

УДК 620.197.3

Совместное использование солей редкоземельных металлов и супергидрофобных покрытий как способ повышения противокоррозионной устойчивости алюминиевых сплавов

А.А. Куделина, 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: sema11990@mail.ru*

Аннотация

Ингибиторы коррозии используются не только как самостоятельные средства защиты, но и для повышения антикоррозионных свойств лакокрасочных и конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах. Использование супергидрофобных (СГФ) покрытий является достаточно перспективным и эффективным методом защиты металлов и сплавов, тем не менее, невысокая устойчивость СГФ слоев в водных средах значительно ограничивает их практическое применение. В настоящей статье рассматривается комбинированный способ защиты от коррозии алюминиевого сплава Д16 в хлоридных растворах. Метод основан на повышении устойчивости и сохранении СГФ свойств покрытий стеариновой и октадецилфосфоновой кислот путем внесения небольших добавок ингибиторов (солей редкоземельных металлов церия и иттрия).

Ключевые слова: алюминий, супергидрофобизация, ингибиторы коррозии, редкоземельные металлы.

Поступила в редакцию 30.09.2025 г. После доработки 01.10.2025 г.; Принята к публикации 01.10.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-121-129](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-121-129)

Введение

Преимущество алюминиевых сплавов перед многими металлами обусловлено не только хорошими механическими свойствами, тепло- и электропроводностью, но и достаточно высокой коррозионной устойчивостью в атмосферных условиях благодаря образованию тонкой оксидной пленки. Однако во влажной атмосфере при воздействии агрессивных анионов, например Cl^- и SO_4^{2-} , оксидный слой локально разрушается, существенно снижая продолжительность эксплуатации металлоконструкций [1].

Ранее для защиты алюминиевых сплавов использовали соединения Cr(VI) [2], но из-за высокой токсичности хроматов их применение нежелательно и заменяется более безопасными ингибиторами коррозии (ИК) [3, 4]. Перспективными с экологической точки зрения являются ИК на основе соединений редкоземельных металлов (РЗМ), в основном солей церия Ce^{3+} [5]. В [6] показано, что добавки солей Ce^{3+} и La^{3+} в 0.05 M NaCl приводят к образованию нерастворимых гидроксидов на поверхности сплава AA2024, тормозящих как анодную, так и катодную реакции.

На образование и осаждение гидроксидов церия на поверхности алюминиевых сплавов в основном влияют концентрация Ce^{3+} и природа его солей [7]. В целом ингибирующий эффект катионов Ce^{3+} достигается за счет осаждения оксида/гидроксида церия, на катодных участках восстановления кислорода, при щелочном значении pH среды [6]. Существует предположение, что механизм ингибирования солями церия представляет собой локальный процесс, препятствующий коррозионным реакциям, протекающим рядом с интерметаллидными включениями алюминиевого сплава [8]. Однако, несмотря на высокую эффективность ИК на основе соединений редкоземельных элементов, их существенным недостатком является высокая цена [9].

Весьма эффективным методом защиты от атмосферной коррозии алюминиевых сплавов являются супергидрофобные (СГФ) покрытия [10–13]. Механизм защитного действия таких покрытий основан на подавлении активационных процессов коррозии за счет наличия слоя воздуха, захваченного внутрь канавок текстурированной поверхности, который отделяет металл от воздействия агрессивных ионов, растворенных в воде.

Анализ литературных данных по получению СГФ покрытий на поверхности алюминиевых сплавов показал, что, к сожалению, исследователи практически не затрагивают аспекты, связанные с сохранением СГФ свойств во времени при воздействии агрессивных растворов, например, хлоридных, что снижает возможность применения таких покрытий на практике. Тем не менее, одним из способов повышения устойчивости СГФ покрытий в растворах NaCl может быть *layer-by-layer* обработка поверхности алюминия в растворах стеариновой кислоты и триалкоксисиланов [13].

