при этой $t = 100^\circ\text{C}$ недостаточно времени для формирования равновесных адсорбционных пленок наименее летучего 5-хлор-БТА. Действительно, увеличение продолжительности обработки Cu до 24 ч порядок эффективности этих КИН поменялся $\text{TТА} (40 \text{ ч}) < \text{БТА} (44 \text{ ч}) < 5\text{-хлор-БТА} (49 \text{ ч})$.

Эллипсометрическим методом установлено, что в отсутствии паров КИН при одночасовой выдержке образца меди на его поверхности увеличивается толщина оксида d с 1.0 до 4.5–5.0 нм. Его величина на образцах, обработанных БТА, не превышала 1.5 нм, а 2.0 нм для ТА, 5-хлор-БТА или 4-АМТ. ТТА и 3-АМТ наименее препятствует росту оксида: толщина его под их пленками 2.5 и 3.0 нм, соответственно.

В [44] большое внимание уделено использованию в качестве КИН ОДА и его смеси с БТА. ОДА при повышенных t , например 120°C , способен за 1 ч сформировать на поверхности низкоуглеродистой стали Ст3 тонкое защитное покрытие. Для придания этому КИН свойств эффективно защищать от атмосферной коррозии цветные металлы изучали смесевой ИК (ОДА+БТА по массе 1:1). В связи с возможной гидрофобизацией поверхности Ст3 после ее выдержки в парах этих КИН и остывания образцов до комнатной t (через 1 сут.) измеряли Θ_c . Часовая обработка парами этой смеси стали приводит к большей гидрофобизации поверхности, чем парами ее компонентов. Важным фактором для защиты стали является гидрофобизация ее поверхности, о чем свидетельствует возрастание Θ_c в случае ОДА до 85° , а его смеси – до 97° . Обработка же парами самого БТА на величину Θ_c фактически не влияла. Оказалось, что первые признаки коррозии во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на образцах появились через разное время ($\tau_{\text{кор}}$), зависящее от продолжительности КО и химической природы паров ИК.

Можно заметить, что БТА много слабее защищает Ст3, чем ОДА и особенно смесевой КИН. Весьма привлекательна для практики короткая пассивация парами ОДА и тем более смеси двух ИК.

Защитные свойства КИН часто зависят от природы защищаемого металла. Показательна часовая обработка Cu при разных температурах БТА, ОДА и их смесью. Все исследованные КИН замедляли рост оксида во время термообработки, его $d \leq 1.5$ –2 нм. В отличие от стали поверхность Cu после одночасовой КО приобретала гидрофобность не только от контакта с парами ОДА и смеси его с БТА, но и самого БТА, хотя компоненты смеси добивались меньшего $\Theta_c = 100^\circ$, чем сама смесь $\Theta_c = 115^\circ$.

Натурные испытания по определению эффективности смеси ОДА и БТА при камерной защите металлов проводились в жестких тропических условиях. КО металлов этим смесевым КИН с последующей упаковкой обработанных образцов в полиэтиленовые пакеты испытывались на коррозионных испытательных станциях (КИС) Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-технического центра [44]. Испытания проводились на КИС: Хоа Лак (Влажный тропический климат), Дам Бэй (Приморский тропический климат) и Кон Зо (Приморский

тропический климат). Испытания показали полную защиту меди, латуни и оцинкованной стали во влажном, приморском и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев. Низкоуглеродистая сталь полностью защищена во влажном и тропическом приморском климате на срок до 9 месяцев, но на побережье с высоким содержанием хлоридов (Кон Зо) на срок до 3 месяцев.

Эффективность покрытия, сформированного 5-хлор-БТА за 1 ч при 100°C, оценивали в условиях в городской промышленной атмосферы. Образцы меди помещали в будку со стенками из жалюзи, расположенной на Московской коррозионной станции. На фоновых образцах первые признаки коррозии появились через 20 суток. На образцах, обработанных в парах 5-хлор-БТА, признаков коррозии не обнаружено в течение 14 месяцев испытаний, поэтому такая обработка может быть рекомендована для временной защиты медных изделий сроком, как минимум, до 1 года.

