

УДК 620.197.3

Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.2. Камерные ингибиторы коррозии

Ю.И. Кузнецов* и Н.Н. Андреев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

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

Аннотация

Публикация продолжает обзор литературы по парофазной защите металлов ингибиторами. Основное внимание уделяется ингибиторам, способным необратимо адсорбироваться на поверхности и обладающим за счет этого антикоррозионным последствием. Анализируются особенности т.н. камерной защиты металлов, заключающейся в кратковременной обработке изделий в парах малолетучих при обычных условиях ингибиторов, в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре. Показано, что камерная обработка – перспективный метод временной защиты металлов, обладающий существенными преимуществами перед традиционной парофазной защитой летучими ингибиторами. Установлено, что повышенная температура в камере не только обеспечивает достаточную для парофазной защиты летучесть ингибиторов, но и благоприятствует их хемосорбции.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, защита от коррозии, камерные ингибиторы коррозии, хемосорбция.

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.; После доработки 10.03.2023 г.; Принята к публикации 15.03.2023 г.

1. Введение

В первой части этого обзора [1] мы рассмотрели летучие ингибиторы коррозии (ЛИК), которые формируют на поверхности металла или сплава тонкие защитные слои, предотвращающие его коррозию при условии надежно замкнутого упаковочного пространства. Это легко выполняется, когда защищаемые изделия представляют собой различные герметично закрываемые емкости или используется упаковочный материал (полимерные пленки, металлическая фольга или др.), через который ЛИК не способен диффундировать. Надежная упаковка изделий для временной защиты от атмосферной коррозии ЛИК, особенно в условиях влажной атмосферы и периодической конденсации влаги на поверхностях металлов и сплавов, очень важна [1–3]. Однако на практике часто, например, во время транспортировки

металлического изделия происходит нарушение герметичности барьерной упаковки, влекущее за собой коррозию.

Еще одно важное условие, необходимое для успешного действия ЛИК, – его прочная адсорбция, являющаяся первой стадией формирования защитного покрытия [1–3]. При этом предпочтение отдается соединениям, способным хорошо адсорбироваться не только на самом металле, но и на оксидной пленке, образующейся при контакте его поверхности с воздухом. Прочной связью с защищаемой поверхностью отличается хемосорбция – разновидность адсорбции, при которой происходит химическая реакция между поверхностью и адсорбатом, образующая на поверхности адсорбента новые химические связи [4, 5]. ЛИК. Ее роль в ингибировании коррозии рассматривалась в большом количестве публикаций [6–10].

Образование химических связей обеспечивает определенную необратимость адсорбции и, по крайней мере, существенно затрудняет десорбцию ингибитора, предотвращая или замедляя коррозию.

Тем не менее, недостатком многих ЛИК является отсутствие длительного защитного последействия (ЗПД), которое сказывается при нарушении герметичности упаковки и быстром удалении паров ингибиторов из её пространства. Скорость этого нежелательного процесса зависит от летучести самого ЛИК, поэтому не следует использовать химические соединения с высокой величиной равновесного давления его паров (p^0). В связи с этим желательно, а порой необходимо, отдать предпочтение ЛИК, способным хемосорбироваться на металлах, благодаря чему сформированные ими тонкие наноразмерные покрытия обладают относительно длительным ЗПД.

Еще в 1961 году В. Маху отметил, что обратимая физическая адсорбция ингибитора коррозии значительно уступает в эффективности защиты, хемосорбции [11]. Хотя в отдельных случаях замечалось ЗПД органических ЛИК на металлах после удаления их из окружающей среды, целенаправленных исследований влияния химической структуры на устойчивость его практически не проводилось. Удивительно, что даже в монографиях и обзорных статьях [2, 3, 11–19], где защите металлов от атмосферной коррозии с помощью ЛИК уделено большое внимание, сама зависимость ЗПД от природы ЛИК даже не упоминается.

Эта проблема, по-видимому, впервые была рассмотрена в [20], к сожалению, лишь применительно к ЛИК типа аминов, в том числе гетероалкилированных. Оказалось, что низшие амины не показывают продолжительное ЗПД на стали и цинке, но высшие амины склонны гидрофобизировать поверхность металла, т.е. вытеснить с нее молекулы воды могут более прочно адсорбироваться. Переход к гетероалкилированным аминам создает возможность образовывать на металле циклические структуры благодаря наличию в молекулах ЛИК, по меньшей мере, двух активных групп, взаимодействующих с защищаемым металлом. Кроме того, такие азотсодержащие ЛИК менее летучи, чем обычные амины, что должно уменьшать их склонность к десорбции.

