

УДК 620.197.3

Применение эллипсометрии для изучения адсорбции ингибиторов коррозии на металлах из водных растворов и паровой фазы

Н.П. Андреева

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

E-mail: andrnin@mail.ru

Аннотация

В статье продолжен анализ применения метода эллипсометрии для исследования ингибиторов коррозии металлов и рассмотрена совместная, а также индуцированная адсорбция ингибиторов и созданные на их основе композиции. Приведены примеры определения размеров адсорбированных монослоев, кинетики их роста. Помимо уже ставших обычным применением эллипсометрии для исследования адсорбции ингибиторов из водной фазы, рассматривается применение этого метода для летучих ингибиторов коррозии и камерных ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: эллипсометрия, ингибиторы коррозии, изотермы адсорбции, размеры молекул

Поступила в редакцию 03.08.2023 г.; После доработки 03.08.2023 г.; Принята к публикации 03.08.2023 г.

Основная часть

Эллипсометрия входит в раздел оптики, предметом изучения которого является изменение состояния поляризации светового пучка при отражении от любой отражающей поверхности [1–11]. Эллипсометрический метод относится к методам “in situ”. С помощью этого метода можно следить за процессами, происходящими на поверхности металлов, как в жидкой, так и в газопаровой фазе. Экспериментально определяется угол сдвига фаз Δ и угол восстановленной поляризации Ψ . Из их изменений можно определить толщину адсорбированного слоя. В опубликованных ранее обзорах [12,13] приводится методика получения изотерм адсорбции эллипсометрическим методом и дается краткий анализ теоретических изотерм адсорбции. Анализируя полученные в нашей лаборатории и приведенные в литературе результаты по исследованию адсорбции эллипсометрическим методом ингибиторов коррозии (ИК) из водных сред можно утверждать, что этот метод уникален по возможности измерять изотермы адсорбции и определять из них

адсорбционные константы. Сочетание с электрохимическими измерениями дает возможность исследовать адсорбцию в широкой области потенциалов. В нашей лаборатории проведены исследования адсорбции ИК из водных растворов на поверхности разных металлов и сплавах: Fe зонной плавки, Fe-Армко, Ст3, Cu, сплав МНЖ5-1, Ni, Ag, Au, сплавах Al (АД31, Д16) и Mg (Мг–90). В качестве ИК исследованы натриевые соли карбоновых и дикарбоновых и фосфоновых кислот, кислых диалкилфосфатов и азолов.

Разработка и исследование смесевых ИК широко представлена в литературе. Приведем несколько примеров, в которых синергетические эффекты были обнаружены разными подходами: при проведении коррозионных испытаний, методами поляризационного сопротивления и спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). В некоторых работах были получены изотермы адсорбции, в основном из гравиметрических данных. В [14] было исследование влияние додецилсульфата натрия (ДСН) на коррозию меди в растворе серной кислоты без и в присутствии 1,2,3-бензотриазола (БТА). ДСН обеспечивает незначительное ингибирование коррозии меди, однако при совместном применении с БТА его ингибирующее действие возрастает. Анализ результатов работы [15] показал, что добавка 2-меркаптобензотиазола (МБТ) к ИК Твин–80 лучше замедляет коррозию латуни в 0,2 М NaCl. Это происходит за счет адсорбции ингибитора на поверхности латуни без изменения механизма коррозии. Адсорбция МБТ и Твин–80 следует изотерме адсорбции Ленгмюра. В присутствии оптимальных концентраций МБТ и ТВИН–80 эффективность ингибирования 79,0 и 62,5% соответственно. Для смеси МБТ и Твин–80 эффективность ингибирования выросла до 94,0%. В [16] наблюдали значительное повышение эффективности защиты меди в 0,5 М HCl (до 92%) метионином при добавлении катионов Zn^{2+} . Адсорбция метионина на поверхности меди описывается изотермой Ленгмюра со свободной энергией адсорбции (~ 26 кДж/моль). Это свидетельствует о физической адсорбции ИК.

Взаимное усиление защитного эффекта для холоднокатаной стали Твина-60 и NaCl обнаружено в [17] при ингибировании её коррозии в 0,5 М H₂SO₄. Авторы предположили, что Твин–60 адсорбируется на поверхности. Степень заполнения поверхности (θ) определили по потере веса методом, предложенным в [18]. Адсорбция самого Твина–60 адекватно описывается изотермой Темкина, а изотерма его смеси с хлоридом–уравнением Ленгмюра. По-видимому, присутствие ионов хлора в растворе стабилизирует адсорбцию молекул Твина–60 на поверхности стали, чем и повышает эффективность ингибирования. Уравнение Ленгмюра авторы представили в виде:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{B} + C,$$

где: B –константа адсорбционного равновесия, C –концентрация ингибиторы.

Изотерма Темкина дана в виде:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K - \frac{1}{f} \ln C,$$

где: f – фактор энергетической неоднородности поверхности.