В работе [45] изучена и сравнена коррозионная стойкость композиционных покрытий с СГФ и ГФ свойствами на поверхности углеродистой стали (Q235). Сначала химически наносили покрытие Ni–P, далее на этот слой наносили композитный золь TiO_2/ZnO (1:1), который содержал бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (соотношение Ti и ЦТАБ 1:1, 2:1, 4:1). Далее композитное покрытие модифицировали СГФ агентами: октадецилтриметоксисилан (ОДС) или стеариновая кислота (СК).

СГФ покрытие получалось только в случае композиционного покрытия (Ti–ЦТАБ 1:1) модифицированного ОДС ($\Theta > 156^\circ$), в остальных случаях покрытие оставалось гидрофобным ($120^\circ < \Theta < 150^\circ$). Испытания образцов стали в морской воде (в течение 0.5 ч) показали, что наименьшая скорость коррозии наблюдается на тех из них, поверхность которых стала гидрофобной после модификации СК (при содержании Ti:ЦТАБ 4:1). Для СК наблюдается тенденция увеличения коррозионной стойкости покрытия при снижении величины значения краевого угла, напротив, для ОДС подобное не столь очевидно.

В другой серии опытов при более длительных 72 ч испытаниях, образцы с СГФ покрытием – а) погружали в морскую воду; б) непрерывно капали на поверхность образца морскую воду (т.н. эксперимент «Лотоса»). Выдержка образцов в морской воде приводит к постепенному снижению величины краевого угла до 130° , при эксперименте «Лотоса» образцы напротив, сохраняют свои СГФ свойства. Таким образом, авторы приходят к выводу, что СГФ покрытия более эффективны в том случае, когда агрессивный раствор стекает по поверхности образца (применительно к атмосферной коррозии), чем при непосредственном контакте СГФ поверхности с морской водой.

Выводы

1. Гидрофобизация поверхности металлов и сплавов возможна формированием на их поверхности тонких адсорбционных пленок из органических растворителей, водных растворов и парогазовой фазы. Это приводит к ингибированию коррозии, важную роль играет хемосорбция ИК, способная обеспечить прочную и долговременную связь с защищаемой поверхностью.
2. Эффективные ИК, обладающие высокой поверхностной активностью, например олеилсаркозинат натрия, в композиции с водорастворимыми триалкоксисиланами могут усилить защитное действие. Это происходит благодаря образованию не только хемосорбционного монослоя ИК, но и дополнительного барьерного действия физически адсорбированных слоев силанов. Возможно, силаны, гидролизуясь, образуют силоксановую сетку, препятствующую десорбции ИК.
3. Обработка расплавом стеариновой кислоты ($t = 75^\circ\text{C}$) анодированных сплавов Al приводит к гидрофобизации поверхности ($\Theta_c = 110^\circ$) и предотвращает появление коррозии в 0.5 М растворе NaCl в течение 35 сут.
4. Дидоцелилфосфат (ДДФ) эффективно гидрофобизирует поверхность алюминиевого сплава LY12. Антикоррозионные свойства пленок, полученных в нейтральном растворе, оказываются выше, чем в кислом и щелочном растворе.
5. Эффективную защиту меди от коррозии можно обеспечить гидрофобизацией ее поверхности в спиртовом растворе 1-октадецил-1H-1,2,4-триазола (ОДТ). Он содержит триазольную группу, прочно связанной с Cu, а также длинный алкил $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, который придает высокую гидрофобность молекуле ($\lg P = 8.1$). Возможно использовать и другие S-содержащие органические соединения, образующие комплексы с Cu, способные привести к гидрофобизации поверхности.
6. Гидрофобизация металлов, например меди и углеродистой стали, из парогазовой фазы при повышенной температуре некоторыми азолами или их смесью с октадециламином может быть весьма эффективным методом противокоррозионной защиты.
7. На примере композитного покрытия были изучены антикоррозионные свойства супергидрофобных и гидрофобных поверхностей. Результаты показали, что супергидрофобная поверхность не означает лучшую антикоррозионную защиту из-за большой шероховатости, а использование СГФ поверхностей в качестве антикоррозионного материала может быть ограничено.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2025–2027 гг.): «Развитие физико-химических основ процессов коррозии металлов и сплавов и методов их защиты», (Регистрационный номер 125012200581-1).

