

УДК 620.193.2

Влияние предварительной модификации поверхности органосиланами на атмосферную коррозию металлов

М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева*, Т.А. Юрасова, А.А. Рыбкина, Е.В. Терехова

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4

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

Аннотация

Разработаны способы предварительной модификации поверхности конструкционных металлов композициями на основе органосиланов. Композиции состояли из растворов как индивидуальных органосиланов, так и двухкомпонентных смесей, состоящих из двух органосиланов или из органосилана и органического ингибитора коррозии. В результате такой модификации на поверхности металла формируется самоорганизующийся силоксановый полимерно/олигомерный наноразмерный слой, способный менять физико-химические свойства поверхности металла, в частности, снижать склонность металла к коррозионному разрушению. В настоящей работе представлены результаты одногодových натурных коррозионных испытаний конструкционных металлов: стали, меди, цинка, поверхность которых модифицирована композициями на основе органосиланов.

Показано, что предварительная модификация поверхности металлов этими композициями приводит к ингибированию, как равномерной, так и локальной коррозии металлов. Наибольшее ингибирующее действие продемонстрировали двухкомпонентные модифицирующие композиции: смеси винил- и аminosилана, винилсилана и бензотриазола. Рассмотрен механизм ингибирования коррозии слоями, сформированными в результате модификации поверхности двухкомпонентными смесями.

Ключевые слова: *органосиланы, поверхность металла, самоорганизующиеся силоксановые полимерные слои, атмосферная коррозия, натурные коррозионные испытания, ингибирование коррозии, локальная коррозия.*

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.; После доработки 02.03.2023 г.; Принята к публикации 06.03.2023 г.

Введение

Металлы в настоящее время остаются основным конструкционным материалом, однако при всех достоинствах они имеют очень существенный недостаток – подвергаются разрушению под действием окружающей среды, Борьба с коррозией металлов является важной и актуальной научно-технической проблемой. Значительная часть металлических сооружений и конструкций эксплуатируется в условиях открытой атмосферы, поэтому атмосферная коррозия является наиболее распространенным видом разрушения металлов [1]. Под атмосферной коррозией понимают разрушение металлов в воздушных средах с физико-химическими параметрами, присущими реальной атмосфере [2]. Проблема атмосферной коррозии приобрела в последние десятилетия первостепенное значение. Трудно найти отрасль промышленности, в которой не было бы проблемы защиты оборудования или изделий от атмосферной коррозии. Этому виду коррозионного разрушения, с которым человечество встречалось уже на начальных стадиях развития цивилизации, подвержены практически все металлические конструкции, эксплуатируемые в природных средах. К ним относятся наземные и гидротехнические сооружения, горно-шахтное оборудование, промышленные изделия, радиоэлектронное оборудование, инженерные сооружения, такие, как верхние надстройки кораблей, мосты, средства связи, эстакады морских нефтепромыслов, оборудование химических и металлургических заводов, подвижной состав железнодорожного транспорта, автомобильный и авиационный транспорт, военная техника, сельскохозяйственные машины и пр. Огромное количество машин, изделий, приборов, инструментов, запасных частей, хранящихся на складах или транспортируемых по морю и железной дороге, также подвергаются в той или иной мере атмосферной коррозии. Мировые расходы на атмосферную коррозию превышают 100 млн. долларов в год [3]. Особенно актуально ингибировать коррозию самого распространенного конструкционного металлического сплава – углеродистой стали, но не менее важно снижать скорость коррозии таких цветных металлов, как медь и цинк, поскольку вынос ионов прородированного металла в окружающую среду может наносить непоправимый вред экологии планеты [3].

Таким образом, разработка эффективных способов борьбы с атмосферной коррозией является важной и актуальной научно-технической, экономической и экологической задачей.

Органические силаны общей формулы $R_nSi(OR')_{4-n}$ – это соединения, способные адсорбироваться на поверхность металла, прочно связываясь с ней посредством связей $Me-O-Si$ [4–6] и формировать на металле тонкие поверхностные полимерные самоорганизующиеся кремнийорганические слои, которые могут менять свойства поверхности, в частности ингибировать коррозию таких металлов, как железо и сталь [7–9], цинк [10] и медь [11, 12]. Более того, полагают, что кремнийорганические поверхностные слои, получаемые в результате адсорбции органосиланов на металле

способны заменить токсичные и запрещенные к использованию хроматные покрытия [5, 13]. В связи с вышеизложенным, можно ожидать, что такие поверхностные слои будут препятствовать протеканию процессов атмосферной коррозии металлов.

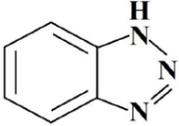
Целью настоящей работы было изучить влияние кремнийорганических поверхностных слоев на атмосферную коррозию металлов.

1. Методика эксперимента

Натурные коррозионные испытания проводили на металлических образцах прямоугольной формы, размером 100×50 мм в соответствии с [14, 15], изготовленных из углеродистой хладнокатаной стали (марка 08пс, [16] массовое содержание С = 0,05–0,11%), цинка (марка Ц0 [17], массовое содержание Zn = 99,975%) и меди (марка М1 [18], массовое содержание Cu = 99,96%). Предварительная подготовка образцов перед экспозицией заключалась в механической зачистке поверхности на шлифовальном станке (маркировка наждачной бумаги Р 1000, размер зерна шлифовальной шкурки 14–20 мкм) и обезжиривании этиловым спиртом.

В Таблице 1 представлены соединения, использованные в работе для модифицирования поверхности металлов.

Таблица 1. Соединения–модификаторы, использованные в работе.

№	Условное обозначение	Название	Химическая формула
1	ВС	Винилтриметоксисилан	$CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$
2	АС	γ-Аминопропилтриэтоксисилан	$NH_2(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$
3	ДАС	Аминоэтиламинопропилтриметоксисилан-диаминсилан	$NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
4	МС	γ-Метакрилоксипропилтриметоксисилан	$CH_2=C \begin{array}{l} \\ CH_3 \end{array} - \overset{O}{\parallel} C - O - CH_2 - CH_2 - Si \begin{array}{l} / OCH_3 \\ \backslash OCH_3 \\ \backslash OCH_3 \end{array}$
5	БТА	1,2,3-бензотриазол	

Модифицирование поверхности образцов проводили путем полного погружения металлических пластин в водный или органический раствор модификаторов (Таблица 2) на 10 минут.

Таблица 2. Состав растворов, используемых для модифицирования поверхности металлических образцов.

№	Модифицирующие соединения		Растворитель
	1–ый компонент	2–ой компонент	
1	0,01% ВС	–	H ₂ O
2	0,1% ВС	–	H ₂ O
3	1% ВС	–	H ₂ O
4	2% ВС	–	H ₂ O
5	3% ВС	–	H ₂ O
6	5% ВС	–	H ₂ O
7	0,01% АС	–	H ₂ O
8	0,1% АС	–	H ₂ O
9	1% АС	–	H ₂ O
10	2% АС	–	H ₂ O
11	1% ДАС	–	H ₂ O
12	1 мМ БТА	–	H ₂ O
13	10 мМ БТА	–	H ₂ O
14	1% МС	–	C ₂ H ₅ ОН
15	1% ВС	1% АС	H ₂ O
16	1% ВС	1 мМ БТА	C ₂ H ₅ ОН
17	1% ВС	10 мМ БТА	C ₂ H ₅ ОН

После модификации образец погружали в растворитель на 1 мин для удаления избытка модификатора и затем сушили на воздухе. В работе использовали как моно-, так и бикомпонентные системы: однокомпонентные растворы: 1% ВС, 3% ВС, 1% АС, 2% АС, 1% ДАС в воде; однокомпонентные растворы 1% МС, 1 мМ БТА, 10 мМ БТА в этиловом спирте; двухкомпонентные: раствор смеси [1% ВС+1% АС] в воде и раствор смеси [1% ВС+1 мМ БТА] в этиловом спирте.

Все растворы готовили из реактивов марки “х.ч.” на дистилляте.

Натурные коррозионные испытания проводили в соответствии с [15, 19] на испытательной площадке Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН, расположенной на юго-западе Москвы. В соответствии с [20] категория коррозивности атмосферы на испытательной площадке по отношению к таким металлам, как углеродистая сталь, цинк и медь – С3 (средняя). Испытания проводили в жалюзийной будке. Образцы закрепляли на испытательных стендах согласно

[15, 19]. Было поставлено на испытания по 5 образцов каждой системы. По окончании годовых испытаний, коррозию оценивали гравиметрически. Перед взвешиванием удаляли продукты коррозии, используя стандартные методы [21].

