

УДК 620.197.3

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНТАКТНОЙ И КАМЕРНОЙ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ. 1. МАГНИЙ

**И.А. Кузнецов, О.А. Гончарова, А.А. Чиркунов, А.Ю. Лучкин,
В.А. Лучкина, Н.Н. Андреев* и Ю.И. Кузнецов**

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

**E-mail: n.andreev@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.01.2024 г. После доработки 20.01.2024 г.; Принята к публикации 25.01.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-1-23-40

Аннотация

Комплексом коррозионных, электрохимических и физических методов исследованы структура и свойства защитных слоев олеиновой кислоты (ОлК), полученных контактным и камерным методом обработки магния. Показано, что обработка магния в растворе ОлК в изопропиловом спирте и в горячих парах ОлК ведет к повышению коррозионной стойкости металла и торможению его анодного растворения. Камерная обработка (КО) более эффективна по сравнению с иммерсионной. При обоих вариантах обработки магния ОлК формирует на поверхности защитные пленки приблизительно одинаковой толщины, имеющие, тем не менее, разную структуру. При окунании магния в раствор ОлК на нем формируются почти сливающиеся друг с другом округлые агломераты. В случае КО поверхностные пленки имеют сетчатую структуру. Защитное действие ОлК связано с пассивацией магния. Однако при КО пассивные пленки характеризуются большими значениями потенциала питтингообразования и противопиттингового базиса в хлоридсодержащих электролитах. Оба варианта ингибирования коррозии магния характеризуются смешанным блокировочно-активационным механизмом. При этом в случае КО активационный механизм доминирует.

Ключевые слова: магний, ингибиторы коррозии, олеиновая кислота, АСМ, СЭИ

Введение

В связи с интенсификацией применения магния и его сплавов в различных отраслях промышленности последние годы ведется активный поиск путей повышения их

коррозионной стойкости в атмосферных условиях [1–2]. Для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии, в т.ч. при их транспортировке и хранении, широко применяются органические ингибиторы [3–5]. Их действие связано с формированием на металле тонких поверхностных пленок.

Существует два основных типа ингибиторов атмосферной коррозии:

–контактные ингибиторы, наносимые в виде активного вещества или растворов непосредственно на защищаемую поверхность. Консервация ими часто осуществляется методом погружения [6–8].

–парофазные ингибиторы, достигающие поверхности металлов в виде паров при температуре окружающей среды (летучие ингибиторы), либо при нагреве (камерные ингибиторы, КИН).

В качестве летучих используются ингибиторы с высоким давлением паров. Их применение целесообразно, когда имеется возможность герметизации защищаемого объема на весь срок консервации. Испаряясь при естественной температуре, летучие ингибиторы насыщают упаковку, в виде паров достигают металла и адсорбируются на нем, формируя защитные слои. Теоретическим и практическим аспектам их действия посвящено множество работ [9–11]. Они могут защищать как черные, так и цветные металлы. Однако приходится констатировать, что на рынке средств временной защиты металлов эффективные летучие ингибиторы коррозии магния отсутствуют.

Новым направлением парофазной защиты является применение КИН. Консервация ими металлов (камерная обработка, КО) заключается в кратковременном воздействии на металл в специальных камерах паров малолетучих в обычных условиях ингибиторов, но при повышенной температуре, когда их летучесть многократно возрастает. За время такой обработки на металле формируются защитные адсорбционные пленки, устойчивые после извлечения металла из камеры. Такой метод позволяет получить защитные пленки в т.ч. на магниевых материалах [12].

Очевидно, что малолетучие органические вещества, например олеиновая кислота (ОлК), могут использоваться как в виде контактных ингибиторов, так и как КИН [13–14]. При этом структура и свойства защитных слоев одного и того же ингибитора, полученных парофазным и контактным способами, ранее не сравнивались. Такое сравнение при защите магния ОлК было целью данной работы.

Материалы и методика исследований

2.1 Материал образцов.

Исследования проводили на образцах магния Mg90 [15], состав которого указан в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав Mg90 (в мас. %).

Mg	Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Zn	Pb	Sn
99,95	0,003	0,004	0,001	0,003	0,01	0,01	0,01	0,005	0,005

Все использованные в работе реактивы были марки “ч” и “хч”.

2.2. Подготовка и пассивация образцов

Для коррозионных исследований использовали пластины магния размерами 30×25×5 мм. Перед обработкой их полировали шлифовальной бумагой зернистостью P240–P1500, после чего обезжирили ацетоном.

Образцами для атомно-силовой микроскопии служили прямоугольные металлические пластины размерами 10×10×1 мм. После шлифовки их последовательно полировали алмазными пастами АСМ с размерами частиц от 20 до 0,1 мкм. Финишную полировку производили с помощью жидкости OPS (Германия), содержащей частицы коллоидного SiO₂ размерами 0.05 мкм.

Эллипсомерические исследования проводили на пластинах магния с размерами 30 × 20 × 4 мм. Подготовка поверхности образцов была аналогичной таковой для атомно-силовой микроскопии.

Для вольтамперометрических и импедансных исследований использовали цилиндрические электроды, запрессованные в оболочку эпоксидной смолы. Рабочей поверхностью при этом служил нижний торец цилиндра. Его площадь составляла 0,5 см². Подготовка поверхности перед нанесением пленок ОлК была аналогична использованной в коррозионных опытах.

Контактную защиту магния проводили погружением образцов и электродов в перемешиваемые с помощью магнитной мешалки растворы ОлК в изопропиловом спирте (ИпС).