В настоящей статье рассмотрен комбинированный метод защиты алюминиевого сплава Д16 в водных растворах хлорида натрия, основанный на совместном применении СГФ покрытия и ИК. Этот подход не только может эффективно препятствовать возникновению локальной коррозии, но и способствовать сохранению СГФ свойств поверхности на существенно более длительный период времени. Реализация такого метода защиты интересна не только с научной точки зрения, но и весьма актуальна для практики, поскольку может существенно расширить область применения СГФ покрытий для защиты металлов от коррозии.

Методика эксперимента

Исследования проводили на алюминиевом сплаве Д16 состава (масс. %): Al – $90.9 \div 94.7$; Cu – $3.8 \div 4.9$; Fe – до 0.5; Si – до 0.5; Mn – $0.3 \div 0.9$; Cr – до 0.1; Ti – до 0.15; Mg – $1.2 \div 1.8$; Zn – до 2.5. Образцы, представляющие пластины размерами $30 \times 40 \times 2$ мм, зачищали наждачной бумагой различной зернистости (240, 400, 600, 800, 1000 и 1500), далее обезжиривали ацетоном, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при $t = 65^\circ\text{C}$.

В качестве ингибиторов были исследованы: хлорид церия $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитрат иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для получения СГФ покрытий на поверхности сплава Д16 использовали стеариновую (СК) и октадецилфосфоновую кислоты (ОДФК).

После механической полировки поверхность образцов подвергали воздействию оптоволоконного лазерного маркировщика ХМ-30 согласно методике, предложенной в [13]. Далее, для удаления металлической пыли, образующейся в процессе лазерной обработки (ЛО), образцы промывали этанолом и сушили на воздухе при $t = 65^\circ\text{C}$. Затем проводили обработку в этанольных растворах СК ($C = 10$ ммоль/л) или ОДФК ($C = 1$ ммоль/л), $\tau_{\text{обр}} = 1$ ч, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, далее для получения равномерной СГФ пленки образцы в течение 1 ч сушили воздухом при 120°C и промывали дистиллированной водой для удаления физически адсорбированных слоев. Для измерения значений краевого угла (Θ_c) статическим методом образцы помещали в лабораторную установку с встроенной фотокамерой Levenhuk и наносили на исследуемую поверхность каплю дистиллированной воды (объемом 3–5 мкл). Определение Θ_c проводили из фотоизображений капли с помощью графического редактора «Inkscape 1.3». Для получения достоверной характеристики смачивания, начальные величины Θ_c измеряли через 5–10 с после посадки капли на 5 различных участках поверхности каждого образца.

Защитная способность и устойчивость во времени СГФ покрытий СК определялась испытаниями образцов алюминиевых сплавов в лабораторных ячейках, содержащих хлорид натрия с $C = 0.05$ М и 0.5 М ($\approx 0.3\%$ и 3%-растворы NaCl) и добавки ИК.

ИК при $C_{\text{ин}} = 0.1 \div 1$ ммоль/л вводили в ячейку, содержащую раствор NaCl. Коррозионные испытания проводили при температуре $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в статических условиях. Осмотр образцов проводили 2 раза в сутки для установления времени: $\tau_{\text{кор1}}$ – до появления первого коррозионного поражения (питтинга), $\tau_{\text{СГФ}}$ – начала деградации СГФ состояния пленки (т.е. периодических измерений значения $\Theta_c < 150^\circ$), $\tau_{\text{кор2}}$ – при котором доля коррозионных поражений составляла не менее 50% от площади поверхности образца.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Устойчивость СГФ слоев на поверхности сплава Д16 в растворе 0.05 М NaCl

При гидрофобизации текстурированной лазером поверхности сплава Д16 этанольным раствором стеариновой кислоты формируется СГФ покрытие с высоким значением $\Theta_c = 159^\circ$, его устойчивость в 0.05 М NaCl мала, первые очаги коррозии наблюдаются уже через $\tau_{кор1} = 3$ сут испытаний. Дальнейшая выдержка приводит к постепенному разрушению СГФ покрытия и увеличению площади коррозионных поражений $\tau_{кор2} = 8$ сут.