Скорость коррозии металла после натуральных испытаний – K (мм/год) определяли по формуле (1):

$$K = \frac{\Delta L}{\tau} \quad (1)$$

где ΔL – изменение толщины образца, рассчитанное по (2) [22], τ – продолжительность испытаний (год)

$$\Delta L = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (2)$$

где ρ – плотность металла (г/мм³), Δm – потеря массы образца на единицу площади (г/мм²), определяемая по (3) [22]:

$$\Delta m = \frac{(m_0 - m_1)}{S} \quad (3)$$

где m_0 – масса образца до испытаний (г), m_1 – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии (г), S – площадь поверхности образца (мм²).

Эффективность ингибирования коррозии металла оценивали по величине коэффициента торможения (ингибирования) [23]:

$$\gamma = \frac{K}{K_{\text{ing}}} \quad (4)$$

где K – коррозия (скорость коррозии) металла без ингибирования, K_{ing} – коррозия металла при использовании ингибиторов коррозии. Чем выше γ , тем эффективнее ингибирование коррозии.

После окончания натуральных испытаний, снятия образцов с экспозиции и удаления продуктов коррозии, количество коррозионных дефектов на единицу площади поверхности и их геометрические размеры определялись с помощью метода оптической микроскопии. В работе использовали оптический микроскоп Carton SPZT50 (увеличение $\times 200$). Увеличенное изображение участка поверхности фиксировали при помощи цифровой CMOS видеокамеры Амоуса АС-300, подключенной к окуляру через переходник. Разрешение камеры в пикселях составляет 2048×1536 . Данные с камеры передавались на персональный компьютер и обрабатывались в графическом редакторе Corel PHOTO-PAINT X3.

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro MF. Образцы после зачистки наждачной бумагой марки “0” дополнительно отмывались в ультразвуковой ванне “Сапфир-0,8 ТЦ” в смеси $C_2H_5OH:C_7H_8OH=1:1$ в течение 25 мин. С целью

исключения влияния краевых эффектов на торцах образца после модифицирования и высушивания на воздухе в течение 120 мин образец покрывали химически стойким лаком, оставляя “открытое окно” так, что площадь рабочей поверхности электрода составляла 1 см². Измерения проводили в боратном буферном растворе (0,4 М Н₃ВО₃+0,1 М Na₂В₄О₇·10 Н₂О), рН 6,7, с добавкой 0,1 М NaCl. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод площадью 1,2 см², а потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Все приведенные значения потенциала даны относительно нормального водородного электрода (н.в.э.).

2. Результаты и обсуждение

Известно [24], что величина потенциала коррозии металла ($E_{кор}$) может указывать на изменения состояния поверхности образца, в частности, смещение потенциала в анодную область может свидетельствовать о переходе металла в пассивное состояние, поэтому влияние модифицирования на состояние поверхности металла можно оценивать по изменению потенциала коррозии. Изучая влияние поверхностных полимерных кремнийорганических слоев на электрохимическое поведение металлов, мы, в первую очередь, обращали внимание на изменение величины потенциала коррозии.

В Таблице 3 приведены значения $E_{кор}$ образцов металлов, обработанных модифицирующими составами. Стабилизация значения $E_{кор}$ происходила в течение 60 секунд после погружения образца в раствор, в дальнейшем изменение значения $E_{кор}$ не превышало 0,05 мВ/мин.

Таблица 3. Значения потенциала коррозии ($E_{кор}$) образцов металлов без предварительной обработки поверхности и модифицированной композициями на основе органосиланов. Боратный буферный раствор (рН 6,7) с добавкой 0,1 М NaCl.

№	Состав модифицирующего раствора	$E_{кор}$, В (н.в.э.)		
		медь	цинк	сталь
1	без модификации	-0,020	-0,835	-0,405
2	1% ВС	-0,027	-0,834	-0,137
3	3% ВС	-0,083	-0,770	-0,098
4	1% ВС+1% АС	0,048	-0,796	-0,078
5	1% ВС+1 мМ БТА	0,001	-0,830	-0,116

Полученные результаты показали, что предварительная модификация поверхности металлов композициями на основе органосиланов приводит к смещению

$E_{кор}$ в положительную сторону, что в условиях кислородной деполаризации может указывать на ингибирование коррозии металлов кремнийорганическими поверхностными слоями [24]. Ускоренные коррозионные испытания, проведенные ранее и описанные в [25], показали снижение скорости коррозии углеродистой стали после модифицирования ее органосиланами.

Для оценки влияния поверхностных кремнийорганических слоев на атмосферную коррозию на Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН были проведены длительные натурные испытания образцов цветных металлов и углеродистой стали, модифицированных композициями на основе органосиланов.

Результаты годовых натурных испытаний показали, что предварительная модификация поверхности металла композициями на основе органосиланов приводит к ингибированию коррозии металлов в городской атмосфере. На Рисунках 1–4 представлены данные по скоростям коррозии металлов после годовой экспозиции металлических образцов, полученные гравиметрическим методом. Из рисунков можно видеть уменьшение скорости атмосферной коррозии металлов, предварительно модифицированных композициями на основе органосиланов. Наиболее эффективно ингибируют коррозию поверхностные слои, сформированные при модификации поверхности растворами двухкомпонентных (BC–AC и BC–БТА) композиций (Таблица 2). Поскольку скорость коррозии рассчитывали на основании гравиметрических данных, можно утверждать, что поверхностные кремнийорганические слои ингибируют равномерную коррозию металлов. Ранее [26] было показано, что модификация полимерного покрытия смесью (BC+AC) обеспечивала эффективное ингибирование коррозионного растрескивания трубной стали.

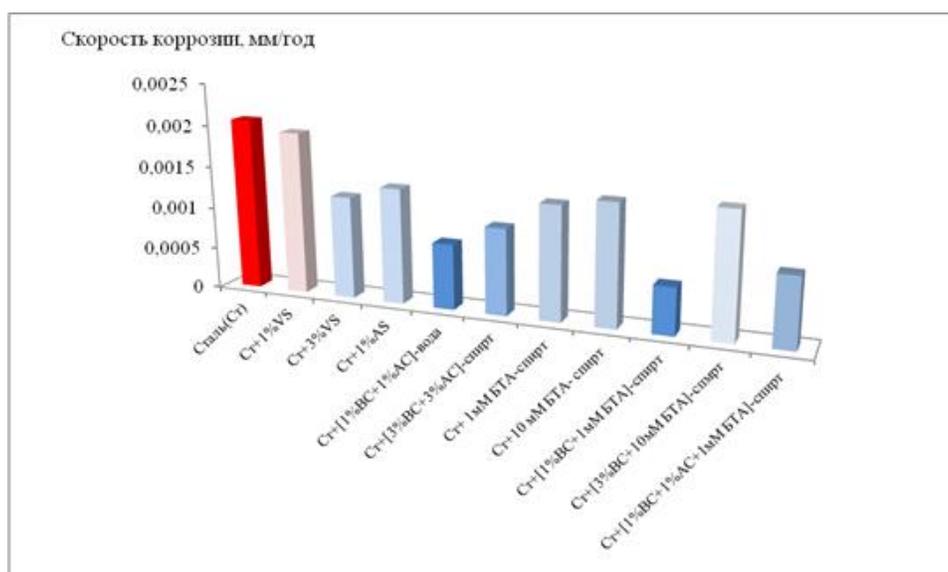


Рисунок 1. Влияние предварительной модификации поверхности металла композициями на основе органосиланов на атмосферную коррозию углеродистой стали.

Натурные коррозионные испытания, городская атмосфера, Московская коррозионная станция, жалюзийная будка. Продолжительность испытаний – 1 год.
Оценка коррозии – гравиметрия.

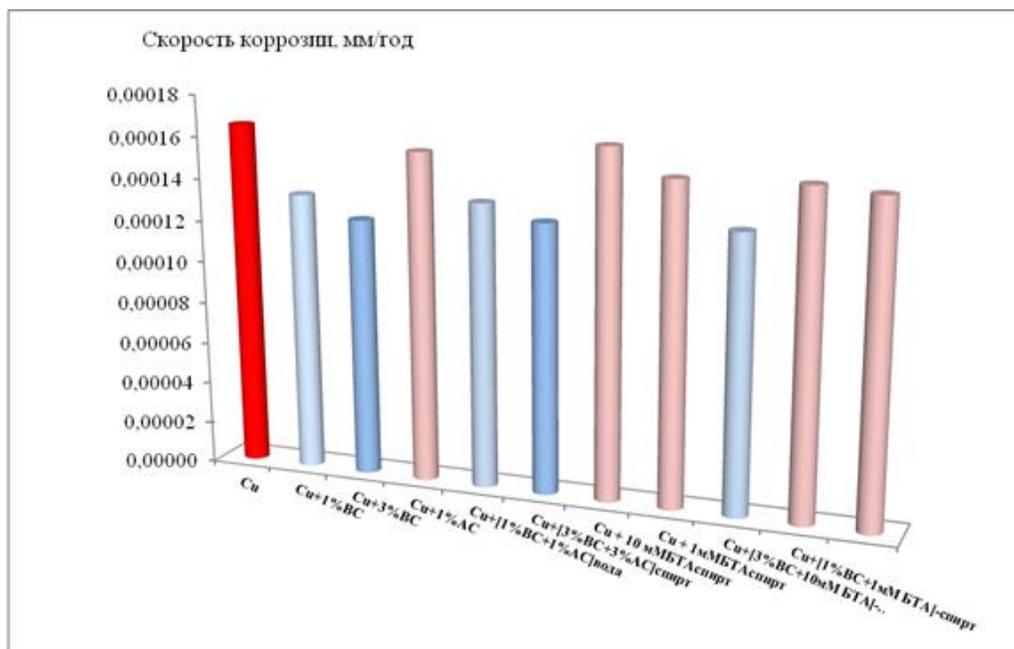


Рисунок 2. Влияние предварительной модификации поверхности металла композициями на основе органосиланов на атмосферную коррозию меди. Натурные коррозионные испытания, городская атмосфера, Московская коррозионная станция, жалюзийная будка. Продолжительность испытаний – 1 год.
Оценка коррозии – гравиметрия.