Парофазную защиту осуществляли в герметичной камере объемом 0,6 л, содержащем 0,5 г ОлК. Камеру помещали в сушильный шкаф, нагретый до необходимой температуры.

Режимы (концентрации растворов, продолжительность и температура) обработки магния ингибитором описаны в тексте статьи.

2.3 Ускоренные коррозионные испытания

Защитное последствие сформированных пленок, оценивали в условиях 100%-ной относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги. Образцы крепили на полимерных крючках к крышкам герметичных стеклянных ячеек таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом и стенками ячейки. Объем ячеек составлял 0.6 л. На дно каждой наливали 0,15 л горячей (50°C) воды, что вызывало обильную конденсацию влаги на образцах. После этого ячейки помещали в термостатируемый шкаф SNOL 50/350, где поддерживали следующий температурный

режим: 8 ч.–40°C, 16 ч.–20°C. Образцы осматривали раз в 30 минут, не открывая ячеек. В ходе испытаний фиксировали время до появления коррозионных поражений на магнии ($\tau_{защ}$).

2.4 Атомная силовая микроскопия

Топографию поверхности измеряли в амплитудно-модуляционном режиме на атомно-силовом микроскопе SolverNext II производства компании ООО “НоваФотоникс” (РФ) в условиях открытой атмосферы. Использовали кремниевый зонд с проводящим платиновым покрытием, резонансной частотой 73 кГц и коэффициентом упругости 4,5 Н/м.

2.5 Эллипсометрия

Толщины пленок (d), формирующихся на магнии, измеряли на ручном эллипсометре Гартнер с модуляцией светового пучка и усовершенствованной регистрацией светового излучения. Источником излучения служил твердотельный лазер с диодной накачкой, модели LSM-S-111-10-NNP25 с длиной волны 540 нм. Точность в определении углов поляризатора и анализатора составляла $\pm 0.05^\circ$. Определение углов Δ и Ψ проводили по нулевой схеме: поочередно вращая поляризатор и анализатор и добиваясь минимума интенсивности на регистрирующем приборе. Величины Δ и Ψ вычисляли из угловых значений поляризатора и анализатора при минимуме интенсивности (в положении гашения). Толщины пленок рассчитывали при помощи программы ELIPSOMETRY CALCULATION SPREAD SHEET (E. Kondoh) [16]. Для описания экспериментальных данных пользовались изменениями эллипсометрических углов $\Delta(1)$ и $\Psi(2)$:

$$(1) \quad \delta\Delta = \Delta - \Delta_0,$$

$$(2) \quad \delta\Psi = \Psi - \Psi_0,$$

где Δ_0 и Ψ_0 относятся к исходному состоянию поверхности.

2.6 Вольтамперометрические тесты

В них использовали потенциостат IPC-pro (РФ) и стандартную трёхэлектродную ячейку с разделёнными электродными пространствами. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Потенциалы (E) измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Опыты проводили в водном растворе с содержанием NaCl 0,05 М. Электроды помещали в ячейку с электролитом, выдерживали 5 мин и поляризовали в анодную область от установившегося E (E_0) со скоростью развертки 0,2 мВ/с. Защитные свойства пленок оценивали по значениям E , питтингообразования ($E_{no.}$) и противопиттингового базиса:

$$(3) \quad \Delta E = E_{no} - E_o$$

2.7 Спектроскопия электрохимического импеданса

Для получения спектров электрохимического импеданса использовали потенциостат IPС-pro и анализатор частотного отклика FRA (РФ). Эксперименты проводили в ячейке, на электродах и при условиях, аналогичных использованным в вольтамперметрических тестах. Диапазон изменения частот составлял $0,1 \div 100000$ Гц. При расчёте параметров электрохимического импеданса использовали эквивалентную схему (рисунок 1), широко применяемую для различных металлов и сплавов [12, 17, 18]:

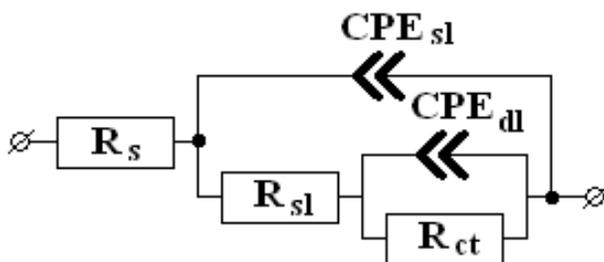


Рисунок 1. Эквивалентная схема, использованная для описания данных спектров электрохимического импеданса.

В этой схеме: R_s —сопротивление объёмного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки; R_{sl} —сопротивление поверхностных слоёв (оксидно-гидроксидных и адсорбционных); R_{ct} —поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса; CPE_{sl} —элемент постоянной фазы, характеризующий ёмкость поверхностных оксидных и/или адсорбционных слоёв; CPE_{dl} —элемент постоянной фазы, отражающий ёмкость двойного электрического слоя. Импеданс элемента постоянной фазы описывали уравнением:

$$(4) \quad Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n},$$

где: A —фактор пропорциональности; j —мнимая единица; ω —комплексная частота, связанная с частотой переменного тока; n —экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение, $0 \leq |n| \leq 1$.

Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы “Dummy Circuits Solver version 2.1” [16]. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

Степень защиты стального электрода вычисляли по формуле:

$$(5) \quad Z = (R^{инг} - R^{фон}) / R^{инг} \cdot 100\%,$$

где $R^{фон}$ и $R^{инг}$ – общее сопротивление межфазного взаимодействия металл-электролит, включающее R_{ct} и R_{sl} , после обработки электрода, соответственно.