На примере N,N-диэтиламинопропионитрила с помощью РФЭС и эллипсометрии показано, что состав защитных пленок, формируемых на железе из раствора или паровой фазы идентичны [21]. Они состоят из хемосорбционного слоя на поверхности металла, и физически адсорбированных на нем молекул ЛИК. При этом пленка, образованная адсорбцией ЛИК из паровой фазы толще, чем пленка, сформированная в водном растворе этого ингибитора. Эллипсометрическими измерениями доказан полимолекулярный характер пленки, полученной после 300 ч выдержки железа в парах ЛИК, хотя уже через 180 ч она перестает расти, достигая толщины (d) 4,2 нм. После удаления паров ЛИК из ячейки происходит его небольшая десорбция и после 5 суток $d \approx 3,0$ нм. Это подтверждает наличие на железе хемосорбционного слоя, способного обеспечить существенное ЗПД.

Интересные результаты получены при коррозионных испытаниях образцов низкоуглеродистой стали и меди, предварительно выдержанных в парах ЛИК, а затем перенесенных в атмосферу со 100%–ной относительной влажностью (без насильственной конденсации воды на образцах) [20]. Среди рассмотренных в этой статье ЛИК класса аминов наиболее длительный ЗПД обнаружен для 1-диэтиламино-2-метил-бутанона-3. Экспозиция стали в парах этого ЛИК обеспечила появление незначительных коррозионных поражений образцов во влажной атмосфере лишь через 3 месяца, на меди же признаки коррозии за такое время даже не были обнаружены. На цинке ЗПД значительно короче и коррозионные поражения наблюдаются уже после первого месяца экспозиции.

Таким образом, продолжительность ЗПД зависит не только от химической структуры ЛИК, но и природы металла. Кроме того, замечено, что необратимость адсорбции 1-диэтиламино-2-метил-бутанона-3 и повышение ЗПД могут быть связаны с химическими превращениями ЛИК, продукты которых менее летучи. Имеется и более эффективный способ снизить опасность быстрой десорбции молекул ЛИК, он уже рассмотрен нами в [1] и заключается в совместном применении ЛИК с силаном, который гидролизует парами воды. Образующиеся при этом молекулы силанола, вступая в реакцию конденсации, формируют практически нелетучую силоксановую сетку, которая препятствует десорбции ЛИК.

Как отмечалось в [20], высшие амины существенно менее летучи, чем их низшие гомологи. В связи с этим, например октадециламин $C_{18}H_{37}NH_2$ (ОДА) с $p^0 \approx 10^{-4}$ мм рт.ст., не может хемосорбироваться при обычных температурах, и, поэтому, не обладает ЗПД при испытаниях в условиях, имитирующих конденсацию атмосферной влаги на поверхности низкоуглеродистых сталей [22]. Однако ОДА широко используется в пароконденсатных системах энергетических установок, в которых его молекулы прочно связываются с поверхностью низкоуглеродистых сталей при температуре (t) выше $75^\circ C$ и плотно упаковываются в пленке, что придает ей гидрофобные свойства [23, 24].

Следовательно, снижения десорбции ЛИК можно достигнуть и в отсутствие силана, при этом надо учитывать тот важный факт, что хемосорбция является процессом относительно медленным. Именно поэтому мы еще в [25] подчеркнули важность повышения t для ее ускорения применительно к консервации металлических изделий. Для того, чтобы её ускорить следует повысить t среды, из которой происходит адсорбция, что к тому же повысит равновесную величину p^0 . Следовательно, этот простой прием открывает возможность использовать ЛИК с низкой величиной p^0 , т.е. малолетучее химическое соединение. В обычных условиях он будет медленнее десорбироваться с поверхности металла, а в случае нарушения герметичности упаковки ЗПД будет более длительным. В связи с этим был разработан метод защиты металлов парами малолетучих ингибиторов коррозии, при котором металлические изделия помещаются в замкнутый объём (камеру) с повышенной t , чтобы создать благоприятные условия для относительно быстрого формирования парами камерного ингибитора (КИН) на металлах тонкого покрытия с существенным эффектом последействия. С экологической точки зрения КИН находится только в рабочей камере, что дают ему определенные преимущества перед ЛИК [26].

2. Камерные ингибиторы

ОДА в отличие от обычных t способен при 120°C за 1,0 ч сформировать на поверхности низкоуглеродистой стали Ст3 тонкое защитное покрытие. Для придания этому КИН защитных свойств по отношению и к цветным металлам ОДА исследовался и в смеси с БТА (при соотношении по массе 1:1) [26]. В связи с возможной гидрофобизацией поверхности Ст3 после её выдержки в парах этих КИН и остывания образцов до комнатной t (через 1,0 сутки) измеряли краевой угол смачивания водой их поверхности (Θ_c). Как видно из результатов испытаний в Таблице 1, первые признаки коррозии появились на образцах через разное время ($\tau_{\text{кор}}$), зависящее от продолжительности камерной обработки и химической природы паров органических ингибиторов коррозии (ОИК).

Таблица 1. Влияние продолжительности формирования адсорбционных пленок на Ст3 при $t=120^\circ\text{C}$ на $\tau_{\text{кор}}$ образцов, экспонируемых во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на металле.