Изотермы адсорбции и свободная энергия адсорбции были определены в [19] для додецилбензилсульфонат натрия (ДБС) и гексаметиленetetрамина (ГК) при ингибировании коррозии стали в растворе H_2SO_4 . Изотермы адсорбции ГК можно описать с помощью уравнения Ленгмюра, а ДБС – уравнением Фрумкина. Свободные энергии адсорбции лежат в пределах 17–29 кДж/моль, что указывает на физическую адсорбцию этих ИК. Наиболее изучены в качестве ИК соли карбоновых кислот, используемые в водных растворах и влажной атмосфере. Примером смесевых ИК является разработка ингибитора ИФХАН–25, представляющего собой композицию натриевых солей фенилантраниловой $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COONa}$ (ФАН) и олеиновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ (ОЛН) кислот [20, 21].

Физические методы исследования поверхности “*extra situ*” (дифракция электронов, вторичная ионная масс-спектрометрия, РФЭ и ИК-спектроскопия) и методы “*in situ*” кулонометрия и более чувствительный эллипсометрия подтвердили, что ФАН подавляет растворение железа в боратном буфере с рН 7,4, переводя его в пассивное состояние без формирования оксидной пленки [22].

Анионы замещенных натриевых солей ФАН при совместном использовании с высшими органическими карбоксилатами вызывают усиление защиты металла, только в том случае, если они сами достаточно гидрофобны. При защите низкоуглеродистой стали и алюминиевого сплава Д16 минимальная защитная концентрация, $C_{\text{мин}}$, ИФХАН–25 иногда в 4–5 раз ниже $C_{\text{мин}}$ лучшего из составляющих его ингибиторов – ОЛН. Усиление защитных свойств этой смеси можно предвидеть и из изотерм адсорбции этих соединений. Они приведены на рисунке 1. Изотерма смеси ОЛН+ФАН сдвинута в сторону меньших концентраций, что характеризует большую энергию адсорбции. Большую роль в эффективности ИК играет его гидрофобность. За критерий гидрофобности принимают логарифм коэффициента распределения исследуемого соединения в системе двух несмешивающихся жидкостей октанол-вода $\log P$ [23,24]. Чем выше величина P , тем более гидрофобно рассматриваемое соединение. Для ионизирующихся в растворе соединений можно рассчитать величину коэффициента $\log D$, представляющую собой отношение суммы концентраций всех форм соединения (ионизированных и неионизированных) в каждой из двух фаз и зависящую от рН водной фазы. В таблице 1 приводятся значения стандартных свободных энергий адсорбции ($-\Delta G_a^0$) для некоторых соединений и их коэффициенты гидрофобности, полученные в [25,26,27].

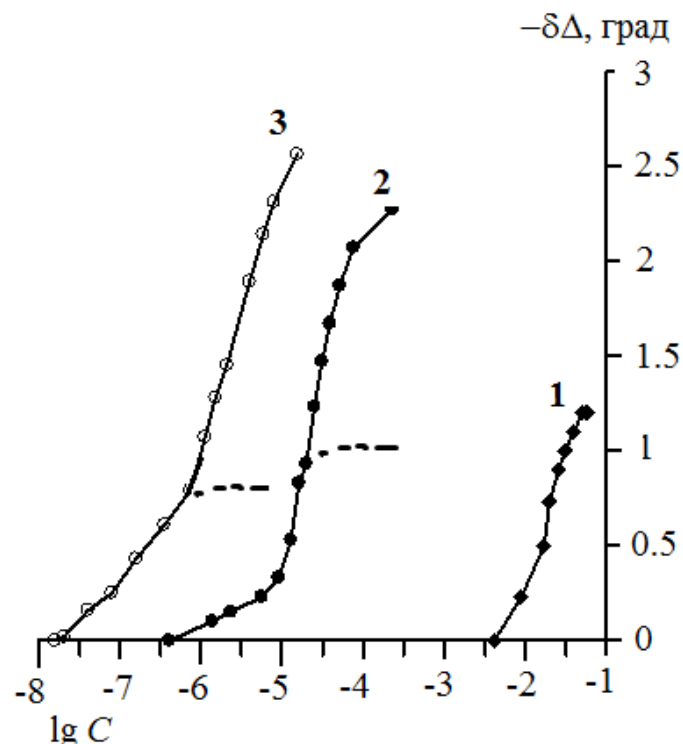


Рисунок 1. Изменение эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) от $\lg C$ в боратном буфере с pH 7,4 при адсорбции на окисленной поверхности железа $E=0,2В$: 1–ФАН, 2–ОЛН, 3–ИФХАН–25. Пунктиром на кривых (2 и 3) выделен 1-ый монослой

Таблица 1. Величины стандартной свободной энергии адсорбции ОЛН, ФАН и их композиции на железе из боратного буфера pH 7,4 при $E=0,20\text{ V}$ и логарифма коэффициентов распределения ($\log P$) и ($\log D$). Расчет выполнен по программе ACD/Labs 6.00 (build 6.12/17 Sep 2002).