Результаты и обсуждение

3.1 Ускоренные коррозионные испытания.

На первом этапе испытаний определяли оптимальные с точки зрения защитных свойств условия формирования пленок ОлК для обоих методов обработки. При пассивации магния в растворах ОлК ключевыми факторами были концентрация кислоты в растворе и время обработки⁰, а для КО – время и температура. Ввиду легкой воспламеняемости изопропилового спирта, опыты при повышенных температурах не проводились.

Для определения оптимальной концентрации раствора ОлК в ИпС металл в течение часа обрабатывали в растворах, содержащих 2, 4, 8, 16, 32 и 64 мМ ингибитора. Результаты коррозионных опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2. ЗП адсорбционных пленок, формируемых при обработке магния в растворах ОлК различной концентрации. Продолжительность обработки 1 час.

Концентрация ОлК, мМ	0	2	4	8	16	32	64
$\tau_{заш}$, час	0,5	22,5	22,5	40	36	22,5	22,5

Во влажной атмосфере магний в исходном состоянии (ИС) и обработанный в течении часа в чистом ИпС (условия обработки А), начинал корродировать уже через 0,5 ч проведения испытаний. Поверхность сплава тускнела, на ней появлялись обширные черные пятна.

Введение ОлК тормозило инициирование коррозии. Это может быть связано с образованием защитных слоев самой ОлК и/или ее солей с магнием.

С ростом концентрации ОлК от 2 до 8 мМ коррозионная стойкость металла росла. При 8 мМ величина $\tau_{заш}$, составляла 40 часов. Планируя данный эксперимент, авторы рассчитывали определить концентрацию ОлК, превышение которой сопровождалось бы лишь незначительным ростом защитных свойств. Однако, превышение концентрации ОлК 8 мМ не только не способствовало повышению защитного действия, но и приводило к его снижению. Стоит отметить, что при обработке образцов в растворе концентрации 16 мМ и выше на них формировались неравномерные покрытия с каплями кислоты, видными невооруженным глазом. Возможно, снижение защиты обусловлено растворением в ней защитных пленок олеатов магния.

Во второй серии опытов варьировали продолжительность погружения образцов в раствор с оптимальной (8 мМ) концентрацией ингибитора. Данные таблицы 3 свидетельствуют, что с ростом продолжительности обработки защитные свойства ОлК сначала росли, а спустя 60 минут стабилизировались. Таким образом, оптимальное время формирования защитной пленки в спиртовом растворе составляло 60 мин. Следует отметить, что при выдержке образцов в растворе ОлК с оптимальной концентрацией независимо от времени обработки капли кислоты на поверхности не формировались.

Таблица 3. ЗП адсорбционных пленок, формируемых при различной по продолжительности обработке магния в растворах ОлК. Концентрация раствора – 8 мМ

Продолжительность обработки, мин.	0	5	15	30	60	90	120
$\tau_{\text{защ}}$, час	0,5	8	16	30	40	40	40

Таким образом, при обработке магния в растворах ОлК в ИпС оптимальными условиями являются: концентрация – 8 мМ и продолжительность – 60 мин (условия В).

При камерной защите металлов критическими параметрами являются температура и время КО [12, 13, 19]. Сама по себе термообработка (ТО) магния, независимо от продолжительности, не влияла на коррозионную стойкость металла. При температурах обработки до 100°C поверхность металла тускнела уже через 0,5 часа выдержки в коррозионных условиях. При температурах выше 100°C (в т.ч. при 140°C, 15 мин. – условия С) значение $\tau_{\text{защ}}$ оставалось тем же, однако, характер коррозии менялся – поражения представляли собой черные пятна.

Часовая выдержка магния в ячейке – камере с навеской ОлК при комнатной температуре не способствовала росту коррозионной стойкости металла (таблица 4). Повышение температуры до 40–80°C вело к 6–8-и кратному увеличению $\tau_{\text{защ}}$. Еще больший рост защитных свойств ОлК наблюдали в температурном диапазоне КО 100–120°C. Максимум ЗП фиксировали при 140°C. Обработка образцов при более высоких температурах не приводила к увеличению защитного действия поверхностных пленок. При этом после 1 ч КО при 140°C на поверхности металла можно было невооруженным глазом видеть матовую пленку, устойчивую к механическим воздействиям. Можно полагать, что такая пленка является результатом полимеризации ОлК. С ростом температуры до 150°C поверхностная пленка становилась неоднородной.

Таблица 4. Результаты ускоренных коррозионных испытаний магния после КО ОлК при различных температурах. Время обработки–1 ч.

Температура КО, °С	25	40	60	80	100	120	140	150
$\tau_{\text{заш}}$, час	0,5	3,0	4,0	4,0	12,0	24,0	42,0	40,0

Поиск оптимального времени обработки показал, что максимальная коррозионная стойкость магния достигается при 15-ти минутной КО (таблица 5). Внешний вид поверхности металла при ней не изменялся, что свидетельствует об относительно малой толщине пленок ОлК. Продолжительная (3 часа и более) КО образцов в парах ОлК способствовала формированию на поверхности толстого неоднородного коричневого поверхностного слоя. Оценить время полной защиты такого покрытия не представлялось возможным из-за его окраски, “маскирующей” коррозионные поражения.