Список литературы

1. R.A. Scherrer and S.M. Howard, Use of distribution coefficients in quantitative structure-activity relationships, *J. Med. Chem.*, 1977, **20**, no. 1, 53–58. doi: [10.1021/jm00211a010](https://doi.org/10.1021/jm00211a010)
2. J.I. Bregman, *Corrosion inhibitors*, Macmillan, New York, 1963, 320 pp.
3. Yu.I. Kuznetsov and G.V. Redkina, Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media, *Coatings*, 2022, **12**, no. 2, 149. doi: [10.3390/coatings12020149](https://doi.org/10.3390/coatings12020149)
4. Yu.I. Kuznetsov, *Organic inhibitors of corrosion of metals*, Plenum Press, New York and London, 1996, 283 pp. doi: [10.1007/978-1-4899-1956-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1956-4)
5. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
6. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part III. Passivation and the role of the chemical structure of organophosphates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2017, **6**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2017-6-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-3-1)
7. M. Weinert, J.S. Gutmann and M. Dornbusch, Hydrophobic phytic acid conversion layers for corrosion protection of steel surfaces, *J. Coat. Technol. Res.*, 2024, **21**, no. 2, 703–736. doi: [10.1007/s11998-023-00852-w](https://doi.org/10.1007/s11998-023-00852-w)
8. H.E. Mohammadloo and A.A. Sarabi, Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate, *Prog. Org. Coat.*, 2016, **101**, 391–399. doi: [10.1016/j.porgcoat.2016.09.009](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.009)
9. G. Boisier, N. Portail and N. Pébère, Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 21, 6182–6189. doi: [10.1016/j.electacta.2009.10.080](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.080)
10. G.A. Salensky, M.G. Cobb and D.S. Everhart, Corrosion inhibitor orientation on steel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, **25**, no. 2, 133–140. doi: [10.1021/i300022a002](https://doi.org/10.1021/i300022a002)
11. A.M. Semiletov, Yu.I. Kuznetsov and A.A. Chirkunov, On the hydrophobization of the surface of AMg6 alloy and its protection from atmospheric corrosion by mixtures of higher carboxylates acids, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2022, **58**, no. 7, 1255–1261. doi: [10.1134/S2070205122070140](https://doi.org/10.1134/S2070205122070140)
12. G. Boisier, A. Lamure, N. Pébère, N. Portail and M. Villatte, Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids, *Surf. Coat. Tech.*, 2009, **203**, no. 22, 3420–3426. doi: [10.1016/j.surfcoat.2009.05.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.008)
13. C.C. Landry, N. Pappé, M.R. Mason, A.W. Apblett, A.N. Tyler, A.N. MacInnes and A.R. Barron, From minerals to materials: synthesis of alumoxanes from the reaction of boehmite with carboxylic acids, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, no. 2, 331–341, doi: [10.1039/JM9950500331](https://doi.org/10.1039/JM9950500331)