Ингибитор	$\log P$	$\log D$ (pH 7,4)	$(-\Delta G_a^0)$, kJ/mol
ФАН	$4,41 \pm 0,41$	1,32	16,8
ОЛН	$7,7 \pm 0,2$	5,10	32,12
ФАН+ОЛН			41
МЕФН	$5,33 \pm 0,42$	2,29	27,2
ФУН	$5,89 \pm 0,19$	3,3	33,1
МЕФН+ФУН			41,7
Послойно ФУН, а затем МЕФН			39
ФФН	$5,62 \pm 0,48$	2,57	49,6

Совместная адсорбция анионов ФАН и ОЛН не индуцированная, так как ни один из компонентов не усиливает адсорбцию другого. Синергизм защитного действия,

оказываемое смесями, содержащими соли высших органических кислоты, может быть связано со способностью одного из компонентов смеси инициировать адсорбцию другого компонента. Примером таких смесей является послойная адсорбция фенилундеканата натрия $C_6H_5(CH_2)_{10}COONa$ (ФУН) и мефенамината натрия $o-[2,3(CH_3)_2C_6H_3NH]C_6H_4COOH$ (МЕФН), исследованная в [27].

На окисленный в боратном буферном растворе с $pH=7,4$ железный электрод при $E=0,2$ В был адсорбирован монослой ФУН, затем не отключая потенциостата, раствор заменили на фоновый чистый буфер и начали добавлять в него МЕФН. Полученная изотерма адсорбции МЕФН на монослой ФУН характеризуется $(-\Delta G_a^0)=39$ кДж/моль, что больше на 11,2 кДж/моль соответствующего значения, полученного при адсорбции на тот же электрод при отсутствии на нем анионов ФУН. Следовательно, анионы ФУН индуцируют адсорбцию МЕФН. Большие значения энергий получили и для смеси этих соединений, они представлены в таблице 1. Создание многослойных наноразмерных покрытий открывает новые возможности для более эффективной защиты металлов от коррозии.

В [28] представлены смеси $o-[3-(CF_3)C_6H_4NH]C_6H_4COOH$ флюфенаминовой кислоты (ФФН) и ее композиции с БТА на поверхностях железа и низкоуглеродной стали из нейтрального боратного буферного раствора. В этой статье выявлена связь между адсорбцией и защитной способностью этих соединений. Показано, что защита от коррозии металлов может быть улучшена путем образования би- или многослойных покрытий. ФФН намного превосходит ФАН в защитной способности, которая может быть объяснена гидрофобным заместителем (CF_3 -группа во втором бензольном кольце). Самоорганизующиеся слои анионов ФФН на стали в боратном буферном растворе исследовали методами эллипсометрии и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Анализ данных, полученных этими методами, показал, что анионы ФФН образует мономолекулярный слой на окисленной поверхности стали. Из изменений угла Δ определили толщину монослоя $d \approx 1,1$ нм, которая совпадает с толщиной, определенной РФЭС ($d \leq 1,5$ нм). Такая толщина предполагает вертикальную ориентацию молекул ФФН. Адсорбция происходит через кислород карбоксильной группы, а группа CF_3 направлена в раствор.

Эффективность молекулы ИК связана с его пространственной, а также электронной структурой. Наиболее эффективными ИК в этом плане являются те соединения, которые содержат гетероатомы азота, кислорода, серы и фосфора [29,30]. Ингибирующие свойства этих молекул возникают благодаря прочной адсорбции их на поверхности металла. В этом отношении среди заслуживает внимания порфирины, например, димегин–динатриевая соль дикарбоновой кислоты протопорфирина IX: [2,4-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирина IX]. Он имеет в своем составе две карбоксильные группы, способные образовывать прочные связи с поверхностью различных металлов.

На никеле были определены толщины адсорбированных слоев порфирина методом эллипсометрии и РФЭС [31]. Длина молекулы димегина, рассчитанная через длины связей $\approx 1,4$ нм. Показано, что толщины, определенные этими двумя методами равны и составляли 0,6–0,8 нм. что соответствует положению молекулы под углом $\approx 45^\circ$ к поверхности. На рисунке 2, приведены изотермы изменения эллипсометрического угла Δ при адсорбции димегина на поверхности Fe и Ni при разных потенциалах. Адсорбция димегина происходит при меньших концентрациях на восстановленной поверхности при Ni $E = -0,65$ В. Свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0$) составляет 78,3 для Ni, а для Fe и СтЗ–75,3 кДж/моль.