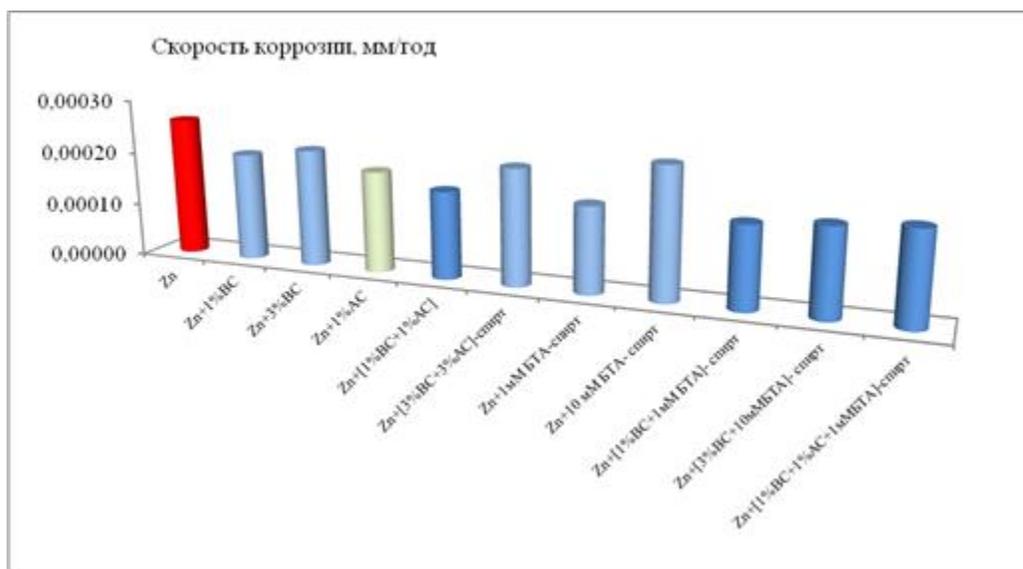


Рисунок 3. Влияние предварительной модификации поверхности металла композициями на основе органосиланов на атмосферную коррозию цинка. Натурные коррозионные испытания, городская атмосфера, Московская коррозионная станция, жалюзийная будка. Продолжительность испытаний – 1 год. Оценка коррозии – гравиметрия.

По результатам натуральных атмосферных коррозионных испытаний установлено, что предварительная модификация поверхностей конструкционных металлов композициями на основе органосиланов приводит к ингибированию равномерной коррозии металлов. В Таблице 4 приведены величины коэффициентов торможения атмосферной коррозии металлов, модифицированных органосилановыми композициями. Из таблицы видно, что модификация поверхности растворами индивидуальных силанов незначительно ингибирует коррозию. Величина коэффициента торможения в случае использования для модифицирования 1% раствора органосилана, варьируется от 1,44 (для стали) до 1,79 (для меди). Увеличение концентрации модифицирующего раствора до 3% приводит к незначительному повышению коэффициента торможения (Таблица 4). Более существенное ингибирование наблюдали в случае использования смесевых модифицирующих композиций. Для смеси винилсилана и БТА коэффициент торможения повышался до величины 4,46 (медь). Еще более эффективное ингибирование наблюдали в случае смеси винил- и аminosиланов: величина γ увеличивалась до 5,1 (медь).

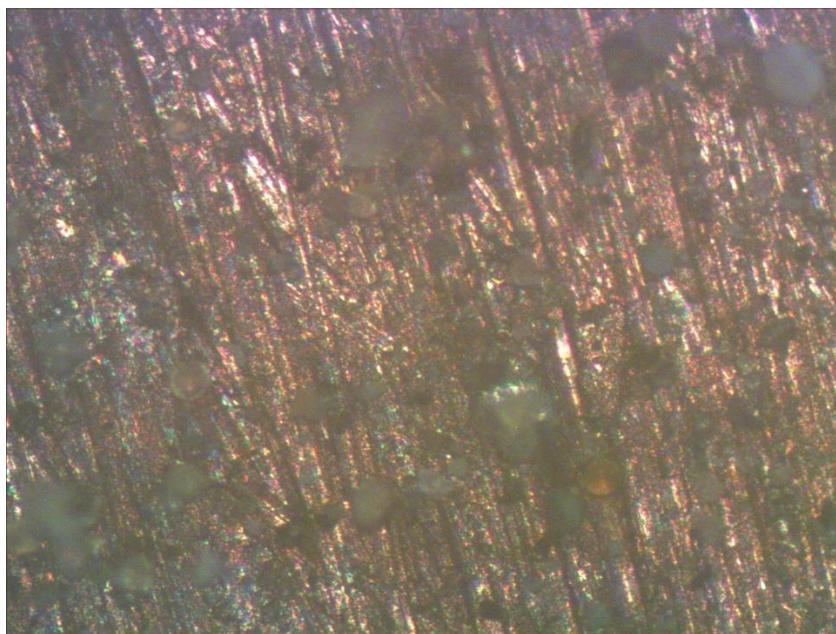
Таблица 4. Коэффициент торможения равномерной атмосферной коррозии (γ) металлов после модификации их поверхности композициями на основе органосиланов.

Модифицирующий раствор	Коэффициент торможения равномерной коррозии γ (гравиметрические данные)		
	медь	цинк	сталь
Без обработки поверхности	1,00	1,00	1,00
1 % раствор ВС в воде	1,79	1,52	1,44
3 % раствор ВС в воде	1,88	1,43	1,76
1 % раствор АС в воде	1,82	1,34	1,57
спиртовой раствор смеси: [1 % ВС+1 мМ БТА]	4,46	2,53	3,09
водный раствор смеси: [1 % ВС+1 % АС]	5,10	3,80	3,79

Оптико-микроскопическое исследование образцов металлов после годовых натуральных испытаний показало, что коррозия металлов имеет локальный характер: на поверхности металла имеются дефекты двух типов (каверны и питтинги).

На микрофотографии участка поверхности меди после 1 года испытаний (рис. 4, а) можно видеть, что поверхность металла равномерно покрыта плотным слоем продуктов коррозии. После удаления продуктов коррозии на поверхности наблюдались “линии зачистки”, т.е. следы, образовавшиеся на поверхности после ее полировки (при подготовке образцов к испытаниям) и коррозионные дефекты – питтинги. На немодифицированной поверхности меди мелкие дефекты сосредоточены внутри “линий зачистки”, плотно заполняя их. Более крупные дефекты наблюдали и на условно гладких областях между “линиями зачистки” (рис.4, б). Величина среднего диаметра таких дефектов составляла около 4,5 мкм. Осмотр образцов меди, предварительно модифицированных 1% раствором ВС, показал, что и в этом случае металл корродирует локально. Вся поверхность образца была покрыта мелкими дефектами, средний диаметр которых не превышал 3 мкм. Таким образом, предварительная модификация поверхности меди 1% раствором ВС приводит к ингибированию атмосферной коррозии меди, однако ингибирующий эффект невелик (Таблица 4). Увеличение концентрации ВС до 3% и использование для модифицирования аminosилана не препятствовало протеканию локальной коррозии меди. Осмотр образцов, модифицированных 3% раствором ВС, показал наличие питтингов на поверхности. Причем более мелкие располагались на “линиях” зачистки, более крупные – на “гладкой” поверхности (между линиями) образца.