-
14. M.W. Kendig, A.J. Davenport and H.S. Isaacs, Mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES), *Cor. Sci.*, 1993, **34**, no. 1, 41–49. doi: [10.1016/0010-938X\(93\)90257H](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90257H)
 15. G.P. Shulman and A.J. Bauman, Corrosion protection with organic acid sealants for anodized aluminum, in book: *Organic coatings for corrosion control*, 1998, 420–422. doi: [10.1021/bk-1998-0689.ch034](https://doi.org/10.1021/bk-1998-0689.ch034)
 16. G. Žerjav and I. Milošev, Carboxylic acids as corrosion inhibitors for Cu, Zn and Brasses in simulated urban rain, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, **9**, 2696–2715. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)07957-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07957-9)
 17. P.M. Karlsson, A.E.C. Palmqvist and K. Holmberg, Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl phosphate on aluminum, studied by QCM-D, XPS, and AAS, *Langmuir*, 2008, **24**, no. 23, 13414–13419. doi: [10.1021/la802198s](https://doi.org/10.1021/la802198s)
 18. P.M. Karlsson, M. W. Anderson and A.E.C. Palmqvist, Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl phosphate at the surface of aluminium oxide studied with AFM, *Cor. Sci.*, 2010, **52**, no. 4, 1103–1105. doi: [10.1016/j.corsci.2009.11.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.014)
 19. D-H. Xia, C. Pan, Z. Qin, B. Fan, S. Song, W. Jin and W. Hu, Covalent surface modification of LY12 aluminum alloy surface by self-assembly dodecyl phosphate film towards corrosion protection, *Prog. Org. Coat.*, 2020, **143**, 105638, doi: [10.1016/j.porgcoat.2020.105638](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105638)
 20. C. Pan, X. Wang, Y. Behnamian, Z. Wu, Z. Qin, D-H. Xia and W. Hu, Monododecyl phosphate film on LY12 aluminum alloy: pH-controlled self-assembly and corrosion resistance, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 161510. doi: [10.1149/1945-7111/abd3bb](https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd3bb)
 21. Y. Kobayashi and Y. Fujiwara, Corrosion protection of cerium conversion coating modified with a self-assembled layer of phosphoric acid mono-*n*-alkyl ester, *Electrochem. Sol. Let.*, 2006, **9**, no. 3, B15–B18. doi: [10.1149/1.2162328](https://doi.org/10.1149/1.2162328)
 22. G. Brunoro, A. Frignani, A. Colledan and C. Chiavari, Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion, *Cor. Sci.*, 2003, **45**, no. 10, 2219–2231. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00065-9)
 23. G. Žerjav and I. Milošev, Protection of copper against corrosion in simulated urban rain by the combined action of benzotriazole, 2-mercapto-benzimidazole and stearic acid, *Cor. Sci.*, 2015, **98**, 180–191. doi: [10.1016/j.corsci.2015.05.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.023)
 24. A.T. Simonović, Ž.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**, no 22, 12832–12841. doi: [10.1021/acsomega.0c00553](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00553)
 25. B.V. Appa Rao, M. Narsihma Reddy and B. Sreedhar, Self-assembled 1-octadecyl-1H-1,2,4-triazole films on copper for corrosion protection, *Prog. Org. Coat.*, 2014, **77**, no. 1, 202–212. doi: [10.1016/j.porgcoat.2013.09.009](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.009)

-
26. H. Tian, W. Li, K. Cao and B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Cor. Sci.*, 2013, **73**, 281–291. doi: [10.1016/j.corsci.2013.04.017](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.017)
 27. A. Rajalakshmi Devi, S. Ramesh and V. Periasamy, Corrosion protection of copper using amino acid self assembled monolayers, *JOS*, 2015, **5**, no. 8, 583–598. doi: [10.21276/jos](https://doi.org/10.21276/jos)
 28. W. Chen, S. Hong, H.B. Li, H.Q. Luo, M. Li and N.B. Li, Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled mono-layer, *Cor. Sci.*, 2012, **61**, 53–62. doi: [10.1016/j.corsci.2012.04.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.023)
 29. Ž. Petrović, M. Metikoš-Huković and R. Babić, Modification of copper with self-assembled organic coatings, *Prog. Org. Coat.*, 2008, **61**, no. 1, 1–6. doi: [10.1016/j.porgcoat.2007.08.006](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.08.006)
 30. H.Y. Ma, C. Yang, S.H. Chen, Y.L. Jiao, S.X. Huang, D.G. Li and J.L. Luo, Electrochemical investigation of dynamic interfacial processes at 1-octadecanethiol-modified copper electrodes in halide-containing solutions, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, no. 28, 4277–4289. doi: [10.1016/j.electacta.2003.08.003](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.003)
 31. D.A. Hutt and Ch. Liu, Oxidation protection of copper surfaces using self-assembled monolayers of octadecanethiol, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, no. 2, 400–411. doi: [10.1016/j.apsusc.2005.01.019](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.019)
 32. N. Wei, Y. Jiang, Y. Ying, X. Guo, Y. Wu, Y. Wen and H. Yang, Facile construction of a polydopamine-based hydrophobic surface for protection of metals against corrosion, *RSC Advances*, 2017, **7**, no. 19, 11528–11536. doi: [10.1039/c7ra00267j](https://doi.org/10.1039/c7ra00267j)
 33. Y. Yamamoto, H. Nishihara and K. Aramaki, Self-assembled layers of alkanethiols on copper for protection against corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, no. 2, 436. doi: [10.1149/1.2221064](https://doi.org/10.1149/1.2221064)
 34. F. Sinapi, S. Julien, D. Auguste, L. Hevesi, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, no. 12, 4228–4238. doi: [10.1016/j.electacta.2007.12.061](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.061)
 35. F. Sinapi, J. Delhalle and Z. Mekhalif, XPS and electrochemical evaluation of two-dimensional organic films obtained by chemical modification of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on copper surfaces, *Mater. Sci. Eng. C*, 2002, **22**, no. 2, 345–353. doi: [10.1016/S0928-4931\(02\)00210-2](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00210-2)
 36. F. Sinapi, I. Lejeune, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Comparative protective abilities of organothiols SAM coatings applied to copper dissolution in aqueous environments, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, no. 16, 5182–5190. doi: [10.1016/j.electacta.2006.12.087](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.087)
 37. A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, no. 4, 1533–1554. doi: [10.1021/cr9502357](https://doi.org/10.1021/cr9502357)