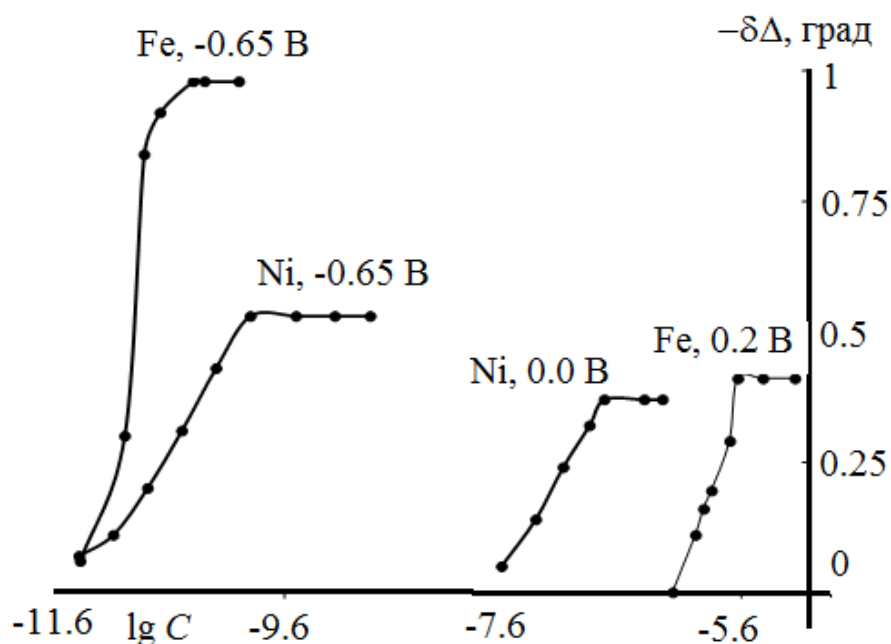


Рисунок 2. Зависимость эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) от логарифма концентрации димегина на поверхности Fe и Ni при разных потенциалах

Эллипсометрическим методом возможно исследовать и кинетику адсорбции ИК. В [32] исследованы адсорбционные, пассивирующие и защитные свойства ИФХАН–92 на меди. ИФХАН–92 представляет собой смесь производных триазола и обладает высокой адсорбционной способностью на меди. Адсорбция этого ИК, как и других исследованных замещенных триазолов, адекватно описывается изотермой Тёмкина. Высокая величина свободной энергии его адсорбции ($-\Delta G_a^0$) = 76,3 кДж/моль позволяет предположить формирование хемосорбционного слоя ИК на меди. В пользу этого свидетельствует и результат измерения кинетической изотермы адсорбции ингибитора при $\lg C_{\text{инг}} = -10,4$ моль/л. На рисунке 3 приведена зависимость квазиравновесной величины степени заполнения поверхности меди Θ от логарифма времени адсорбции ИФХАН–92.

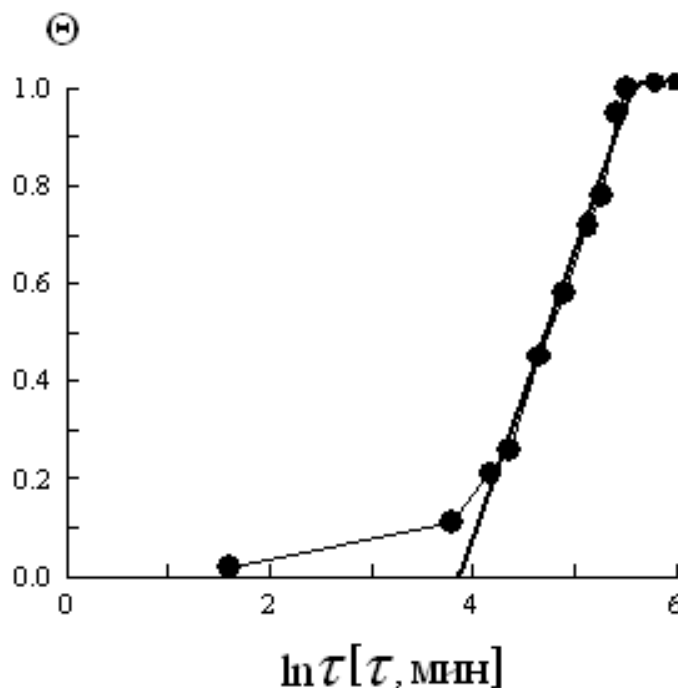


Рисунок 3. Кинетика изменения Θ при адсорбции ИФХАН-92 на меди из его раствора с $\lg C_{\text{инг}} = -10,4$.

Кинетическая изотерма, адекватно описываемая уравнением медленной хемосорбции Рогинского-Зельдовича [33]:

$$\theta = \frac{1}{b} \ln \left[\frac{k}{b} \tau + 1 \right],$$

где: τ —время, a, b и k —константы.

На кинетических зависимостях можно выделить 3 участка: очень слабая зависимость Θ от времени (накопление адсорбата), затем в области средних Θ экспериментальная зависимость его от времени спрямляется в полулогарифмических координатах и, наконец, выход её на плато при Θ , близких к 1,0. Расчет показывает, что $b=1,72$, а $k=0,02 \text{ мин}^{-1}$. Описание кинетики адсорбции адсорбата по этому уравнению указывает на медленный, логарифмический рост степени заполнения во времени. Это отражает кинетические затруднения процесса сорбции последующих порций адсорбата из-за роста энергии активации при энергетической неоднородности поверхности, когда сорбция начинается с заполнения центров с наименьшей энергией активации.