Камерный ингибитор (КИН)	$\tau_{\text{кор}}$ (ч) при продолжительности обработки стали:			
	0,5 ч	1,0 ч	2,0 ч	4,0 ч
Без КИН	0,25	0,5	0,5	0,5
БТА	1,0	1,0	1,0	3,0
ОДА	96,0	96,0	96,0	96,0
БТА+ОДА	168,0	168,0	168,0	168,0

Даже ежедневная конденсация влаги на стальных образцах после обработки их в парах КИН не может быстро разрушить защиту стали адсорбционным покрытием. Так, неразличимое невооруженным глазом покрытие, образующееся за 30 мин контакта с парами ОДА и его смеси с БТА увеличивает $\tau_{\text{кор}}$ соответственно в 384 и 672 раза. По-видимому, важным фактором для защиты стали является гидрофобизация 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.

Защитные свойства КИН, как и технология самой обработки часто зависят от защищаемого металла. Например, камерная обработка Zn может проводиться при $t \leq 100^\circ\text{C}$. Как показано ускоренными коррозионными методами, а также электрохимическими и эллипсометрическими исследованиями, в парах нового КИН, представляющего смесь карбоновых кислот (СКК), на поверхности этого металла формируется тонкая защитная пленка с длительным ЗПД [27]. Так, если за критерий защиты принять величину γ :

$$\gamma = \frac{\tau_{\text{кор}}^{\text{инг}}}{\tau_{\text{кор}}^0}$$

где верхние индексы относятся к образцам, прошедшим камерную обработку и не подвергавшихся ей, то после 1 ч обработки парами КИН, уже при $t = 60^\circ, 80^\circ$ и 100°C γ достигает 700; 2850 и 3500, соответственно. Это означает, что пассивное состояние Zn после такой обработки может сохраняться до 70 суток, несмотря на ежедневную конденсацию влаги на образцах.

Смесь БТА с ОДА, хорошо зарекомендовавшая себя при защите стали, и с учетом, что БТА является ингибитором коррозии для Zn, представляет большой интерес. Оказалось, что в этом случае 1 ч обработки парами смеси, как и на стали, приводит к большей гидрофобизации поверхности Zn, чем ОДА или БТА [27]. Так, величина Θ_c повышается соответственно до $114^\circ, 112^\circ$ и 85° , при $t=120^\circ\text{C}$, 110° и 96° . Однако лучшая защита наблюдается для БТА, судя по величине $\gamma=16$, которая несколько выше смеси ($\gamma=12$) и в 2 раза превышает γ ОДА. К сожалению, эти результаты показывают, что ни сама смесь ОДА с БТА, ни её компоненты не обладают достаточным пассивирующим действием для надежной временной защиты Zn. В связи с этим авторы изучили возможность смеси СКК с БТА или уротропином, однако их лучшие результаты, хотя значительно опережают в защите Zn смесь ОДА с БТА, но заметно уступают самому СКК.

Разработка технологии межоперационной защиты Cu камерной обработкой в парах КИН с низким p^0 , способных к хемосорбции на поверхностях разных металлов является важной задачей, поскольку Cu часто применяется для изготовления узлов и деталей металлических изделий. Выше показано, что хотя БТА, выполнявший роль КИН, оказывал защитное действие, но оно оказалось недостаточным для надежной

временной защиты Zn. В связи с этим авторы [28] исследовали смесь ОДА с БТА и её компоненты в качестве КИН, предполагая, что в этом случае они будут более эффективны при защите Cu. После обработки образцов в горячих парах КИН оценивали ЗПД в испытаниях на коррозию Cu во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на образцах. Действительно, часовая обработка меди парами смеси при $t=100^\circ\text{C}$ существенно лучше повышает коррозионную стойкость Cu, чем Zn во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией воды (Рисунок 1). Пассивное состояние Cu в этих испытаниях сохраняется 50 суток, т.е. более, чем в 3 раза дольше, чем после обработки парами самого ОДА или БТА.

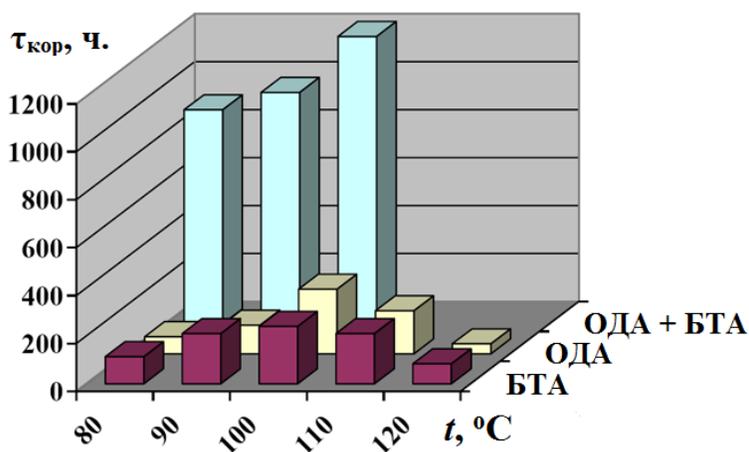


Рисунок 1. Влияние t камеры, в которой медные образцы обрабатываются 1 ч парами КИН, на $\tau_{\text{кор}}$ во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги.