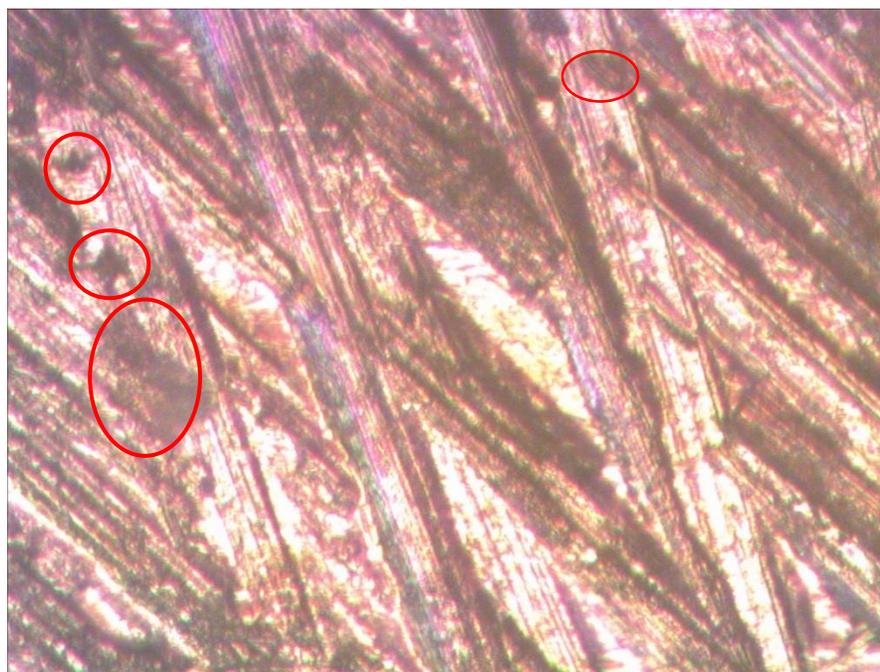
Величина среднего диаметра питтинга составила 3,5 мкм. Осмотр образцов, модифицированных растворами на основе аminosилана (АС) показал, что после годовых испытаний поверхность была покрыта питтингами, средний диаметр которых составил около 4 мкм, причем дефекты были расположены и на “линиях зачистки”, и на “гладкой” поверхности.



а



б



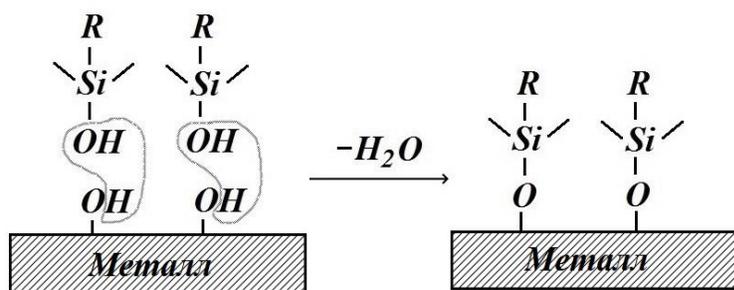
в

Рисунок 4. Микрофотография участка поверхности немодифицированного медного образца после проведения годовых натуральных испытаний в городской атмосфере: а – до удаления продуктов коррозии; б – после удаления продуктов коррозии, увеличение $10\times$; зеленой окружностью отмечен участок с питтингами для более подробного рассмотрения; в – участок поверхности (выделенный на рис. 4, б), увеличение $20\times$. Красными окружностями или овалами выделены коррозионные дефекты (питтинги).

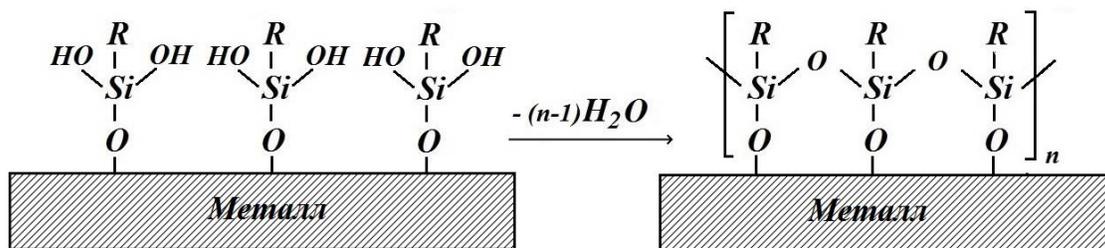
Таким образом, модификация поверхности меди однокомпонентными растворами композиций приводит к незначительному ингибированию атмосферной коррозии меди. Наиболее эффективным из использованных оказался модифицирующий раствор 1% винилсилана, однако ингибирующий эффект невелик и уступает эффекту традиционно используемых органических ингибиторов коррозии [27].

Как отмечалось выше, кроме однокомпонентных модифицирующих растворов, использовали и обработку поверхности растворами двух компонентов. Проведение оптико-микроскопического исследования поверхности меди, модифицированной растворами двухкомпонентных смесей, после годовых натуральных коррозионных испытаний показало, что на поверхности имеются питтинги, однако количество их значительно меньше, чем в случае немодифицированного металла и однокомпонентных модифицирующих растворов. Кроме того, после модифицирования раствором двухкомпонентной смеси питтинги были зафиксированы только на “линиях зачистки” и не наблюдались на “гладкой” поверхности. Средний диаметр питтинга был менее 2 мкм. По-видимому,

модификация смесью винил- и аминосодержащих силанов приводит к более прочному связыванию силанового слоя с поверхностью и формированию более плотно сшитого поверхностного слоя, поскольку считается, что аминосоединения являются катализаторами следующих реакций [5, 28]: гидролиза органосиланов с образованием органосиланолов ($R-Si(OH)_3$) (реакция (5)), конденсации молекул силанов с поверхностными гидроксильными группами [5, 28] (реакция (6)), конденсации (полимеризации) соседних адсорбированных молекул, содержащих силанольные группы (реакция (7)) [5, 27, 28]. Более того, аминосодержащие силаны, в частности, аминоприпилтриэтоксисилан, являются самокатализаторами при связывании с гидроксильрованной поверхностью [28].



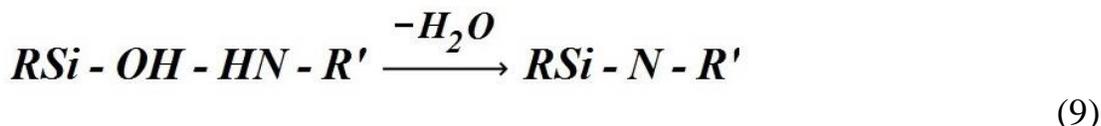
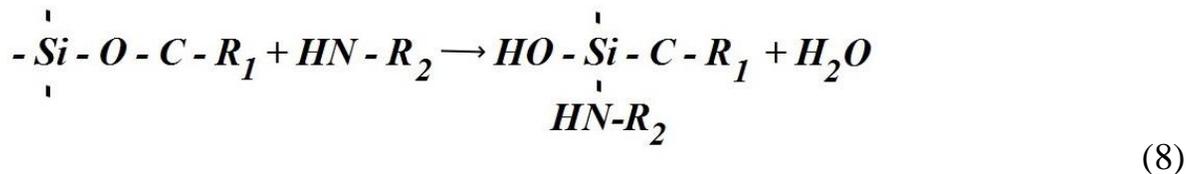
(6)



(7)

Что касается использования двухкомпонентной смеси, состоящей из винилсилана (ВС) и бензотриазола (БТА), то в последние десятилетия в литературе, посвященной ингибиторам коррозии, обозначилась тенденция использования смесевых ингибирующих композиций [8, 26, 29], поскольку они часто демонстрируют синергетическое действие. В частности, при использовании смесей органических ингибиторов коррозии с органосиланами [8, 12, 29, 30], отмечается, что в смеси эффективность ингибитора коррозии значительно повышается. Соединения класса триазолов являются эффективными ингибиторами коррозии цветных металлов [31]. Для изучения влияния смесей органосиланов и ингибиторов коррозии на атмосферную коррозию использовали смесь винилсилана с бензотриазолом (БТА). В этом случае наблюдали увеличение эффективности ингибитора коррозии, поскольку можно предполагать формирование более плотно сшитого поверхностного слоя за

счет протекания реакции конденсации силанольных и аминогрупп [8] с образованием связей Si–N (реакция (8) и (9)) в объеме поверхностного слоя.



Реакция (8) протекает параллельно с реакцией (7), приводя к образованию большего числа поперечных (сшивающих) связей в поверхностной пленке. В результате на поверхности образуется кремний–азольный слой с более высокой степенью сшивки, чем в случае однокомпонентной композиции (где протекает только реакция (7)). Этот слой препятствует проникновению агрессивных компонентов среды к поверхности, имеет улучшенные блокировочные характеристики и способен более эффективно ингибировать коррозию.

Как и ожидали, смесь ВС с БТА ингибирует локальную коррозию меди. Так, после годовой экспозиции, средний диаметр питтингов на меди, модифицированной раствором смеси ВС и БТА, уменьшался почти в 3 раза, по сравнению с немодифицированной медью, и почти в 2 раза, по сравнению с модификацией раствором ВС.

Таким образом, модифицирование поверхности меди раствором двухкомпонентной смеси на основе органосиланов приводит к ингибированию питтинговой атмосферной коррозии меди.