Таблица 5. Результаты ускоренных коррозионных испытаний магния после КО ОлК различной продолжительности. Температура обработки–140°С.

Продолжительность КО, мин	5	15	30	60	90	180	300
$\tau_{\text{заш}}$, час	24	120	96	42	36	-	-

Таким образом, при КО магния ОлК оптимальными условиями являются: температура–140°С и продолжительность–15 мин (условия D).

Введенные выше обозначения условий обработки магния, которые будут использованы в дальнейшем описании экспериментальных данных сведены в таблице 6.

Таблица 6. Обозначения различных условий обработки магния.

Обозначение	Условие обработки
ИС	исходное состояние
А	1 час в чистом ИпС, (фон для контактной защиты)
В	1 час в 8 мМ растворе ОлК в ИпС (оптимальные условия для контактной защиты)
С	ТО 15 мин при 140°С без ОлК (фон для камерной защиты)
Д	КО 15 мин при 140°С с ОлК (оптимальные условия для КО)

3.2 Атомно-силовая микроскопия.

Изображения поверхности до и после различных вариантов обработки представлены на рисунке 2.

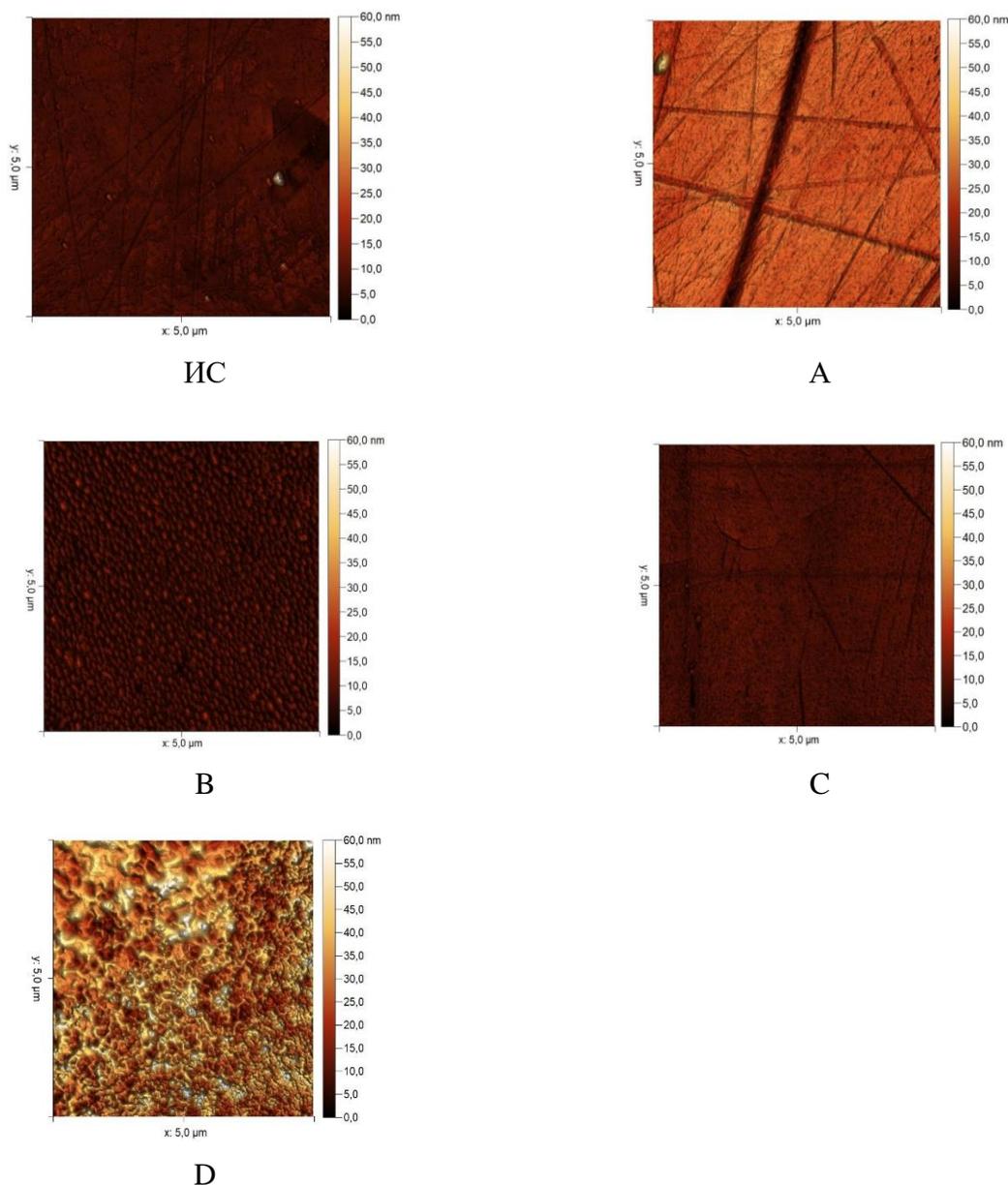


Рисунок 2. Топография поверхности магниевого образца в ИС, после обработки в условиях А, В, С, D.

На изображении поверхности магния в ИС видны следы зачистки, а также зерна высотой до 17 нм. Шероховатость поверхности составляла 7 ± 1 нм.

Часовая обработка магния в ИпС фактически не меняла вид поверхности.