Эллипсометрический метод применяется также и для исследования адсорбции летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). Так, в [34] авторы исследовали взаимодействие нитрита дициклогексиламмония и дициклогексиламин на подложках из чистого железа и платины методом эллипсометрии.

Преимущества этого метода измерения адсорбции состоит в том, что его можно использовать в замкнутом воздушном объеме “*in situ*” и наблюдать за изменениями поверхности во времени. О стабильности образованных наноразмерных слоёв на разных металлах часто судят по десорбции, т.е. частичном разрушении адсорбционной пленки во времени при изменении условий её существования на металле (сплаве). Применительно к ЛИК это означает, что измерение адсорбции должно продолжаться при разгерметизации замкнутого объема и удаления из него не только носителя ЛИК, но и заменой воздуха (продувка) и удаления его с других поверхностей.

Некоторые основания Шиффа (ОШ) или азометины могут применяться как ЛИК. В [35] синтезирован и исследован новый азометин N–бензилбензилиденимин (ОШ-1), входящий в состав композиции ИФХАН–67. Улучшить защитные свойства этой композиции в атмосферных условиях возможно введением модифицирующей добавки (Замино-пропил)-триэтоксисилана (АГМ–9). Новая композиция проявила себя, как эффективный ЛИК и обеспечивала надёжную защиту от коррозии чёрных и цветных металлов в течении длительного времени [36].

Исследования проводились в ячейке предварительно просушенной горячим воздухом, чтобы снизить влияние атмосферной влаги на свойства ЛИК. Цилиндрические образцы запрессовывали в тефлоновый держатель, который вкручивался в дно тефлоновой ячейки. Поверхность образца располагалась вертикально и перпендикулярно дну ячейки. Образцы шлифовали наждачной бумагой различной зернистости, обезжиривали ацетоном и помещали в ячейку. Расстояние до центра образца составляло 13 мм, объем ячейки 80 см³. На ячейку плотно прикручивали винтами крышку. Через отверстие в крышке добавляли навеску исследуемого ЛИК объемом 0,1 мл. Отверстие закрывали шлифом и проводили измерения эллипсометрических углов Δ и Ψ . Значения углов регистрировали непрерывно в течение первых 3-х часов после начала эксперимента, а затем один раз в день на протяжении 7 суток. При исследовании десорбции снимали крышку, удаляли остатки вещества, тщательно протирали окна ячейки и регистрировали углы Δ и Ψ .

Номограммы роста пленок ЛИК на стали Ст3 представлены на плоскости $\delta\Delta$ – $\delta\Psi$ (рисунок 4).

Точки на кривых в приведенной номограмме различаются временем экспозиции электрода. Толщины адсорбированных пленок вычисляли по модели многослойной пленки, при условии, что каждый слой однороден по толщине. Была предложена следующая модель: на поверхности Ст3 с эффективным показателем преломления Ст3 $N=1,8$ – $3,1$ растёт пленка с $N_{\text{пленки}}=2,6$ для АГМ–9 и ОШ–1, а для их совместного использования $N_{\text{пленки}}=1,4$. Толщина пленки, образованной ОШ–1 и АГМ–9 за 7 дней была наибольшей и достигала 5 нм (рисунок 5). При разгерметизации ячейки и удалении из неё ингибиторов происходила незначительная десорбция ЛИК, так АГМ–

9 за 5 суток практически не десорбируется, ОШ–1 десорбция $\approx 0,2$ нм, а при одновременном введении ОШ–1 и АГМ–9 $\approx 0,9$ нм. Исследования этих ЛИК на меди и цинке приведено в [37].