Интересны результаты эллипсометрических измерений толщин пленок на Cu до и после камерной ее термообработки. Так, d оксида, образованного воздухом на Cu, составляла 1 нм, а после 1 ч обработки образца при 100°C в отсутствие КИН она повышалась до 4,5–5,0 нм. Толщина адсорбционных пленок сформированных на оксиде в присутствии паров КИН зависит от t и составила 1,0–2,5 нм в случае БТА, 3,0–4,5 для ОДА и 2,5–5,5 нм для смеси ОДА с БТА. Все исследованные КИН замедляли рост оксида во время термообработки, его d не превышала 1,5–2 нм. В отличие от стали и Zn поверхность Cu после 1 ч камерной обработки становилась гидрофобной не только от контакта с парами ОДА и смеси его с БТА, но и самого БТА, хотя компоненты смеси добивались меньшего $\Theta_c \approx 100^\circ$, чем сама смесь $\Theta_c \approx 115^\circ$.

Попытка найти КИН класса триазолов, более эффективный, чем сам БТА была предпринята в [29]. С этой целью комплексом физико-химических и коррозионных методов были изучены свойства тонких пленок, сформированных на Cu при $t=100^\circ\text{C}$ камерным методом из паров БТА, 1H-1,2,4-триазола и их замещенных. Показано, что после 1 ч камерной обработки Cu парами этих КИН на ней образуются наноразмерные

гидрофобные пленки, которые подавляют рост оксидов. Однако они, в первую очередь БТА и его замещенные, стабилизируют пассивное состояние Cu, т.е. повышают ЗПД. Поскольку установлено, что за 1,0 ч обработки Cu в камере с парами КИН при 100°C на ней не успевают сформироваться равновесные адсорбционные пленки, проводили более длительную камерную обработку парами замещенных БТА. Среди них заслуживает внимания 5-хлор-БТА (Cl-БТА), который еще менее летуч, чем сам БТА, но превосходит его в эффективности при защите её в водных средах, например в растворе, имитирующем кислый дождь [30].

Авторами [31] были проведены сравнительные испытания БТА, Cl-БТА и толилтриазола. Наиболее эффективным КИН из них при испытаниях, проводимых в камере соляного тумана, проявил себя Cl-БТА, о чем свидетельствует более длительное сохранение им пассивности Cu ($\tau_{\text{кор}}=49$ ч), чем после аналогичной обработки БТА или толилтриазолом.

В [31] была изучена структура и свойства поверхностного слоя, сформированного на Cu парами Cl-БТА. Присутствие в камере паров Cl-БТА вызывает образование на поверхности меди комплекса КИН с Cu (I), защитные свойства которого значительно превосходят свойства оксида. Он замедляет образование Cu_2O , а его d немного увеличивается до t в камере 100°C (даже при 60°C поверхность Cu покрывается монослоем комплекса с Cl-БТА). Показано, что его защитное действие значительно выше, чем оксида меди, что обусловлено наличием пленки комплекса Cl-БТА толщиной до 4 нм. К тому же она, по-видимому, имеют низкую дефектность в диапазоне t камерной обработки от 40 до 100°C. Это значительно увеличивает стойкость Cu к общей коррозии и локальной депассивации, что отчетливо показывают анодные поляризационные кривые. Дальнейшее увеличение t обработки камеры (до 110°C) приводит к росту неоднородности поверхностных слоев и снижению их защитных свойств.

Высокое ЗПД тонкого покрытия, сформированного за 1 ч при 100°C в парах Cl-БТА, оценивали в естественных условиях в городской промышленной атмосфере. Образцы Cu помещали на стеллаже внутри кабины со стенками из жалюзи, которая располагалась на Московской коррозионной станции. Первые признаки коррозии на образцах Cu, не подвергавшихся камерной обработке парами Cl-БТА появились спустя 3 недели с начала эксперимента. Спустя 14 месяцев (на момент отправки статьи в печать) авторы не наблюдали никаких признаков коррозии на образцах Cu, обработанных 1 ч в камере парами Cl-БТА при $t=100^\circ\text{C}$. Таким образом, такой метод может быть рекомендован для временной защиты медных изделий сроком, как минимум, до 1 года.