Обработка магния в условиях В приводила к формированию на поверхности округлых агломератов, средний размер которых составлял 100–150 нм. Они

способствовали увеличению шероховатости поверхности образца (10 ± 2 нм.). Такие структуры закрывали дефекты подготовки образца – на изображении не видно ни царапин, ни зерен.

Внешний вид поверхности образцов после ТО (условия С) принципиально не менялся относительно ИС.

КО магния в оптимальных условиях приводила к осаждению ОЛК в виде светло-коричневого слоя. Он достаточно устойчив и не деформировался при слабом механическом воздействии. Как видно на рисунке 2. D сформированное на поверхности образца покрытие имело сетчатую структуру, немного неравномерную по толщине. Такая пленка полностью «маскирует» рельеф подложки.

Таким образом, обработка контактная и парофазная обработка магния ОЛК в оптимальных условиях ведет к образованию на поверхности слоев, имеющих различную структуру.

3.3 Эллипсометрия

Используя метод отражательной эллипсометрии, были оценены толщины поверхностных слоев ОЛК, формируемых при оптимальных параметрах контактной и парофазной защиты магния (условия В и D). В обоих случаях на поверхности образуется пленка толщиной около 65 нм. Этот факт указывает на то, что в рассматриваемом эксперименте толщина покрытия не является определяющим защитные свойства фактором.

3.4 Вольтамперометрические тесты

Результаты вольтамперометрических исследований приведены на рисунке 3 и в таблице 7.

После погружении магния в ИС в электролит на нем устанавливался $E_o = -1,405$ В. При анодной поляризации электрода плотность тока растворения металла резко увеличивалась, что характерно для активного растворения металла. Поверхность электродов после извлечения их из электролита по окончании поляризации была матовой. Поляризационные кривые для магния, обработанного в условиях А и С фактически повторяли кривые электрода в ИС, что согласуется с результатами коррозионных испытаний, где эти условия не сказывались на коррозионной стойкости магния.

Обработка магния раствором ОЛК в условиях В облагораживала E_o на 0,03 В. На кривой появлялась пассивная область протяженностью 0,065 В. При $E = -1,305$ В, плотность тока резко возрастала. Поверхность электродов после испытаний сохраняла металлический блеск, но на ней были заметны черные точки – места пробоя пленки.

КО электрода ОЛК в условиях D в наибольшей степени подавляла анодный процесс. Пассивная область заметно удлинялась. Значения E_{no} облагораживались до $-1,28$ В.

Таким образом, поляризационные измерения свидетельствуют о пассивации магния ОлК при обоих вариантах ее использования. Камерный способ обработки металла заметно эффективнее подавляет его анодное растворение, по сравнению с контактным.

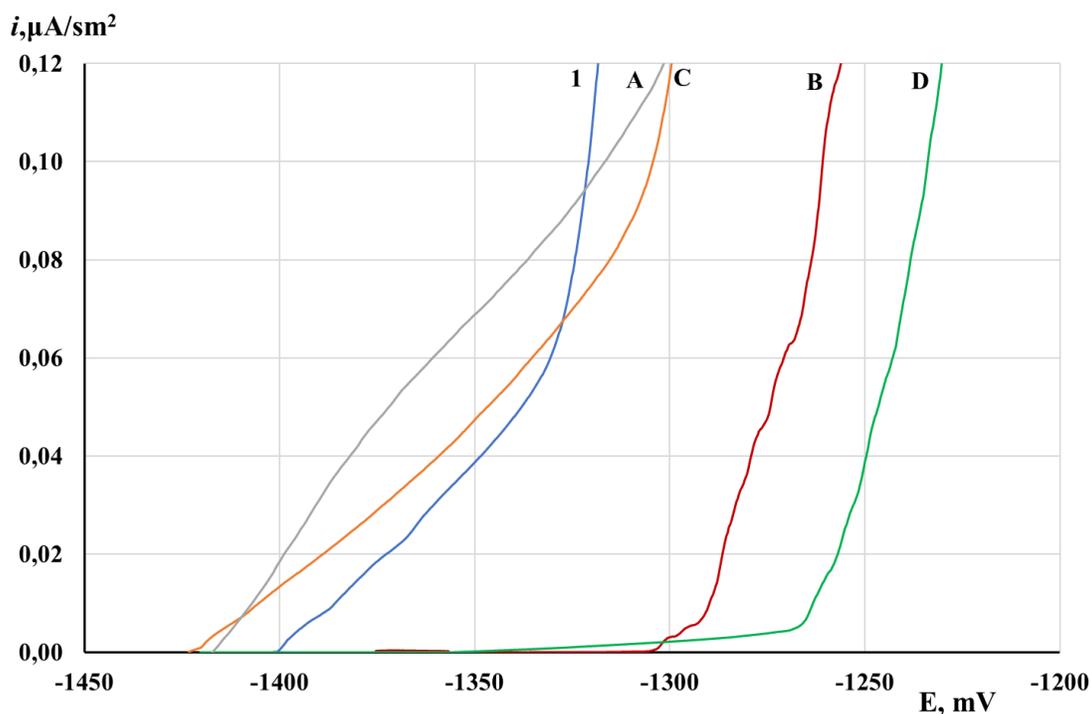


Рисунок 3. Кривые анодной поляризации магния в растворе 0,05 М NaCl. ИС и обработка в условиях А, В, С и D

Таблица 7. Характеристики анодных поляризационных кривых для электродов с различными вариантами обработки поверхности. Раствор 0,05 М NaCl

Условия обработки	E_o , В	E_{no} , В	ΔE
ИС	-1,405	-1,405	0
А	-1,420	–	–
В	-1,370	-1,305	0,065
С	-1,425	–	–
Д	-1,420	-1,280	0,140

3.5 Спектроскопия электрохимического импеданса.