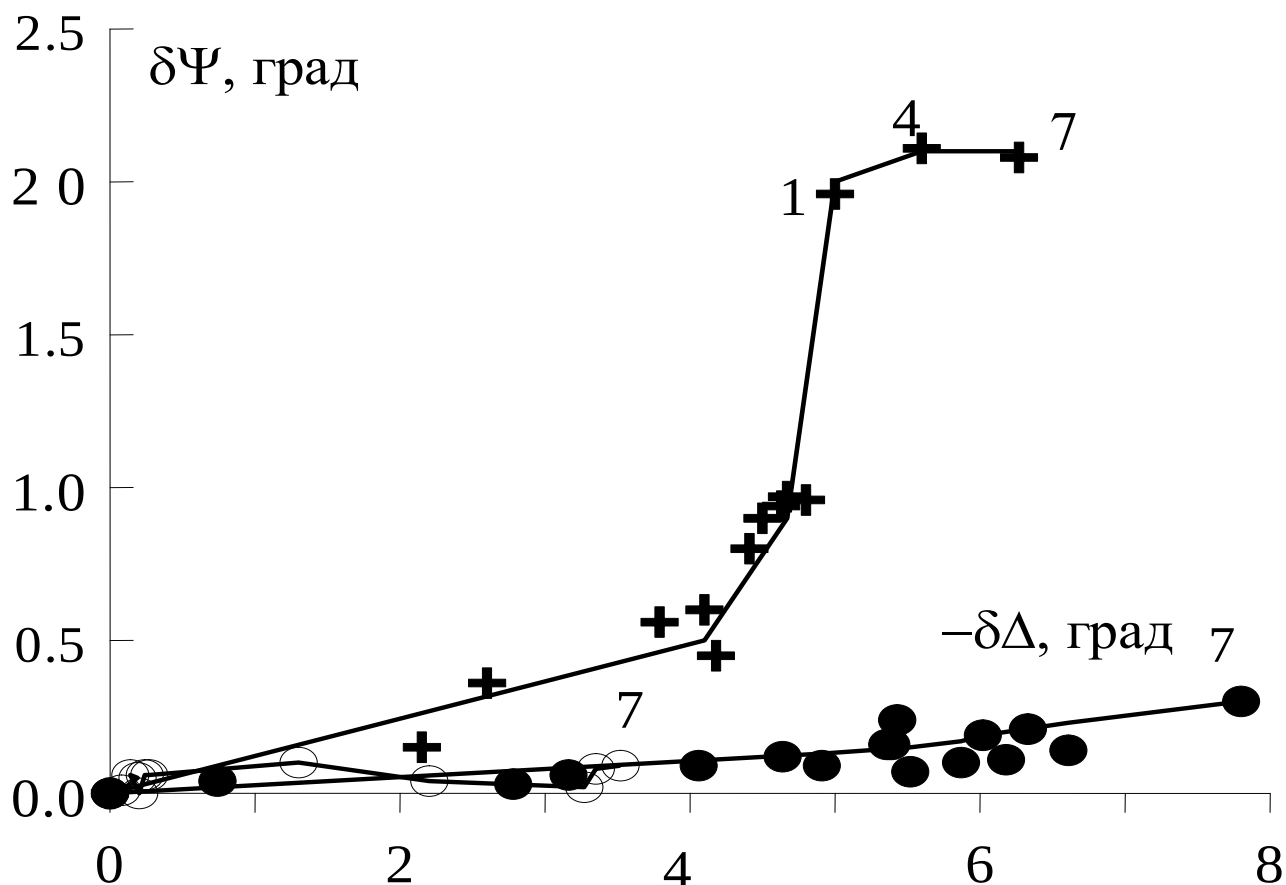


Рисунок 4. Изменения эллипсометрических углов на поверхности электрода Ст3 при его выдержке в парах: $\circ$ –ОШ-1, $\bullet$ –АГМ-9 и $+$ –параллельно введенных ОШ-1 и АГМ-9. Цифры на кривых указывают на время выдержки в парах ингибитора.

Недавно в [38] был предложен новый тип парофазных ИК. Он основан на способности малолетучих ИК, т. е. ЛИК с относительно–низким при нормальных условиях давлениях равновесных паров p^0 хемосорбироваться на металлах при повышенных температурах (обычно $\geq 80^\circ\text{C}$). Такие ИК в отличие от многих ЛИК обеспечивают длительное защитное последствие во влажной атмосфере. Поскольку они медленно десорбируются с поверхности при обычных температурах и обработку их парами проводят в камерах, то они были названы камерными ИК (КИН). Эллипсометрия оказывается полезной для определения толщин КИН или подавляется ли рост оксида металла в парах КИН при повышенных температурах [39].