Используя набор физико-химических методов, а также электрохимических и коррозионных измерений изучалась возможность применения камерной обработки сплавов Al парами малолетучего ингибитора для их временной защиты от атмосферной коррозии. Так, авторы [32] сформировали за 1,0 ч тонкие адсорбционные

покрытия на сплаве алюминия АМгб камерным методом в парах некоторых аминов, гетероциклических соединений, карбоновых кислот и их солей. Они также оценили защитное действие 20 соединений и 4 солей карбоновых кислот при обработке образцов из сплава АМгб, варьируя t в камере от 80° до 160°С. Коррозионные испытания проводили при 100%-ной влажности воздуха и ежесуточной конденсации влаги на образцах. Подавляющее большинство потенциальных КИН было отбраковано по результатам 100°-ной обработки из-за низкой эффективности защиты ими сплава. Наиболее перспективными КИН оказались 3 карбоновые кислоты: олеиновая, неодекановая и карбоновая кислота А, соль которой с триэтаноламином также заслуживает внимания (Таблица 2). Хотя оптимальной t камерной обработки, по-видимому, является 140°С, при которой присутствие паров ККА в 5 раз увеличивает устойчивость пассивного состояния, в коррозионных испытаниях, можно ограничиться и 120°С.

Таблица 2. Влияние t на образование адсорбционных пленок на результаты коррозионных испытаний в камере тепла и влаги при ежесуточной конденсации влаги.

Камерный ингибитор (КИН)	$\tau_{кор}$ (сут) при t камерной обработки:			
	80°С	100°С	120°С	140°С
Без КИН	5	5	6	10
Карбоновая кислота А (ККА)	9	11	30	50
Олеиновая кислота (ОЛК)	9	9	18	24
Неодекановая кислота (НДК)	10	18	18	33
Соль ККА и триэтаноламина	9	12	27	22

Одночасовая обработка сплава парами указанных кислот при этих t образует на сплаве АМгб тонкие адсорбционные покрытия, которые обладают длительным ЗПД, но не гидрофобизируют поверхность. Однако не вызывает сомнения, что в дальнейших исследованиях на их основе будут созданы более эффективные КИН.

Недавно китайские исследователи [33] изучили возможность защиты от коррозии алюминиевого сплава АА 6061 пленками, сформированными из парогазовой фазы известным КИН, содержащим ОДА и ВТА. Они рассматривают способность этого КИН формировать на поверхности сплава самособирающиеся слои (self-assembled monolayers, SAM), обеспечивающие лучшую антикоррозионную защиту по сравнению с компонентами, взятыми отдельно. В проводимых ими опытах образцы сплава помещали в верхней части 0,5 л стеклянного сосуда, на дне которого распылялся 0,5 г ОДА, либо ВТА или их смесь. Прямой контакт образцов с ингибиторами не допускался. Опыты проводили при 25° и 50°С, продолжительность выдержки образцов в парах КИН составляла 48 ч. Поскольку авторы придавали

важное значение последовательности сборки ОДА и БТА в формировании различных сложных SAM, проводились несколько комбинаций таких опытов.

Оказалось, что коррозионная стойкость и гидрофобный эффект сложных пленок, сформированных при последовательной сборке, выше, чем при одновременной сборке. Авторы пришли к выводу, что SAM ОДА–БТА придает сплаву не только наилучшую коррозионную стойкость, но и больший гидрофобный эффект. Причина этого заключается в том, что ОДА, адсорбирующийся на сплаве имеет длинные углеводородные цепи, которые ориентируются перпендикулярно к поверхности. На следующей стадии молекулы адсорбирующегося БТА располагаются между длинными алкилами ОДА, что может улучшить барьерные свойства покрытия.

Самоорганизация КИН играет важную роль и при защите других металлов, в частности сплавов Mg. Так, авторы [34], изучая свойства наноразмерных покрытий, сформированных С1–БТА из парогазовой фазы на сплаве МА8 (состав в масс. %: 96,84–98,55 Mg; 1,3–2,2 Mn; <0,3 Zn; <0, Al; <0,1 Si) с ростом времени выдержки образцов на воздухе повышается их защитное действие, т.е. проявляется способность к самоорганизации.

Перед камерной обработкой образцы (или электроды) тщательно шлифовали, обезжировали и высушивали, затем их помещали в герметичные стеклянные сосуды емкостью 0,5 литра с навеской С1–БТА 0,5 г. Сосуды помещали в нагретый до необходимой $t=20^{\circ}$ – 180° С сушильный шкаф на разный период времени (от 5,0 до 360 мин). После извлечения сосуда из шкафа образцы, выдерживали при комнатной температуре 24 ч, но в отдельных опытах и более.

ЗПД покрытия С1–БТА оценивали по $\tau_{кор}$ на образцах МА8 во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией на них влаги. Оказалось, что за 1 ч даже при $t=100^{\circ}$ С влияние паров КИН отсутствует, но при повышении t до 110° , 120° , 140° и 150° С величина $\tau_{кор}$ увеличивается соответственно в 4,0; 6,0; 8,0 и 18 раз. При уменьшении времени камерной обработки с 1,0 ч до 30 мин при 150° С величина $\tau_{кор}$ уменьшается в 1,5 раза. Выбор оптимальных условий камерной обработки МА8 (150° С, 1 ч) подтверждается измерениями Θ_c , который указывает на появление гидрофобности поверхности при t камерной обработки 100° С и медленное возрастание её с $\Theta_c = 90^{\circ}$ до 102° при 150° С. Упомянутая выше способность С1–БТА к самоорганизации позволяет при 96 ч выдержке уже обработанных при оптимальных условиях образцов увеличить дополнительно $\tau_{кор}$ в 2 раза, т.е. первые очаги коррозии в жестких условиях конденсации влаги на них появляются через 18 ч.