На Рисунке 3 представлены результаты гравиметрических измерений скоростей коррозии цинка после года натуральных коррозионных испытаний в городской атмосфере. Из рисунка можно видеть, что предварительная модификация поверхности композициями составов, способствует ингибированию атмосферной коррозии цинка. Максимальная эффективность ингибирования достигалась, как и в случае меди, после модифицирования растворами двухкомпонентных смесей (Таблица 4).

Оптико–микроскопическое исследование образцов после коррозионных испытаний показало, что цинк под действием городской атмосферы, также как и медь, корродирует локально. На поверхности немодифицированного цинка обнаружили крупные дефекты (от 10 до 30 мкм в количестве 20 шт/мм²) (Рисунок 5).

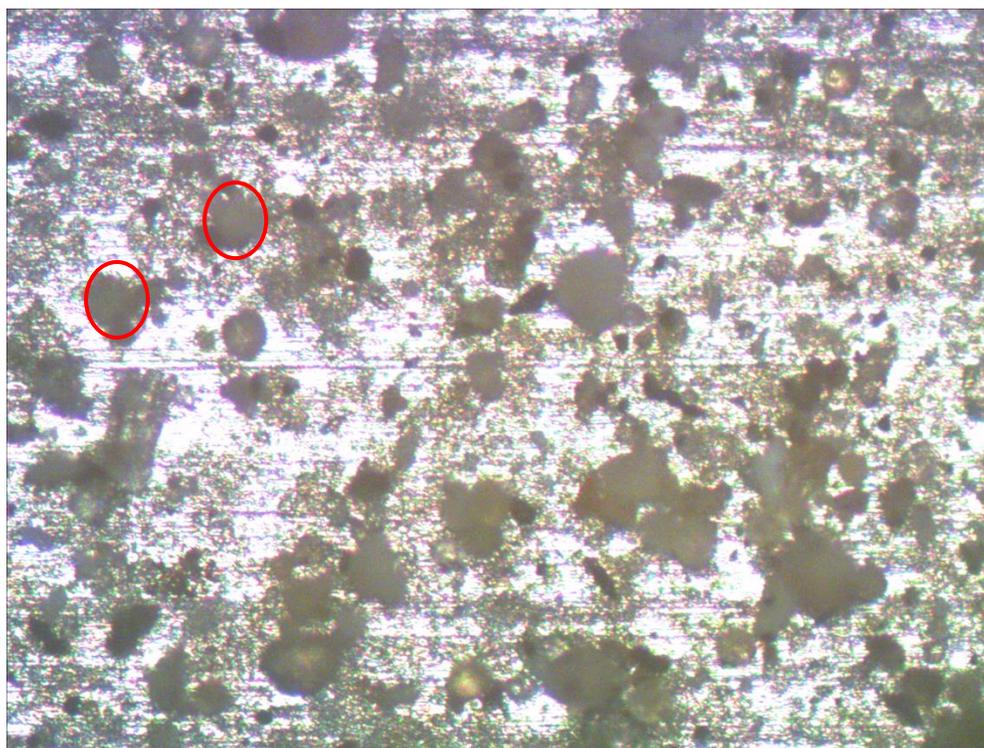


Рисунок 5. Микрофотография участка поверхности немодифицированного образца цинка после проведения натуральных испытаний в городской атмосфере (1 год) сразу после испытаний – до удаления продуктов коррозии, красными окружностями отмечены полусферические питтинги.

После удаления с поверхности продуктов коррозии, на ней наблюдались в основном следы каверн с геометрическими размерами от 10 до 30 мкм.

Оптико–микроскопическое исследование не выявило существенного влияния предварительной модификации однокомпонентными растворами силанов на локальную коррозию цинка. На Рисунке 6 приведены микрофотографии образцов цинка, предварительно модифицированных 1% водным раствором ВС, после 1 года натуральных коррозионных испытаний. Так, после модификации поверхности цинка на ней наблюдали коррозионные дефекты (Рисунок 6), количество которых было сравнимо с немодифицированным образцом, а размер уменьшался всего на 30% по сравнению с немодифицированным металлом. После удаления продуктов коррозии были обнаружены следы коррозионных каверн, геометрические размеры которых варьировались от 5 до 20 мкм.

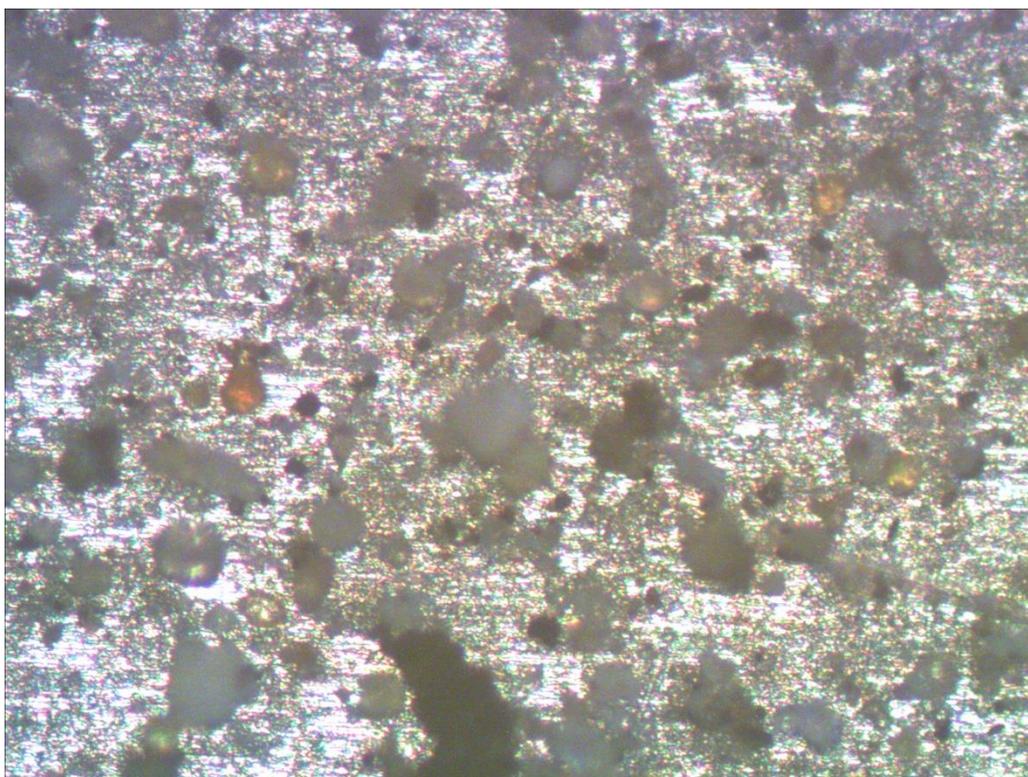


Рисунок 6. Микрофотография участка поверхности образца цинка, предварительно модифицированного 1% раствором ВС, после проведения натуральных испытаний в городской атмосфере (1 год).

После испытаний образцов цинка, предварительно модифицированных 3% раствором ВС, на поверхности также обнаруживались следы коррозионных дефектов (питтингов и каверн) (Рисунок 7). Геометрические размеры дефектов, обнаруженных на поверхности после удаления продуктов коррозии, варьировались от 10 до 20 мкм.