-
38. M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki, A chemical modification of alkanethiol self-assembled monolayers with alkyltrichlorosilanes for the protection of copper against corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, no. 8, 2018–2023, doi: [10.1149/1.2055053](https://doi.org/10.1149/1.2055053)
39. П.А. Акользин, *Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования*, 1982, Энергоиздат, Москва, 304 с.
40. В.Ф. Тяпков и Н.Л. Харитонова, Применение пленкообразующих аминов для обеспечения коррозионной стойкости конструкционных материалов оборудования и трубопроводов на энергоблоках АЭС (обзор), *Теплоэнергетика*, 2022, № 9, 22–32 doi: [10.56304/S0040363622090089](https://doi.org/10.56304/S0040363622090089)
41. В.П. Исаченко, *Теплообмен при конденсации*, 1977, Энергия, Москва, 240 с.
42. Г.А. Филиппов, Г.А. Салтанов и А.Н. Кукушкин, *Гидродинамика и теплообмен в присутствии поверхностно-активных веществ*, 1988, Энергоатомиздат, Москва, 184 с.
43. 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)
44. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, S.S. Vesely, T.T. Trang, D.D. Trung, P.N. Tu, M.V. Minh, C.N. Linh, N.V. Thang, S.G. Gubin, S.V. Bel'skii, I.K. Bel'skaya, N.N. Andreev and V.A. Karpov, Field tests of the efficiency of a mixture of octadecylamine and benzotriazole in the chamber protection of metals in the tropics, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 4, 1668–1678. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-16)
45. D. Yu and J. Tian, Superhydrophobicity: Is it really better than hydrophobicity on anti-corrosion? *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, **445**, 75–78. doi: [10.1016/j.colsurfa.2014.01.016](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.016)

Protection of metals with thin hydrophobic coatings

A.M. Semiletov and Yu.I. Kuznetsov*

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

*E-mail: kuznetsov@ipc.rssi.ru

Abstract

The article discusses the possibility of hydrophobization of the metal surface as a way to reduce their corrosion in an aggressive environment. The effectiveness of hydrophobic treatment depends on the metal, the hydrophobic reagent and the solvent. In some cases, passivation of metals is possible. Formation of a thin hydrophobic protective coating on metals is carried out not only from organic, but also from aqueous solutions, in which chemisorption of the hydrophobic agent plays an important role. The possibility of increasing the stability of the hydrophobic surface of the aluminum alloy AMg6 and its passive state during treatment with an aqueous solution of sodium oleyl sarcosinate with the addition of aminoethylaminopropyltrimethoxysilane is shown. Methods of copper hydrophobization and its protection with triazoles, thiazoles and mixed corrosion inhibitors based on them, as well as alkanethiols are considered.

Keywords: *corrosion, corrosion inhibitors, adsorption, passivation, hydrophobization.*