Результаты РФЭС исследований привели авторов к выводу, что ЗПД камерной обработки парами С1–БТА на сплаве МА8 является следствием формирования на оксидно-гидроксидного слоя наноразмерных хемосорбционных пленок КИН.

Отметим, что, хотя метод камерной обработки металлов относительно нов, на его основе разработано несколько запатентованных технологических решений по защите металлов атмосферной коррозии [35–37].

В связи с поиском эффективных КИН следует обратить внимание на исследования Ишизаки с соавт. [38], изучавших адсорбцию высших карбоновых кислот: стеариновую, СК и изостеариновую (ИСК), а также п-октилфосфоновую $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-PO}(\text{OH})_2$ (ОФК) и фосфоновых кислот: 2-(перфторгексил)этил фосфоновую $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ (ПФЭФК) из паровой фазы при повышенной температуре (423 К) на магниевом сплаве AZ31. Продолжительность выдержки образцов сплава в парах изученных соединений составляла 3–72 ч.

Коррозионную стойкость необработанного и модифицированного SAM сплава оценивали по результатам спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в 5%-ном растворе NaCl. Диаграммы Найквиста были аналогичны, но с разными диаметрами полукругов, что свидетельствует о различиях в скоростях коррозии сплава. Судя по емкостным петлям защитные свойства сплавов, модифицированных SAM фосфоновой кислоты, выше, чем у сплавов, модифицированных СК или ИСК.

Измерения величин Θ_c показали, что гистерезис угла смачивания водой поверхности сплава, модифицированного карбоксилатным SAM намного больше, чем в случае фосфонатных SAM. Хотя СК и ИСК имеют одинаковые карбоксильные группы, которые прочно адсорбируются на поверхности сплава, плотность их упаковки в адсорбционном слое существенно отличаются. Исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что плотность упаковки молекул ОФК выше, чем для ПФЭФК. Пики РФЭ–спектра O1s более вероятно указывают на сочетание моно-, би- или тридентатного связывания SAM фосфоновой кислоты с оксидной или гидроксидной поверхностью сплава. Химическая стабильность модифицированного SAM магниевом сплава была исследована с помощью измерений контактного угла. Химическая стойкость модифицированных SAM фосфоновых кислот магниевых сплавов была намного выше, чем для исследованных карбоновых кислот. Молекулярная плотность ОФК и ПФЭФК на магниевом сплаве выше, чем в случае СК или ИСК. Авторы предположили, что использование организованных монослоев для получения неорганического монослоя с группой фосфоновой кислоты был бы эффективной стратегией для улучшения антикоррозионных свойств различных технических материалов.

Рассматривая получение и свойства тонких защитных покрытий, сформированных на разных металлах из парогазовой фазы, нельзя не отметить один из весьма перспективных современных методов, решающих вопрос о повышении эффективности пассивации металлов. Он заключается в супергидрофобизации (СГФ) поверхности металла, поскольку его часто и успешно применяют при формировании тонких покрытий из органических или водно-органических растворов. Недавно этот метод был применен в работе [39], в которой для создания поверхностного слоя с иерархической шероховатостью была использована наносекундная лазерная обработка сплава MA8.

Лазерную обработку проводили в лабораторных условиях при влажности воздуха 40–50% и t 20–25°C. После лазерной обработки образцы сплава тщательно промывали деионизированной водой для удаления с их поверхности разных частиц, затем в течение 40 мин использовали УФ-очиститель “Bioforce” для улучшения адсорбции гидрофобного агента (ГФА). В качестве его применяли фтортриметоксисилан $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. СГФ поверхности образцов сплава проводили в парах ГФА в герметичной ячейке при $t_{\text{ко}} = 105^\circ\text{C}$.

После проведения лазерной обработки сплава, адсорбция молекул ГФА на поверхности с лазерной текстурой устанавливалось СГФ состояние с высокими Θ_c (170,7–171,5) и наименьшим углом скатывания капли $2,5^\circ$. Скорость коррозии сплава при погружении в раствор 0,5 М NaCl сильно зависит от режима лазерной обработки. Кроме того, авторы, используя разные параметры лазера, обеспечивающие наилучшие гидрофобные и антикоррозионные свойства, впервые проанализировали влияние нагрева образца при длительной лазерной обработке на электрохимические свойства, морфологию, смачиваемость и комплексный элементный состав поверхностного слоя для металлических полос. Они также заключили, что капиллярное отталкивание агрессивной среды от гидрофобных стенок пор и трещин сводит к минимуму контакт твердого вещества с жидкостью, отрицательно заряженные гидрофобные поверхности отталкивают анионы Cl^- , молекулы ГФА блокируют активные центры поверхности, что препятствует адсорбции хлоридов.