Данный метод позволяет получить больше информации о влиянии пленок на коррозионный процесс и определить механизм действия ингибитора.

Спектр электрохимического импеданса магниевое электрода в ИС представлен на рисунке 4. Диаграмма Найквиста такого образца представляла искаженную полуокружность, имеющую две выраженные емкостные петли. Первая, находящаяся в области высоких и средних частот, относится к поверхностным оксидно-гидроксидным слоям. Вторая с меньшим радиусом была локализована в области низких частот. Она характеризует процессы, протекающие в двойном слое. Согласно результатам моделирования (таблица 8) основной вклад в сопротивление переноса заряда через границу металл-раствор обеспечивала поверхностная оксидно-гидроксидная пленка: величина R_{sl} в 2 раза превосходит R_{ct} . Величина n_{sl} указывала на однородность оксидно-гидроксидной пленки, а n_{dl} – на то, что электродные процессы в двойном слое практически не осложнены диффузией. Абсолютные величины CPE_{sl} и CPE_{dl} характеризовали начальное состояние поверхности магния и служили, наряду со значениями R_{sl} и R_{ct} , отправной точкой для оценки изменения его свойств после различных способов обработки металла.

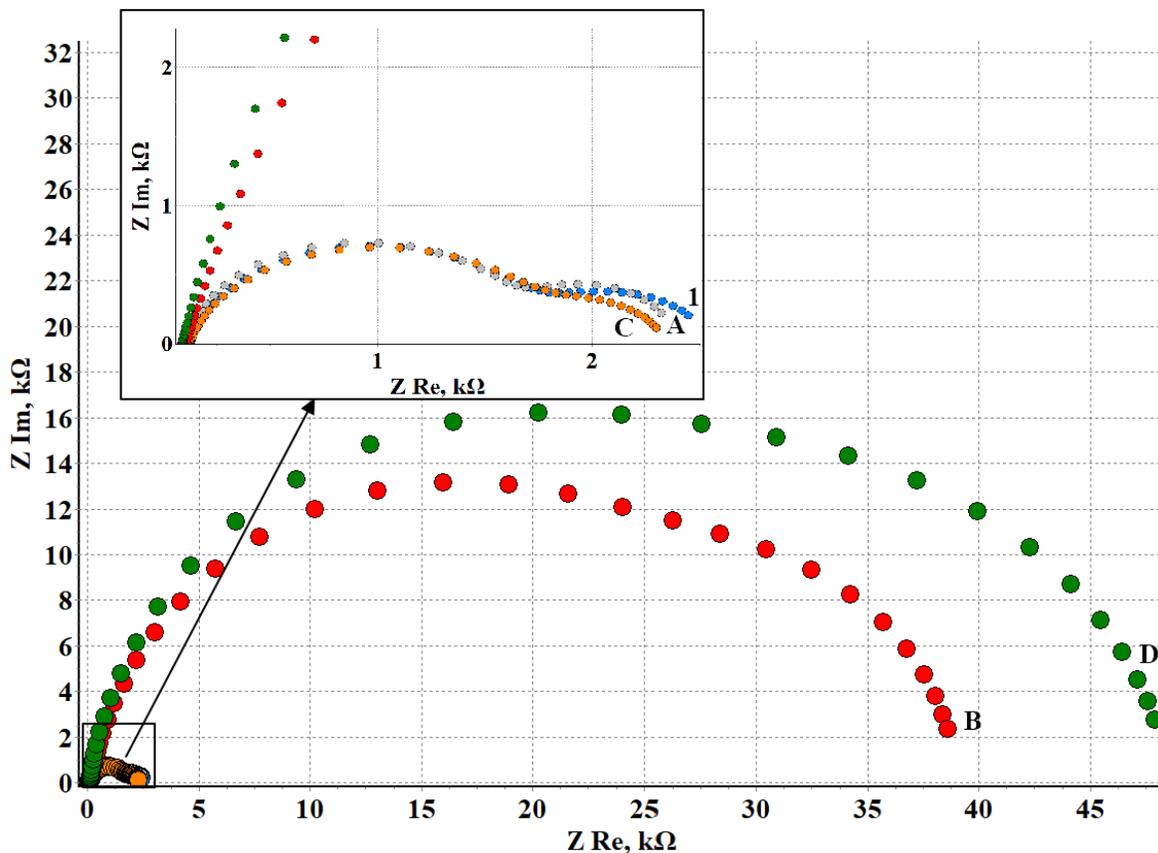


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста магния в растворе 0.05 М NaCl. ИС и обработка в условиях А, В, С и D.

Таблица 8. Параметры эквивалентной схемы при различных условиях обработки магниевого электрода после различных вариантов обработки. Раствор 0,05 М NaCl.