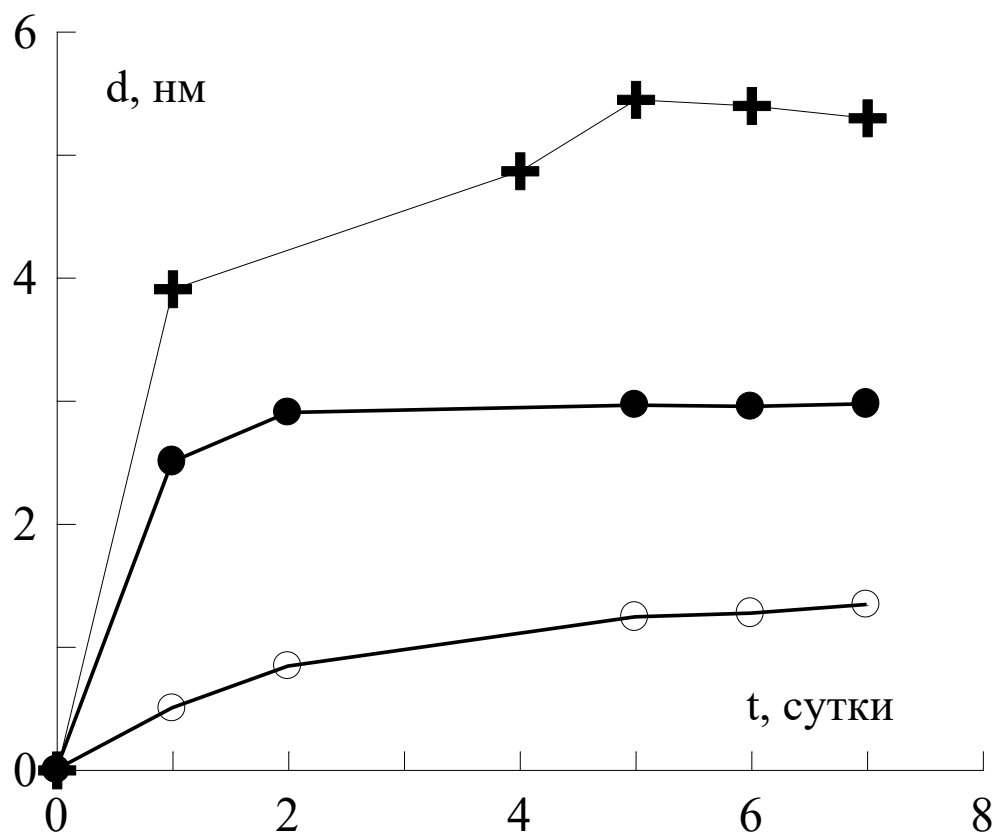


Рисунок 5. Кинетика роста пленок ЛИК на поверхности Ст3: ○—ОШ-1, •—АГМ-9 и +—одновременно введённые ОШ-1 и АГМ-9

Заключение

Эллипсометрический метод исследования поверхности, получивший распространение в 70-е годы, и в настоящее время применяется для исследования адсорбции органических ингибиторов коррозии из водной среды и паровой фазы. Этим методом исследована адсорбция на поверхности практически всех технически важных металлов и сплавов: Fe зонной плавки, Fe, Fe–АРМКО, Ст3, Cu, сплав МНЖ5–1, Ni, Ag, Al, Au, Mg. Из полученных изотерм адсорбции определяется свободная энергия адсорбции. Также этим методом определяется толщина адсорбированного слоя и его ориентация на поверхности.

Список использованных источников

1. Р. Аззам и Н. Башара, *Эллипсометрия и поляризованный свет*, М.: Мир, 1981, 583 с.
2. М. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon press, Oxford-London-Edinburgh-New York, Paris-Frankfurt, 1968, 720 p.
3. Г.С. Ландсберг, *Оптика*, М.: Наука, 1976, 927 с.

-
4. С.А. Ахманов и С.Ю. Никитин, *Физическая оптика*, М.: Издательство Московского Университета, 1998, 656 с.
 5. В.А. Кизель, *Отражение света*, М.: Наука, 1973, 352 с.
 6. М.М. Горшков, *Эллипсометрия*, М.: Советское радио, 1974, 200 с.
 7. В.И. Пшеницын, М.И. Абаев, и Н.Ю. Лызлов, *Эллипсометрия в физико-химических исследованиях*, Ленинград: Химия. Ленинградское отд-ние, 1986, 152 с.
 8. А.В. Ржанов, К.К. Свиташев, А.И. Семененко, Л.В. Семененко и В.К. Соколов, *Основы эллипсометрии*, Новосибирск: Наука, 1978, 424 с.
 9. McCrackin, *A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurement*, Natl. Bur. Std., Technical Note 479, Washington, 1969.
 10. F.L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg and H. Steinberg, Measurement of the Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry, *J. Res. Natl. Bur. Std.–A. Physics and Chemistry*, 1963, **67**, 363–377. doi: [10.6028/jres.067A.040](https://doi.org/10.6028/jres.067A.040)
 11. А.В. Ржанова, *Эллипсометрия: теория, методы, приложения*, Новосибирск: Наука, Сибирское отд-ние, 1987, 192 с.
 12. N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, The use of ellipsometry for studying adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 1. Methods for obtaining adsorption isotherms, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, 1716–1733. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-20](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-20)
 13. N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, The use of ellipsometry for studying the adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 2. Adsorption of salts of organic acids and azoles, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, 560–585. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-10)
 14. R.F.V. Villamil, G.G.O. Cordeiro, J. Matos, E. D’Elia and S.M.L. Agostinho, Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 448–452. doi: [10.1016/S0254-0584\(02\)00347-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00347-4)
 15. Karpagavalli Ramji, D.R. Cairns and S. Rajeswari, Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4483–4493. doi: [10.1016/j.apsusc.2008.01.031](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.031)
 16. Da-Quan Zhang, Qi-RuiCai, Xian-Ming He, Li-Xin Gao and G.S. Kim, Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 612–617. doi: [10.1016/j.matchemphys.2008.10](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10)
 17. G. Mu, X. Li and G. Liu, Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid, *Corros Sci*, 2005, **47**, 1932–1952. doi: [10.1016/j.corsci.2004.09.020](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.020)
 18. I. Sekine and Y. Hirakawa, Effect of 1-Hydroxyethylidene-1, 1-Diphosphonic Acid on the Corrosion of SS 41 Steel in 0.3% Sodium Chloride Solution, *Corrosion*, 1986, **42**, 272–277. doi: [10.5006/1.3584904](https://doi.org/10.5006/1.3584904)