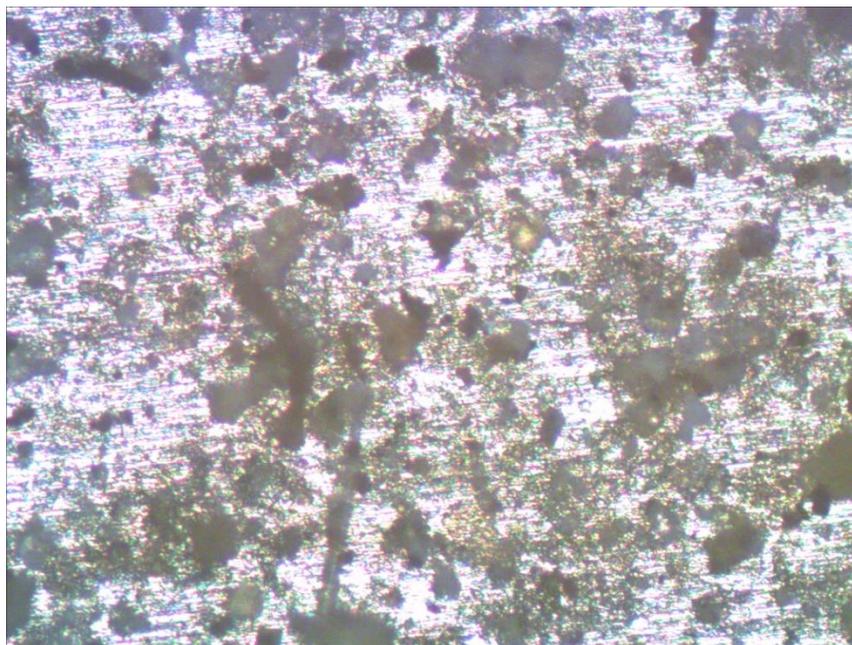
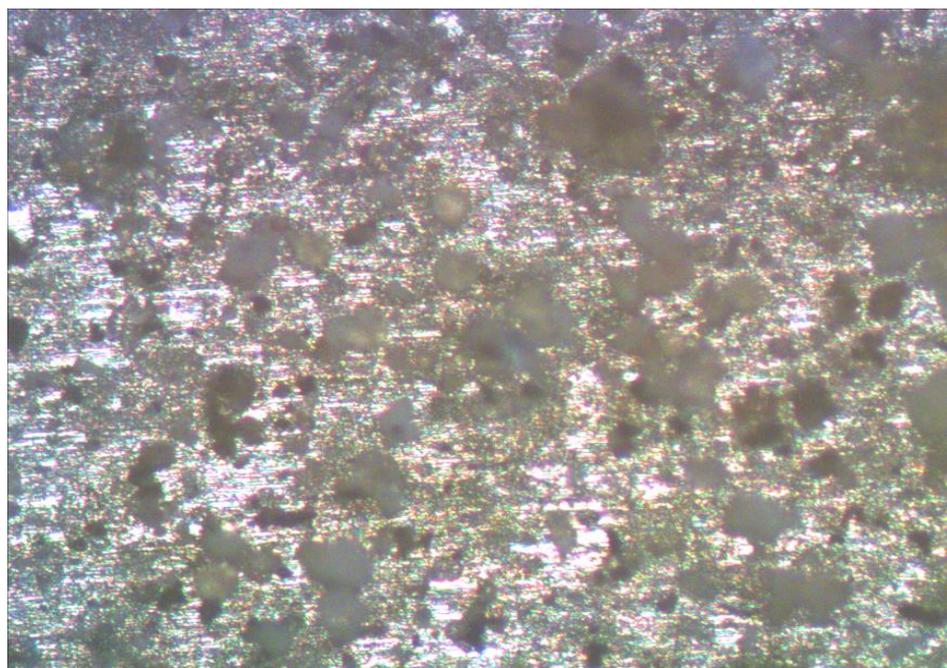


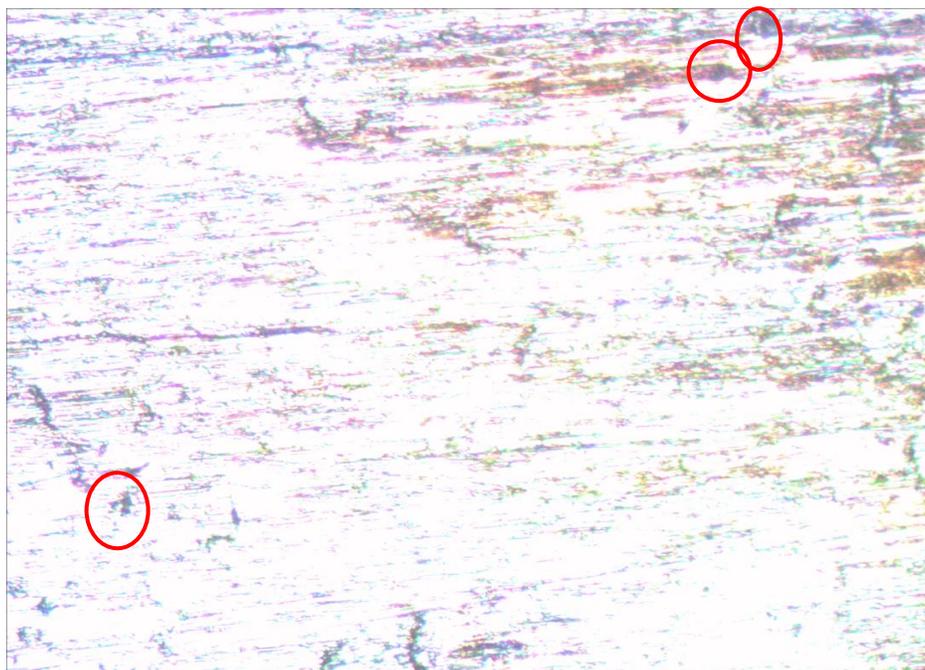
Рисунок 7. Микрофотография участка поверхности образца цинка, предварительно модифицированного 3% раствором ВС, после проведения натуральных испытаний в городской атмосфере.

Оптико–микроскопическое исследование образцов цинка, предварительно модифицированного растворами 2-х компонентной смеси на основе органосиланов показало, что при использовании раствора смеси (1% ВС и 1% АС) после годовых натуральных испытаний на поверхности цинка обнаружены только редкие ассоциации мелких питтингов (Рисунок 8, а).

После снятия продуктов коррозии с образца на поверхности наблюдали наличие мелких дефектов (Рисунок 8, б), размер которых варьировался в пределах от 3 до 5 мкм, то есть, геометрические размеры образовавшихся дефектов в этом случае были в несколько раз меньше, чем для немодифицированного металла или для образцов, модифицированных однокомпонентным раствором. Количество дефектов также было значительно меньше.



а



б

Рисунок 8. Микрофотография участка поверхности образца цинка, предварительно модифицированного раствором, содержащим смесь [1% ВС+1% АС], после проведения натуральных испытаний в городской атмосфере. а) сразу после испытаний – до удаления продуктов коррозии, б) – после удаления продуктов коррозии, увеличение 10×, красным выделены дефекты.

Изучение образцов цинка, предварительно модифицированных раствором двухкомпонентной смеси (ВС+БТА), показало, что после годовых коррозионных испытаний поверхность покрыта слоем продуктов коррозии, под которым находятся коррозионные дефекты (питтинги диаметром 3–5 мкм и каверны диаметром 7–15 мкм) (Рисунок 9 а, б). Следы этих дефектов обнаружены на поверхности цинка после удаления продуктов коррозии, количество этих дефектов невелико, а их геометрические размеры лежат в интервале от 3–5 до 15 мкм. В случае предварительной модификации поверхности раствором двухкомпонентной смеси органосилана и ингибитора коррозии, на поверхности зафиксированы коррозионные дефекты, количество и размеры которых немного меньше, чем в случае экспозиции немодифицированного цинка или цинка, модифицированного однокомпонентным раствором органосилана, что указывает на ингибирование локальной атмосферной коррозии цинка.

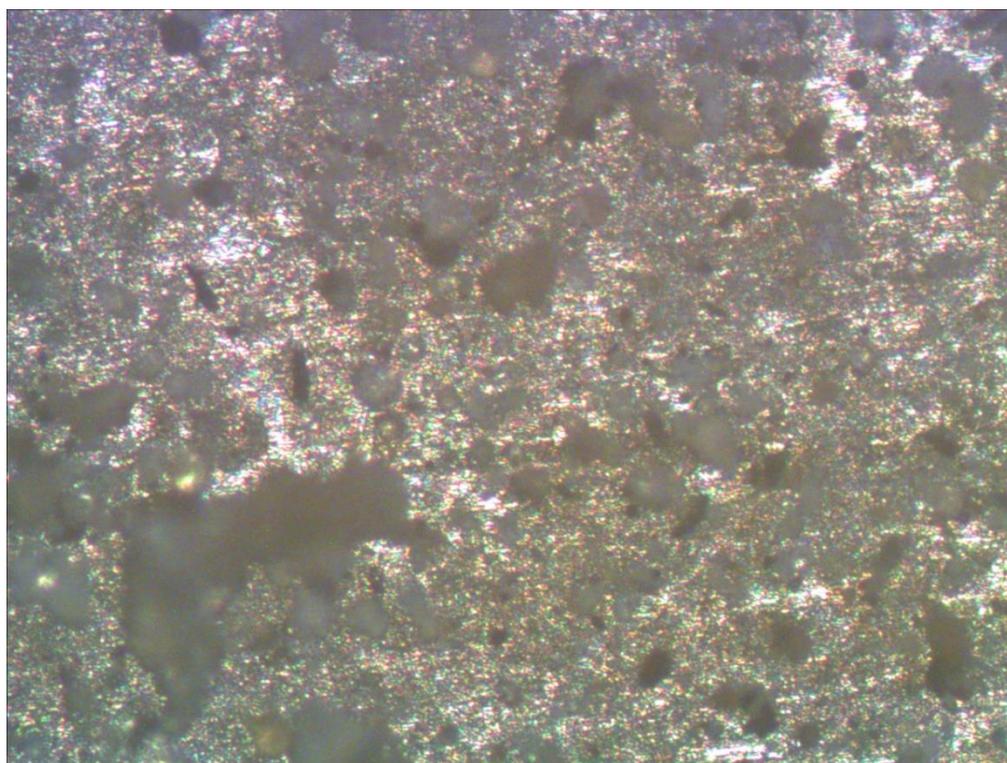


Рисунок 9. Микрофотография участка поверхности образца цинка, предварительно модифицированного раствором, содержащим смесь [1 % ВС+1 мМ БТА], после проведения натуральных испытаний в городской атмосфере. Увеличение 10×.