Условия обработки	R_r кОм	CPE_{sl} , Ss ⁿ	n_{sl}	R_{sl} , кОм	CPE_{dl} , Ss ⁿ	n_{dl}	R_{ct} , кОм	Z, %	S, %
ИС	0,10	$8,72 \times 10^{-6}$	0,88	1,69	$5,90 \times 10^{-4}$	0,85	0,75	–	2,21
А	0,10	$7,55 \times 10^{-6}$	0,92	1,64	$7,4 \times 10^{-4}$	1	0,65	– 6,65	3,26
В	0,10	$1,51 \times 10^{-6}$	0,88	31,34	$2,40 \times 10^{-5}$	1,00	7,66	93,75	2,94
С	0,10	$9,71 \times 10^{-6}$	0,86	1,72	$5,80 \times 10^{-4}$	0,86	0,50	– 9,71	3,00
Д	0,10	$9,78 \times 10^{-7}$	0,91	22,12	$1,19 \times 10^{-5}$	0,87	26,45	94,98	2,84

Обработка электрода в условиях А и С почти не влияла на форму и радиус годографов. Незначительное отклонение величин от значений для ИС укладывались в разброс данных в параллельных опытах.

Обработка магния в условиях В приводила к росту R_{sl} в 18,5 раз, а R_{ct} в 10 раз. При этом CPE_{sl} и CPE_{dl} значительно снижались – в 5,8 и 25 раз соответственно. Величины n_{sl} и n_{dl} показывают, что элемент постоянной фазы пленки и двойного слоя представлял собой чистую емкость. В свою очередь снижение емкости двойного слоя связано с уменьшением электрохимически-активной поверхности. Значение Z составляло 93,75%.

КО магния в парах ОлК (условия Д) значительно повышала радиус годографа и значения R_{sl} и R_{ct} (в 13 и 35 раз, соответственно). Величины CPE_{sl} и CPE_{dl} также уменьшались значительно, чем для электрода после контактной обработки при оптимальной концентрации. Если сравнивать по величинам CPE_{dl} изменение площади электрохимически активной поверхности, то после КО таковая уменьшалась фактически в 2 раза больше. Вероятно, этим обусловлена большая величина R_{ct} . Значения n_{sl} и n_{dl} равны или близки к 1, что указывает на однородность пленок и отсутствие диффузии в двойном слое. Значение Z возрастало до 94,98%

Результаты моделирования опытов при помощи эквивалентной схемы позволяют численно оценить вклад различных механизмов, обеспечивающих ингибирующий эффект ОлК, и определить частные коэффициенты торможения коррозии.

Известно два основных механизма действия ингибиторов коррозии адсорбционного типа: блокировочный и активационный [20]. В первом случае ингибитор, адсорбируясь, блокирует часть поверхности металла, снижая, таким образом, скорость коррозии, но не влияет на кинетику электродных процессов на

оставшейся, не заблокированной поверхности. Активационный механизм, напротив, подразумевает торможение коррозии за счет изменения энергии активации коррозионных процессов и, следовательно, их кинетики. Обычно оба механизма реализуются одновременно, но вклад их в ингибирующее действие может быть различен.

Величина R_{sl} в использованной эквивалентной схеме отражает влияние поверхностного слоя и, следовательно, может служить критерием для оценки блокировочного эффекта ингибитора. При этом коэффициент торможения коррозии за счет блокировки поверхности ($\gamma_{бл}$) представляет собой отношение сопротивлений R_{sl} образца после обработки с ингибитором к R_{sl} неингибированного образца:

$$(6) \quad \gamma_{бл} = R_{sl}^{инг} / R_{sl}^{фон}.$$

Используя аналогичный подход, по номиналу элемента R_{ct} можно судить о влиянии ОлК на фарадеевский коррозионный процесс. Коэффициент торможения электрохимической реакции при использовании ингибитора ($\gamma_{акт}$) можно определить, как отношение сопротивлений переноса заряда R_{ct} для ингибированного и не ингибированного образцов:

$$(7) \quad \gamma_{акт} = R_{ct}^{инг} / R_{ct}^{фон}.$$

Степени защиты Mg90 пленками ОлК разного происхождения на различных подложках по блокировочному и активационному механизму приведены в таблице 8.

Таблица 8. Коэффициенты торможения коррозии за счет активационного и блокировочного механизмов при оптимальных вариантах обработки магния.

Условия обработки	$\gamma_{бл}$	$\gamma_{акт}$
B	11,18	10,26
D	13,07	35,46

После контактной обработки магния значение $\gamma_{бл}$ достигало 11,18, а $\gamma_{акт}$ —10,26, что позволяет говорить о смешанном механизме действия ингибитора, с преобладанием блокировки. В случае же КО $\gamma_{акт} > \gamma_{бл}$ практически в 3 раз—это указывает на преобладание активационного механизма.

Выводы

1. Обработка магния в растворе ОлК в ИпС и в горячих парах ОлК ведет повышению коррозионной стойкости металла и торможению его анодного растворения. КО более эффективна по сравнению с иммерсионной.

2. При обоих вариантах обработки магния ОлК формирует на поверхности защитные пленки приблизительно одинаковой толщины, имеющие, тем не менее, разную структуру. При окунании магния в раствор ОлК на нем формируются почти сливающиеся друг с другом округлые агломераты. В случае КО поверхностные пленки имеют сетчатую структуру.
3. Защитное действие ОлК связано с пассивацией магния. Однако при КО пассивные пленки характеризуются большими значениями потенциала питтингообразования и противопиттингового базиса в хлоридсодержащих электролитах.
4. Оба варианта ингибирования коррозии магния характеризуются смешанным блокировочно – активационным механизмом. При этом в случае КО активационный механизм доминирует.

Конфликт интересов: авторы заявляют о отсутствии конфликта интересов

Источник финансирования: Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00092 “Разработка научных принципов самоорганизации защитных наноразмерных пленок органических ингибиторов на поверхности металлов и сплавов из парогазовой фазы”).