Добавки CeCl_3 в 0.05 М NaCl, позволяют существенно повысить устойчивость СГФ слоев. В этом случае, эффективность защиты сплава возрастает с увеличением концентрации CeCl_3 в растворе хлорида (Рисунок 1).

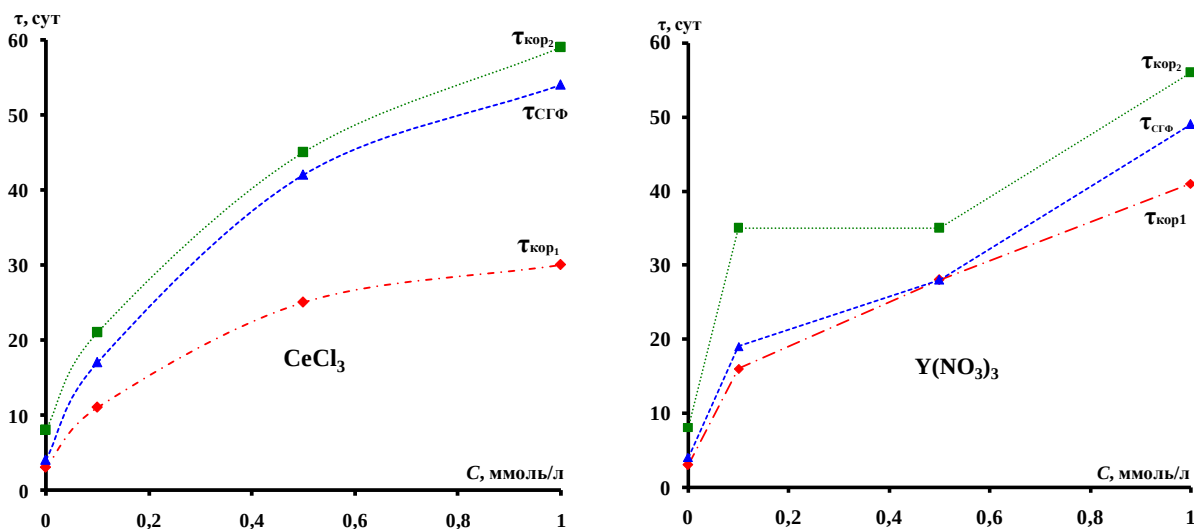


Рисунок 1. Зависимость коррозионных параметров ($\tau_{кор1}$, $\tau_{кор2}$, $\tau_{СГФ}$) для образцов сплава Д16 с СГФ покрытием СК в 0.05 М NaCl от концентрации CeCl_3 и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$.

При $C_{ин} = 1$ ммоль/л первые проявления коррозии на образцах наблюдаются через 30 сут испытаний, а далее её развитие происходит очень медленно, сохраняя устойчивость СГФ свойств покрытия вплоть до 54 сут. Очевидно, что это объясняется блокировкой ионами Ce^{3+} дефектов в СГФ покрытии.

В свою очередь, изменение природы аниона в составе соли Се способно несколько повысить защитную устойчивость СГФ слоев; так $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ при $C_{ин} = 1$ ммоль/л оказывается эффективнее CeCl_3 , а $\tau_{кор1} = 37$ сут.

Добавление в хлоридный раствор другой соли РЗМ – $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ также позволяет не только существенно повысить устойчивость СГФ слоев СК, но и эффективно препятствовать локальной депассивации поверхности сплава. Эффективность защиты катионами Y^{3+} также зависит от их содержания в хлоридном растворе, и повышается с увеличением $C_{ин}$ (Рисунок 1).

Таким образом, наличие в растворе хлорида катионов Ce^{3+} и Y^{3+} при $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л способно значительно увеличить индукционный период локальной коррозии СГФ покрытия.