-
19. M. Hosseini and F.L. Stijn Mertens and Mohammed R. Arshadi, Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine, *Corros Sci*, **45**, 1473–1489. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00246-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00246-9)
 20. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, N.P. Sokolova and R.A. Bulgakova, Joint adsorption of oleic and phenylanthranilic acids at passive iron, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2003, **39**, 462–467. doi: [10.1023/A:1025898803486](https://doi.org/10.1023/A:1025898803486)
 21. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, N.P. Sokolova and R.A. Bulgakova, Adsorption of the inhibiting anions on passive iron from an aqueous solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2001, **37**, 519–524. doi: [10.1023/A:1012851110325](https://doi.org/10.1023/A:1012851110325)
 22. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum Press: New York and London, 1996, 283 p.
 23. C. Hansch and A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York. 1979, 339 pp.
 24. L.P. Hammet, *Physical Organic Chemistry*, New York: McGraw–Hill Book Company G.T, 1970
 25. Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, The Designing of Nanometer–Sized Passive Films at Metal Surfaces Using Organic Inhibitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, **48**, 442–449. doi: [10.1134/S102319351204009X](https://doi.org/10.1134/S102319351204009X)
 26. Yu.I. Kuznetsov, N.H. Andreeva, N.P. Sokolova and R.A. Bulgakova, Joint adsorption of oleic and phenylanthranilic acids at passive iron, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2003, **39**, 462–467. doi: [10.1023/A:1025898803486](https://doi.org/10.1023/A:1025898803486)
 27. Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, On the coadsorption of mephenamate and phenylundecanoate anions at passive iron, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2005, **41**, 531–535. doi: [10.1007/s11124-005-0075-3](https://doi.org/10.1007/s11124-005-0075-3)
 28. L.P. Kazansky, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and Y.G. Bober, Self-assembled monolayers of flufenamate anions on mild steel surface formed in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 1166–1174. doi: [10.1016/j.apsusc.2010.07.077](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.077)
 29. O.Yu. Grafov, L.P. Kazansky, S.V. Dubinskaya and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of depocolin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 549–559. doi: [10.1134/S2070205119070074](https://doi.org/10.1134/S2070205119070074)
 30. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and L.P. Kazansky, Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2015, **100**, 535–543. doi: [10.1016/j.corsci.2015.08.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.028)
 31. O.Y. Grafov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of Depocolin and Dimegin on Nickel from Neutral Aqueous Solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, 1304–1310. doi: [10.1134/S2070205119070074](https://doi.org/10.1134/S2070205119070074)

-
32. Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov, A.Yu. Potapov and V.E. Solov'ev, Formation of Passivating Layers by 1,2,4-Triazole Derivatives on Copper in Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2017, **91**, 2458–2465. doi: [10.1134/S0036024417120147](https://doi.org/10.1134/S0036024417120147)
33. S.Z. Roginsky and J. Zeldovich, *The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxid*, *Acta Physicochim*, U.R.S.S, 1934, **1**, 554–594.
34. G. Reinhard and U. Kunzelmann, Characterization of the interactions of vapour phase inhibitors on metal surfaces by ellipsometry, *Werkst. Korros.*, 1987, **38**, 110–114. doi: [10.1002/maco.19870380303](https://doi.org/10.1002/maco.19870380303)
35. Ю.И. Кузнецов, А.В. Агафонкин и О.О. Зель, Летучие ингибиторы атмосферной коррозии металлов на основе азометинов, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, **4**, 17–23
36. 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, **10**, 29–33
37. A.V. Agafonkin, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Formation of Protective Nano - Layers on Metals Formed by N-Benzylbenzylidenimine and (3-Aminopropyl) - Triethoxysilane from Gas–Vapor Phase, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2011, **47**, 866–872. doi: [10.1134/S2070205111070021](https://doi.org/10.1134/S2070205111070021)
38. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Защита стали обработкой смесью паров октадециламином, 1,2,3-бензотриазолом и их смесью при повышенной температуре, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **12**, 20–26.
39. O.A. Goncharova, N.N. Andreev, A.Y. Luchkin, Y.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, *Werkst. Korros.*, 2019, **70**, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366)

Application of ellipsometry to study the adsorption of corrosion inhibitors on metals from aqueous solutions and vapor phase

N.P. Andreeva

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

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

Keywords: *ellipsometry, corrosion inhibitors, adsorption isotherms, molecular sizes.*

Annotation

The article continues the analysis of the application of the ellipsometry method for the study metal corrosion inhibitors and considered joint, as well as induced adsorption of inhibitors and compositions based on them. Examples are given determination of the sizes of adsorbed monolayers, kinetics of their growth. Apart from already have become a common application of ellipsometry for the study of adsorption inhibitors from the aqueous phase, the application of this method for volatile corrosion inhibitors and chamber corrosion inhibitors.