Исследование поверхности углеродистой стали после натуральных испытаний показало, что кремнийорганический слой, сформированный при модификации металла раствором бинарной смеси, также, как и в случае меди и цинка, ингибирует локальную атмосферную коррозию. Поверхность немодифицированной углеродистой стали была подвержена равномерной коррозией, на фоне которой были обнаружены

глубокие дефекты, имеющие средний диаметр 15–20 мкм (Рисунок 10), глубиной 7–10 мкм. В случае модификации поверхности стали однокомпонентными растворами органосиланов (1% ВС, 3% ВС), а также смесью ВС+БТА наблюдали некоторое ингибирование локальной коррозии (Рисунок 11, 12). Так, усредненный диаметр питтингов уменьшался до 9–10 мкм, а их глубина – до 4 мкм.

Максимальный ингибирующий эффект наблюдали после модификации поверхности смесью винил- и аминосиланов (1% ВС+1% АС): на поверхности было зафиксировано минимальное количество локальных коррозионных дефектов (Рисунок 12). Ранее было установлено [27], что введение такой смеси в объем битумно–полимерного изоляционного покрытия обеспечивало ингибирование коррозионного растрескивания под напряжением трубной стали.

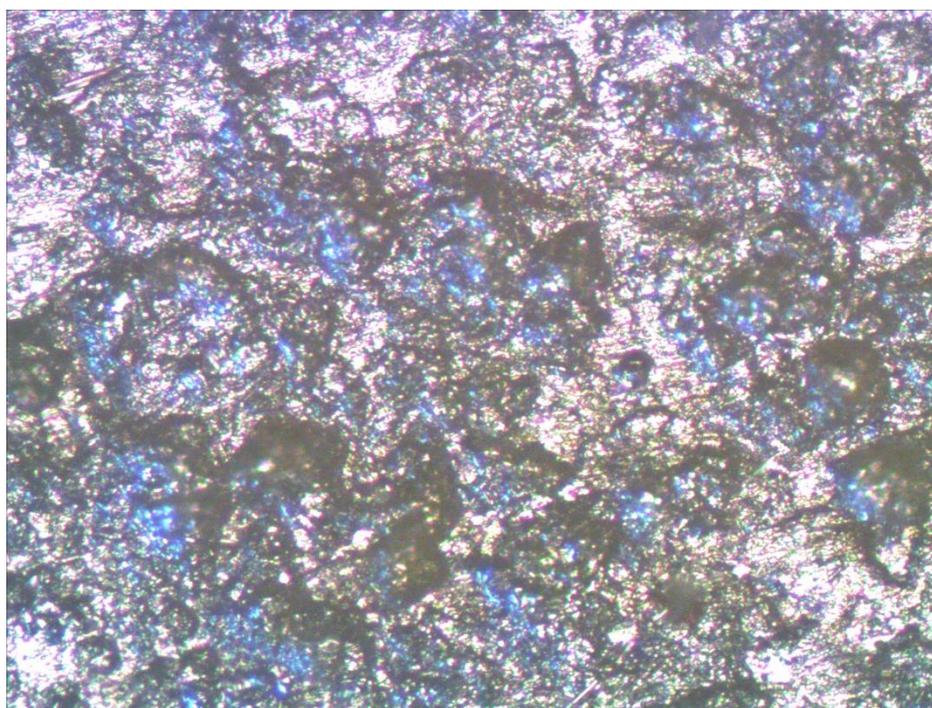


Рисунок 10. Микрофотография участка поверхности немодифицированного образца углеродистой стали после проведения натуральных коррозионных испытаний в городской атмосфере.

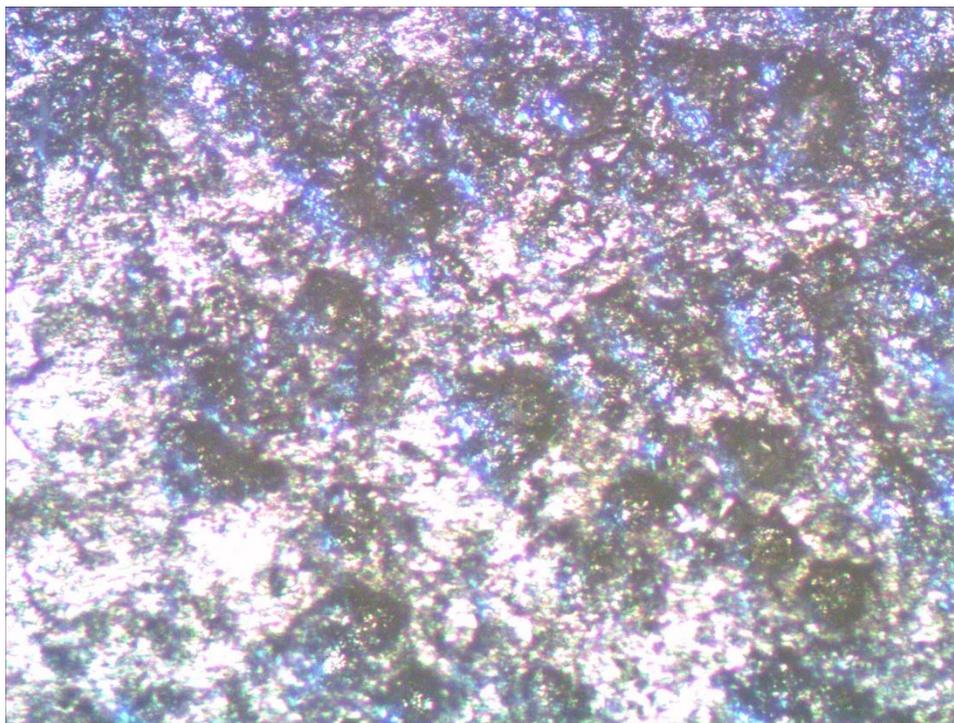


Рисунок 11. Микрофотография участка поверхности образца углеродистой стали, модифицированного раствором смеси [1 % ВС+1 мМ БТА] после проведения натуральных испытаний в городской атмосфере

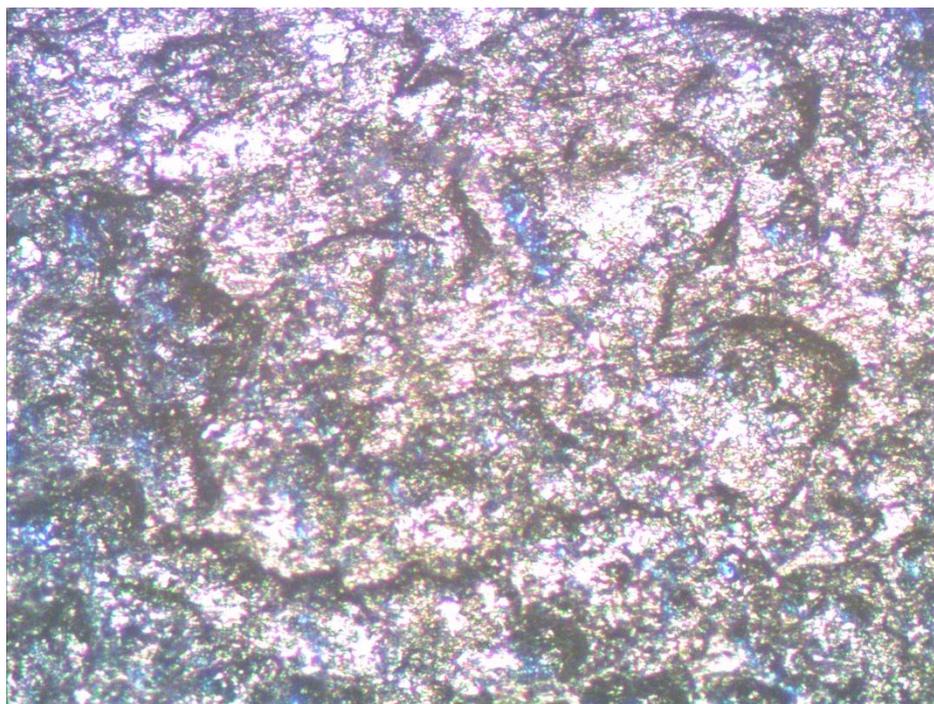


Рисунок 12. Микрофотография участка поверхности образца углеродистой стали, модифицированного раствором смеси [1 % ВС+1 % АС] после проведения натуральных коррозионных испытаний.

Таким образом, предварительная модификация металлов растворами двухкомпонентных смесей, а именно, смесями винилсилана с аминсиланом и винилсилана с бензотриазолом, приводит к ингибированию как равномерной, так и локальной коррозии, вызванной действием городской атмосферы.