После обработки поверхности сплава Д16 в этанольном растворе другого гидрофобного агента – ОДФК – также формируется СГФ покрытие с высоким значением краевого угла ($\Theta_c = 159^\circ$). Устойчивость СГФ слоев ОДФК в 0.05 М растворе NaCl оказывается несколько выше пленок СК, первые коррозионные поражения наблюдаются через 5 сут испытаний, а СГФ состояние теряется на 6 сут испытаний (Таблица 1).

Таблица 1. Значения коррозионных параметров ($\tau_{\text{кор1}}$, $\tau_{\text{кор2}}$, $\tau_{\text{СГФ}}$) для образцов сплава Д16 с СГФ покрытиями ОДФК без и с добавлением ИК в 0.05 М NaCl.

Подготовка поверхности и состав раствора	$\tau_{\text{кор1}}$, сут	$\tau_{\text{СГФ}}$, сут	$\tau_{\text{кор2}}$, сут
Фон	0.25	–	0.5
СГФ–ОДФК	5	6	7
Добавка ИК	C , ммоль/л		
CeCl_3	1.0	35	54
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1.0	51	85
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	1.0	52	79

Устойчивость СГФ слоев на поверхности сплава Д16 в растворе 0.5 М NaCl

В более концентрированном растворе 0.5 М NaCl сплав Д16 активно подвергается коррозии, а первые локальные поражения наблюдаются через 1 ч испытаний, далее во времени площадь коррозионных поражений растет, и через 5 ч испытаний их доля составляет не менее 50% площади образца. Образцы сплава с СГФ покрытием СК характеризуются большей коррозионной устойчивостью $\tau_{\text{кор1}} = 4$ ч, тем не менее, деградация СГФ состояния покрытия происходит в течение 5 ч испытаний. Наличие добавок CeCl_3 приводит к увеличению величины $\tau_{\text{кор1}} = 11$ сут, а СГФ свойства поверхности сохраняются в течение 12 сут испытаний. Внесение $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ оказывается эффективнее, а $\tau_{\text{кор1}} = 16$ сут, устойчивость же СГФ состояния сохраняется в течение 30 сут испытаний. Самым эффективным ИК оказывается $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, который не только увеличивает индукционный период возникновения коррозии $\tau_{\text{кор1}} = 21$ сут, но и эффективно тормозит её развитие, $\tau_{\text{кор2}} = 42$ сут. Таким образом, результаты испытаний в растворе 0.5 М NaCl свидетельствуют о высокой ингибиторной эффективности солей РЗМ и их способности сохранять СГФ свойства покрытия СК на поверхности сплава в течение 1 месяца испытаний.

Высокая эффективность катионов Ce^{3+} подтверждается и в сохранении СГФ свойств покрытия ОДФК. В отсутствие ИК в растворе первые коррозионные поражения на СГФ образцах сплава Д16 появляются через 1 сут испытаний, далее покрытие интенсивно разрушается, и через $\tau_{\text{кор}2} = 2$ сут поверхность сплава полностью подвергается коррозии. Внесение же $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л повышает время до появления первых коррозионных поражений до 35 сут, а их развитие продолжается до 51 сут (Рисунок 2). Добавка CeCl_3 в раствор также оказывается весьма эффективной $\tau_{\text{кор}1} = 32$ сут, а СГФ состояние сохраняется в течение 37 сут испытаний.