3. Заключение

Предложен новый метод временной защиты от коррозии металлов, преимущественно применяемый для её предотвращения при хранении и транспортировке металлических полуфабрикатов или изделий. Он основан на использовании малолетучих ингибиторов в обработке металлов при повышенной температуре, что повышает их летучесть и ускоряет хемосорбцию на металлах из паровой фазы. Это открывает возможность использовать в качестве парофазных ингибиторов для обработки поверхностей металлов в камере, соединения даже с относительно низкой в обычных условиях летучестью. Рассмотрены примеры эффективной защиты низкоуглеродистой стали, Cu, сплавов Al (AA 6061) и даже Mg (AZ31, MA8) этим способом.

Заслуживает внимания, что SAM, полученные из фосфоновых кислот (октилфосфоновая и 2-(перфторгексил)этилфосфоновая), обладают лучшей защитной способностью на Mg сплаве по сравнению с SAM, производных алкилкарбоновых кислот (стеариновая, СК и изостеариновая, ИСК). Молекулярная плотность тонкого покрытия фосфоновых кислот на сплаве Mg выше, чем у СК и ИСК. Организованные фосфоновыми кислотами монослои могут быть эффективными для улучшения антикоррозионных характеристик различных технических материалов. Кроме того, перспективна реализация супергидрофобизации поверхности сплава Mg путем ее

обработки в горячих парах фторотриметоксисилана после предварительного получения лазерной полимодальной текстуры на сплаве.

4. Список литературы

1. Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев, Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.1. Летучие ингибиторы коррозии, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, no 1, 1–15.
2. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*, М.: Наука, 1985, 277 с.
3. P.D. Donovan, *Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986, 228 p.
4. *Химическая энциклопедия*, М.: Научное изд-во: «Большая химическая энциклопедия» 1998, 5, 564 с.
5. Б. Трепнел, *Хемосорбция*, М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958, 326 с.
6. A. Kokalj, Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?, *Corros. Sci.*, 2022, **196**, 109939. doi: [10.1016/j.corsci.2021.109939](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109939)
7. M.M. Antonijevic and M.B. Petrovic, Copper corrosion inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, no 1, 1–28. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
8. W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson and B. Kinsella, Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, no 5, 1751. doi: [10.1149/1.1391837](https://doi.org/10.1149/1.1391837)
9. S.H. Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei and M.R. Shishesaz, Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes –A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, **1**, no 4, 652–657. doi: [10.1016/j.jece.2013.09.019](https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019)
10. P. Wang, J. Cai, X. Cheng, L. Ma, Y. Yang, X. Xia and X. Li, Fabrication of chemisorbed film on ultrafine-grained steels for corrosion inhibition in saline solution, *Thin Solid Films*, 2023, 766, 139657. doi: [10.1016/j.tsf.2022.139657](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139657)
11. W. Machu, Über die bedeutung von filmwiderständen, polarisationen und kapazitäten für den reactions mechanismus voninhibitoren, *Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion*, Ferrara, 1961, 183–203.
12. C. Fiaud, Theory and practice of vapour phase inhibitors, In: *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*, The Institute of Materials: London, 1994, 1–11.
13. A. Subramanian, M. Natesan, V.S.Muralidharan, K. Balakrishnan and N Vasudevan, An Overview: Vapor Phase Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 2000, 144–155.
14. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile corrosion inhibitors: a review, *AntiCorros. Meth. Mater.* 2005, **52**, 71–77. doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
15. A.I. Altsybeeva, V.V. Burlov, N.S. Fedorova, T.M. Kuzinova and G.F. Palatik, Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. I. Physical and chemical aspects of selection of starting reagents and synthetic routes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, **1**, no. 1, 51–64. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-1-051-064](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-051-064)

16. A.I. Altsybeeva, V.V. Burlov, N.S. Fedorova, T.M. Kuzinova and G. F. Palatik. Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. II, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, **1**, no. 2, 99–106. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-2-099-106](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-2-099-106)
17. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and MA. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: a review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 2, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
18. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Beltran, Technological applications of volatile corrosion inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, **36**, no. 3 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
19. S. Gangopadhyay and P.A. Mahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, **15**, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
20. Yu.I. Kuznetsov, The Role of irreversible adsorption in the protective action of volatile corrosion inhibitors, *Corrosion-98, NACE*, Houston, San Diego, 1998, paper no. 242.
21. Н.П. Андреева, А.М. Дорфман, Ю.И. Кузнецов и А.М. Ляхович, Об адсорбции летучего ингибитора коррозии N,N-диэтиламинопропионитрила на железе, *Защита металлов*, 1996, **32**, no. 4, 403–406.
22. I.L. Rozenfeld, V.P. Persiantseva, M.N. Polteva, P.B. and Terentyev, Investigation of the mechanism of protection of metals from corrosion by the means of volatile inhibitors, *In Proceed. of I Eur. Sympos. on Corros. and Scale Inhib.*; Univ. Ferrara: Italy, 1961, 329.
23. П.А. Акользин. *Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования*. М.: Энергоиздат, 1982, 304 с.
24. А.П. Акользин. *Противокоррозионная защита стали пленкообразователями*. 1989. М.: Металлургия, 1989, 192 с.
25. Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова и А. В. Агафонкин. О защите металлов от коррозии при конденсации на них влаги летучими ингибиторами. *Коррозия: материалы, защита*, 2009, no 10, 25–29.
26. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Защита стали обработкой парами октадециламина, 1,2,3-бензотриазола и их смеси при повышенной температуре, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, no 12, 20–26.
27. O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva and D.S. Kuznetsov, A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, no 3, 340–351. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-5)
28. O.A. Goncharova, N.N. Andreev, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Protection of copper by treatment with hot vapors of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole, and their mixtures, *Mater. Corros.*, 2019, **70**, no 1, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366)