Выводы

1. Натурные годовые коррозионные испытания конструкционных металлов (стали, меди, цинка) показали, что предварительная модификация поверхности металлов композициями на основе органосиланов приводит к ингибированию, как равномерной, так и локальной коррозии металлов.
2. Наибольшее ингибирующее действие продемонстрировали смесевые двухкомпонентные модифицирующие композиции: винил- и аминсилана, а также винилсилана и бензотриазола.

Список литературы

1. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко, Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов, Издательство Р.В. Паршина, 2016, 554 с.
2. Ю.Н. Михайловский, *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты*, Москва, Металлургия, 1989, 101 с.
3. C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T. Graedel, *Atmospheric corrosion*, New Jersey, USA, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2016, 380 p.
4. B. Arkles, *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, 3rd Edition, Gelest, Inc. Morrisville, PA, USA, 2014, 75 p.
5. M.A. Petrunin, Gladkikh N.A., M.A. Maleeva, L.B. Maksaeva, T.A. Yurasova, The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 882–907. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-6)
6. *Handbook of Adhesion Technology*, L.F.M. da Silva, A. Ochsner, R.D. Adams Eds., Berlin Heidelberg, Springer–Verlag, 2011, 243 p. doi: [10.1007/978-3-642-01169-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-01169-6)
7. М.А. Петрунин, Н.А. Гладких, М.А. Малеева, Л.Б. Максаева, Ю.В. Костина, А.В. Шапагин, Т.А. Юрасова, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе, Формирование самоорганизующихся кремнийорганических слоев на поверхности углеродистой стали и их влияние на электрохимическое и коррозионное поведение металла, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2019, **55**, no. 5, 538–545. doi: [10.1134/S0044185619050206](https://doi.org/10.1134/S0044185619050206)
8. N. Gladkikh, Yu. Makarychev, M. Maleeva, M. Petrunin, L. Maksaeva, A. Rybkina, A. Marshakov, Yu. Kuznetsov, Synthesis of thin organic layers containing silane coupling agents and azole on the surface of mild steel. Synergism of inhibitors for corrosion protection of underground pipelines, *Prog. Org. Coat.*, 2019, **132**, 481–489. doi: [10.1016/j.porgcoat2019.04.004](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat2019.04.004)

-
9. A. Nazarov, M. Petrunin, L. Maksaeva, T. Yurasova, P. Traverso, A. Marshakov, Vapour phase deposition of thin siloxane coatings on the iron surface. The impact of the layer structure and oxygen adsorption on corrosion stability, *Coatings*, 2021, **11**, 1217 p. doi.: [10.3390/coatings11101217](https://doi.org/10.3390/coatings11101217)
 10. М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, Н.А. Гладких, Е.Н. Наркевич, Т.А. Юрасова, А.А. Рыбкин, Е.В. Терехова, В.А. Котенев, Е.Н. Каблов, А.Ю. Цивадзе, Влияние винилсилоксановых нанослоев на коррозионное поведение цинка, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2018, **54**, no. 5, 457–465. doi: [10.1134/S0044185618050303](https://doi.org/10.1134/S0044185618050303)
 11. М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, Т.А. Юрасова, Е.В. Терехова, В.А. Котенев, Е.Н. Каблов, А.Ю. Цивадзе, Направленное формирование и защитное действие самоорганизующихся винилсилоксановых нанослоев на поверхности меди, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2012, **48**, no. 6, 554–563. doi: [10.1134/S2070205112060081](https://doi.org/10.1134/S2070205112060081)
 12. N. Gladkikh, Yu. Makarychev, A. Chirkunov, A. Shapagin, M. Petrunin, L. Maksaeva, M. Maleeva, T. Yurasova, A. Marshakov, Formation of polymer-like anticorrosive films based on organosilanes with benzotriazole, carboxylic and phosphonic acids. Protection of copper and steel against atmospheric corrosion. *Prog. Org. Coat.*, 2020, **141**, 105544 p. doi: [10.1016/j.porgcoat.2020.105544](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105544)
 13. W.J. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J.A. Lamar, M. Stacy, Overview: The Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries, *Silicon Chem.*, 2006, **3**, 11–30. doi: [10.1007/s11201-005-4407-6](https://doi.org/10.1007/s11201-005-4407-6)
 14. *ASTM G50-20. Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals*, PA, USA, ASTM International, West Conshohocken, 2020, 6 p. doi: [10.1520/G0050-20](https://doi.org/10.1520/G0050-20)
 15. ГОСТ 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования, Москва, Стандартинформ, 2007, 18 с.
 16. ГОСТ 1050-2013: Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия, Москва, Стандартинформ, 2014, 32 с.
 17. ГОСТ 3640-94: Цинк. Технические условия, Москва, Стандартинформ, 2011, 6 с.
 18. ГОСТ 859-2014: Медь марки, Москва, Стандартинформ, 2015, 9 с.
 19. ГОСТ Р 9.906-83. Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования, Москва, Издательство стандартов, 2004, 18 с.
 20. International standart ISO 9223. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation, Second edition 2012-02-01, ISO, Switzerland, 2012, 15 p.

21. ГОСТ Р 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний, Москва, Стандартинформ, 2007, 17 с.
22. ГОСТ Р 9.907-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости, Москва, ИПК Издательство стандартов, 1999, 15 с.
23. С.М. Решетников, Т.Г. Круткина, М.В. Бурмистр, О взаимосвязи адсорбционных и защитных свойств ингибиторов кислотной коррозии, *Защита металлов*, 1980, no. 2, 173-176.
24. Н.Д. Томашев, Г.П. Чернова, *Пассивность и защита металлов от коррозии*, Москва, Наука, 1965, 208 с. doi: [10.1007/978-1-4684-1728-9](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1728-9)
25. М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, А.А. Рыбкина, Т.А. Юрасова, Н.А. Гладких, А.В. Шапагин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе, Особенности коррозионного поведения металлов в присутствии на их поверхности кремнийорганических нанослоев, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2022, **58**, no. 5, 503–520. doi: [10.31857/S0044185622050199](https://doi.org/10.31857/S0044185622050199)
26. М.А. Maleeva, V.E. Ignatenko, A.V. Shapagin, A.A. Sherbina, L.B. Maksaeva, A.I. Marshakov, M.A. Petrunin, Modification of bituminous coatings to prevent stress corrosion cracking of carbon steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no 3, 226–234. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-3-226-234](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-3-226-234)
27. Ю.И. Кузнецов, Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах, *Успехи химии*, 2004, **73**, no. 1, 79–93. doi: [10.1070/RC2004v073n01ABEH000864](https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000864)
28. E.P. Plueddemann, *Bonding Through Coupling Agents. In Molecular characterization of composite interfaces*, H.Ishida, G.Kumar Eds, Springer Science+Business Media, New York, 1985, 13–24. doi: [10.1007/978-1-4899-2251-9_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2251-9_2)
29. M. Petrunin, L. Maksaeva, N. Gladkikh, Yu. Makarychev, M. Maleeva, T. Yurasova, A. Nazarov, Thin benzotriazole films for inhibition of carbon steel corrosion in neutral electrolytes, *Coatings*, 2020, **10**, 362–373. doi: [10.3390/coatings10040362](https://doi.org/10.3390/coatings10040362)
30. А.М. Семилетов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева, Об усилении пассивации стали водными растворами [3-(2-аминоэтиламино) пропилтриметоксисилана], *Журнал физической химии*, 2015, 89, no. 12, 1915–1922.
31. Ю.И. Кузнецов, Л.П. Казанский, Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов, *Успехи химии*, 2008, **77**, no. 3, 227–241. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)

Influence of preliminary surface modification with organosilanes on atmospheric corrosion of metals

**M.A. Petrunin, L.B. Maksaeva*, T.A. Yurasova, A.A. Rybkina,
E.V. Terekhova**

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

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

Abstract

Methods for preliminary modification of the surface of structural metals with compositions based on organosilanes have been developed. The compositions consisted of solutions of both individual organosilanes and two–component mixtures consisting of two organosilanes or an organosilane and an organic corrosion inhibitor. As a result of this modification, a self–assembled siloxane polymeric/oligomeric nanoscale layer is formed on the metal surface, which is capable of changing the physicochemical properties of the metal surface, in particular, reducing the tendency of the metal to corrosion destruction. This paper presents the results of one–year full–scale corrosion tests of structural metals: steel, copper, zinc, the surface of which is modified with compositions based on organosilanes. It is shown that the preliminary modification of the surface of metals by these compositions leads to inhibition of both uniform and local corrosion of metals. The greatest inhibitory effect was demonstrated by two–component modifying compositions: mixtures of vinyl- and aminosilane, vinylsilane and benzotriazole. The mechanism of corrosion inhibition by layers formed as a result of surface modification with two–component mixtures is considered.

Keywords: *organosilanes, metal surface, self–assembled siloxane polymer layers, atmospheric corrosion, full–scale natural corrosion tests, corrosion inhibition, localized corrosion.*