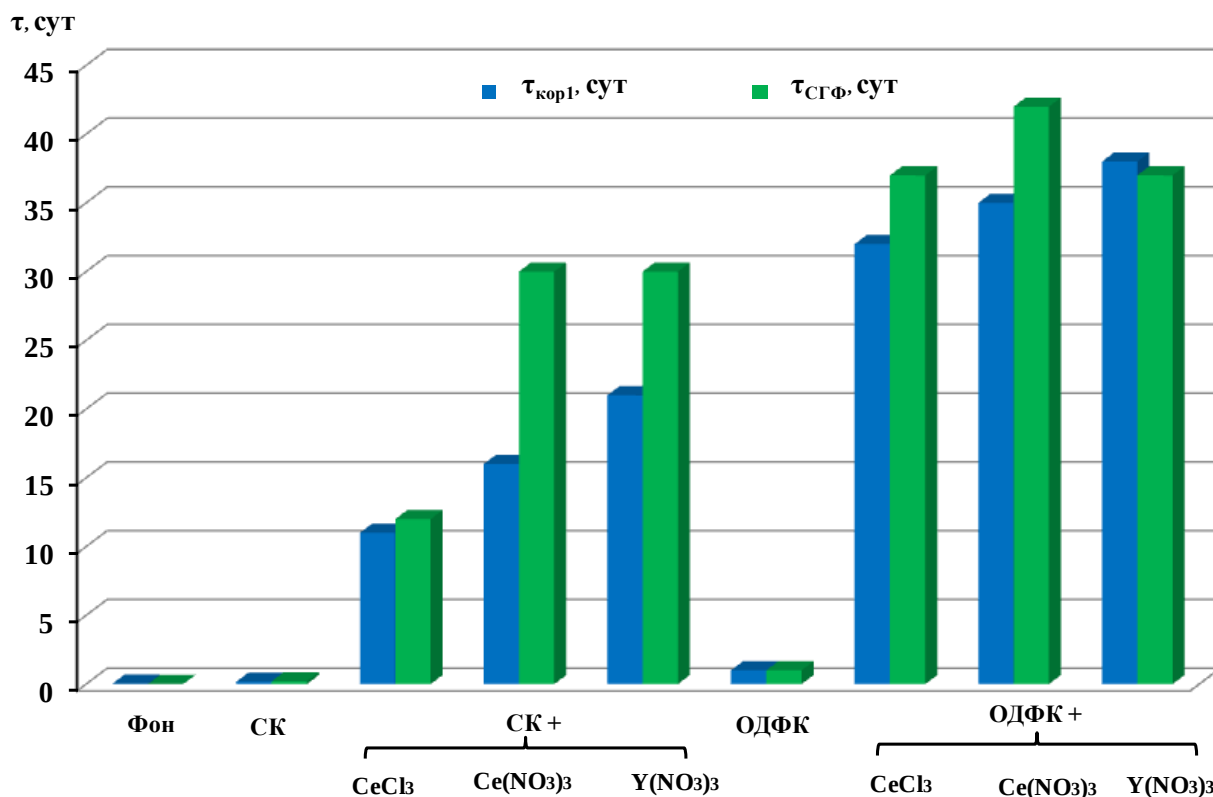


Рисунок 2. Значения коррозионных параметров ($\tau_{\text{кор}1}$, $\tau_{\text{СГФ}}$) для образцов сплава Д16 с СГФ покрытиями СК и ОДФК в 0.5 М NaCl с добавками ИК $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л.

Эффективным оказывается внесение в раствор и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, который также позволяет существенно повысить сохранение СГФ свойств и коррозионную стойкость сплава Д16. В этом случае потеря СГФ свойств наблюдается через 37 сут, что сравнимо с CeCl_3 , но первые коррозионные поражения обнаружены только на 38 сут испытаний. Таким образом, результаты испытаний в хлоридных растворах демонстрируют высокие ингибирующие свойства солей РЗМ и их способность сохранять СГФ свойства покрытия в течение длительного времени.

Выводы

1. Покрытия, сформированные из растворов ОДФК, оказываются устойчивее слоев СК к воздействию 0.05 М NaCl, что обусловлено более сильным взаимодействием фосфоновой группы с поверхностью сплава Д16.
2. Добавки солей редкоземельных металлов (CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) позволяют существенно повысить устойчивость супергидрофобных слоев СК и ОДФК в хлоридных растворах (0.05 и 0.5 М NaCl) и эффективно препятствовать коррозии образцов сплава Д16. По увеличению степени защиты и способности повысить устойчивость СГФ слоев, неорганические ИК можно расположить в следующий ряд: $\text{CeCl}_3 < \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 < \text{Y}(\text{NO}_3)_3$.
3. Предложенный комбинированный метод защиты может существенно расширить возможности применения СГФ покрытий на практике не только для предотвращения атмосферной коррозии, но и их использования в водных средах.