-
29. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Chamber protection of copper from atmospheric corrosion by compounds of the triazole class, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, 1276–1284. doi:[10.1134/S2070205120070072](https://doi.org/10.1134/S2070205120070072)
 30. 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)
 31. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, The effect of oxide and adsorption layers formed in 5-chlorobenzotriazole vapors on the corrosion resistance of copper, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2020, **117**, 231–241. doi: [10.1016/j.jtice.2020.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.005)
 32. O.A. Goncharova, D.S. Kuznetsov, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Chamber inhibitors of corrosion of AMg6 aluminum alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, 1293–1299. doi: [10.1134/S2070205120070072](https://doi.org/10.1134/S2070205120070072)
 33. H.L. Zhang, D.Q. Zhang, L.X. Gao, Y.Y. Liu, H.B. Yan, S.L. Wei, T.F. Ma, Vapor phase assembly of benzotriazole and octadecylamine complex films on aluminum alloy surface, *J. Coat. Technol. Res.*, 2021, **18**, 435–446. doi: [10.1007/s11998-020-00405-5](https://doi.org/10.1007/s11998-020-00405-5)
 34. O.A. Goncharova, N.N. Andreev, L.P. Kazansky, I.A. Arkhipushkin, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, 5-chloro-1,2,3-benzotriazole as a chamber corrosion inhibitor for the MA8 magnesium alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, **57**, 1319–1327 doi: [10.1134/S2070205121070108](https://doi.org/10.1134/S2070205121070108)
 35. Патент [2736196](https://patent.gov.ru/patent/abstract/details.aspx?number=2736196), RU, IPC C23F15/00; C23F17/00, *Камерный ингибитор коррозии*, Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU), Опубликовано: 12.11.2020, Бюл. 32.
 36. Патент [2741028](https://patent.gov.ru/patent/abstract/details.aspx?number=2741028), RU, IPC C23F15/00; C23F17/00, *Способ обработки поверхностей металлов с многомодальной шероховатостью для придания им супергидрофобности и антикоррозионных свойств*, Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU), Опубликовано: 22.01.2021, Бюл. 3.
 37. Патент [2759721](https://patent.gov.ru/patent/abstract/details.aspx?number=2759721), RU, IPC C23F11/02, *Камерный ингибитор коррозии черных и цветных металлов*, Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU), Опубликовано: 17.11.2021, Бюл. 2.
 38. T. Ishizaki, M. Okido, Y. Masuda, N. Saito and M. Sakamoto, Corrosion resistant performances of alkanolic and phosphonic acids derived self-assembled monolayers on magnesium alloy AZ31 by vapor–phase method, *Langmuir*, 2011, **27**, 6009–6017. doi: [10.1021/la200122x](https://doi.org/10.1021/la200122x)

-
39. K.A. Emelyanenko, A.G. Domantovsky, E.V. Chulkova, A.M. Emelyanenko and L.B. Boinovich, Thermally induced gradient of properties on a superhydrophobic magnesium alloy surface, *Metals*, 2021, **11**(1), no 41, 41–55. doi: [10.3390/met11010041](https://doi.org/10.3390/met11010041)

Protection of metals from corrosion in the vapor phase. Overview. Part 2. Chamber corrosion inhibitors

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

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

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

Abstract

This publication continues the review of the literature on the vapor-phase protection of metals by inhibitors. The main attention is paid to inhibitors that are capable of irreversible adsorption on the surface and, owing to this, possess an anticorrosive aftereffect. The specific features of the so-called chamber protection of metals are analyzed, namely, protection is performed by short-term treatment of items in a closed space (chamber) at elevated temperature in vapors of inhibitors that are low-volatile under normal conditions. It is shown that chamber treatment is a promising method for temporary protection of metals that has significant advantages over traditional vapor-phase protection with volatile inhibitors. It is found that an elevated temperature in the chamber not only provides sufficient volatility of inhibitors for vapor phase protection but also favors their chemisorption.

Keywords: *atmospheric corrosion, corrosion protection, chamber corrosion inhibitors, chemisorption.*