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. L.F. Mondolfo, Aluminum Alloys: Structure and Properties, Elsevier: UK, 2013, 982 p.
2. M.W. Kendig and R.G. Buchheit, Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, *Corrosion*, 2003, **59**, 379–400. doi: [10.5006/1.3277570](https://doi.org/10.5006/1.3277570)
3. Kl. Khanari and M. Finsgar, Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review, *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, **12**, 4646–4663. doi: [10.1016/j.arabjc.2016.08.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009)
4. 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**, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
5. J. De Damborenea, A. Cinde and M.A. Arenas, Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions, in *book Rare Earth based Corrosion Inhibitors*. Eds. M. Forsyth and B. Hinton, Woodhead Publishing, 2014, 319 p. doi: [10.1533/9780857093585.84](https://doi.org/10.1533/9780857093585.84)
6. K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka and M.G.S. Ferreira, Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 5515–5528. doi: [10.1021/jp0560664](https://doi.org/10.1021/jp0560664)

-
7. P. Rodic and I. Milosev, Corrosion inhibition of pure aluminium and alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by cerium(III) and cerium(IV) salts, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, 85–93. doi: [10.1149/2.0431603jes](https://doi.org/10.1149/2.0431603jes)
 8. T. Hu, H. Shi, T. Wei, F. Liu, S. Fan and E-H. Han, Cerium tartrate as a corrosion inhibitor for AA 2024-T3, *Corr. Sci.*, 2015, **95**, 152–161. doi: [10.1016/j.corsci.2015.03.010](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.010)
 9. A.E. Hughes, J.M.C. Mol and I.S. Cole, The cost and availability of rare earth-based corrosion inhibitors, in book *Rare Earth-based Corrosion Inhibitors*. Eds. M. Forsyth and B. Hinton, Woodhead Publishing, 2014, 319 p. doi: [10.1533/9780857093585.291](https://doi.org/10.1533/9780857093585.291)
 10. G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, S. Khorsand, S. Sokhanvar and A. Kaboli, Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability, *Arab. J. Chem.*, 2020, **13**, 1763–1802. doi: [10.1016/j.arabjc.2018.01.013](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.01.013)
 11. S.L. Zheng, C. Li, Q.T. Fu, M. Li, W. Hu, Q. Wang, M.P. Du, X.C. Liu and Z. Chen, Fabrication of self-cleaning superhydrophobic surface on aluminum alloys with excellent corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, **276**, 341–348. doi: [10.1016/j.surfcoat.2015.07.002](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.002)
 12. Z. Lu, P. Wang and D. Zhang, Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment, *Corr. Sci.*, 2015, **91**, 287–296. doi: [10.1016/j.corsci.2014.11.029](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.029)
 13. A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov, O.Yu. Grafov and Yu.I. Kuznetsov, Stability of superhydrophobic layers formed by organic acids on the surface of aluminum alloy 6063, *Coatings*, 2022, **12**, 1468. doi: [10.3390/coatings12101468](https://doi.org/10.3390/coatings12101468)

Combined application of rare-earth metal salts and superhydrophobic coatings as a way to increase the corrosion resistance of aluminum alloys

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

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

**E-mail: sema11990@mail.ru*

Abstract

Corrosion inhibitors are used not only as separate protective agents, but also to enhance the anticorrosive properties of paint and conversion coatings on aluminum alloys. The use of superhydrophobic (SHP) coatings is a fairly promising and effective method of protecting metals and alloys, however, the low stability of SHP layers in aqueous media significantly limits their practical application. This article discusses a combined corrosion protection method for aluminum alloy D16 in chloride solutions. The method is based on increasing the stability and preserving the SHP properties of coatings made from stearic and octadecylphosphonic acids by adding small additives of inhibitors (salts of rare-earth metals cerium and yttrium).

Keywords: *aluminum, superhydrophobization, corrosion inhibitors, rare-earth metals.*