Список литературы

1. M. Esmaily, J.E. Svensson, S Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas and L.G. Johansson, Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, *Prog. Mater. Sci.*, 2017, **89**, 92–193. doi: [10.1016/j.pmatsci.2017.04.011](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011)
2. A.S. Gnedenkova, V.S. Filonina, S.L. Sinebryukhov and S.V. Gnedenkova, A Superior Corrosion Protection of Mg Alloy via Smart Nontoxic Hybrid Inhibitor-Containing Coatings, *Molecules*, 2023, **28**, 2538. doi: [10.3390/molecules28062538](https://doi.org/10.3390/molecules28062538)
3. Lu Xiaopeng, Yan Li, Pengfei Ju, Yan Chen, Jingshuai Yang, Kun Qian, Tao Zhang and Fuhui Wang, Unveiling the inhibition mechanism of an effective inhibitor for AZ91 Mg alloy, *Corros. Sci.*, 2019, **148**, 264–271. doi: [10.1016/j.corsci.2018.12.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.025)
4. Youmin Qiu, Xiaohui Tu, Xiaopeng Lu, Junjie Yang. A novel insight into synergistic corrosion inhibition of fluoride and DL-malate as a green hybrid inhibitor for magnesium alloy, *Corros. Sci.*, 2022, **199**, 110177. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110177](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110177)
5. S.V. Lamaka, B. Vaghefinazari, Di Mei, R.P. Petrauskas, D. Höche and M.L. Zheludkevich, Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 2017, **128**, 224–240. doi: [10.1016/j.corsci.2017.07.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.011)
6. K.A. Yasakau, A. Maltseva, S.V. Lamaka, Di Mei, H. Orvi, P. Volovitch, M.G.S. Ferreira and M.L. Zheludkevich, The effect of carboxylate compounds on Volta potential and corrosion inhibition of Mg containing different levels of iron, *Corros. Sci.*, 2022, **194**, 109937. doi: [10.1016/j.corsci.2021.109937](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109937)

7. D. Jones Joseph Jebaraj et al 2022 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1258 012035. doi: [10.1088/1757-899X/1258/1/012035](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1258/1/012035)
8. Zeqi Liu, Wenlu Yang, Xiaoxiao He, Tiancai Cheng, Hualiang Huang, Jing Xiong and Gangliang Huang, Synthesis of a green inhibitor and its inhibition behavior on AZ91D magnesium alloy in distilled water, *Surf. Interfaces*, 2022, **30**, 101870. doi: [10.1016/j.surfin.2022.101870](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101870)
9. K.R. Ansari, A. Singh, K.A. Alanazi and M.A. Quraishi, CHAPTER 9–Vapor inhibitors for corrosion protection, *Eco-Friendly Corrosion Inhibitors*, 2022, 127–136. doi: [10.1016/B978-0-323-91176-4.00012-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91176-4.00012-X)
10. Y.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and A.I. Marshakov, Physicochemical Aspects of Metal Corrosion Inhibition, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, **94**, 505–515. doi: [10.1134/S0036024420030152](https://doi.org/10.1134/S0036024420030152)
11. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and M.A. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
12. O.A. Goncharova, A.Y. Luchkin, I.N. Senchikhin, Y.B. Makarychev, V.A. Luchkina, O.V. Dement'eva, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Structuring of Surface Films Formed on Magnesium in Hot Chlorobenzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, **15**, 6625. doi: [10.3390/ma15196625](https://doi.org/10.3390/ma15196625)
13. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.A. Archipushkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and S.S. Vesely, Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 568–599. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-9)
14. A.A. Chirkunov, A.G. Rakoch, E.P. Monakhova, A.A. Gladkova, Z.V. Khabibullina, V.A. Ogorodnikova, M. Serdechnova, Yu.I. Kuznetsov and M.L. Zheludkevich, Corrosion protection of magnesium alloy by PEO-coatings containing sodium oleate, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 1170–1188. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-22)
15. ГОСТ 804-94 Магний первичный в чушках. Технические условия.
16. ELLIPSHEET: Spreadsheet Ellipsometry (Excel Ellipsometer): [Электронный ресурс] EXCEL Worksheets for Basic Ellipsometry Calculation. http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~kondoh/ellips_e.html
17. N. Mahato and M.M. Singh, Investigation of passive film properties and pitting resistance of ALSI 316 in aqueous ethanoic acid containing chloride ions using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Port. Electrochimica Acta*, 2011, **29**, 233–251. doi: [10.4152/pea.201104233](https://doi.org/10.4152/pea.201104233)
18. J.R. Macdonald and E. Barsoukov, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005; pp. 1–13. doi: [10.1002/0471716243](https://doi.org/10.1002/0471716243)

-
19. 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)
 20. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov Yurii I. Mutual effect of components of protective films applied on copper and brass from octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole vapors. *Materials*, 2022, **15**, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541)

Structure and properties of protective films of oleic acid for contact and chamber protection of metals. 1. Magnesium

I.A. Kuznetsov, O.A. Goncharova, A.A. Chirkunov., A.Yu. Luchkin,
V.A. Luchkina, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov

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

*E-mail: n.andreev@mail.ru

Annotation

Using a complex of corrosion, electrochemical and physical methods, the structure and properties of protective layers of oleic acid (OLA) obtained by contact and chamber processing of magnesium were studied. It has been shown that the treatment of magnesium in a solution of OIK in isopropyl alcohol and in hot vapor of OIK leads to an increase in the corrosion resistance of the metal and inhibition of its anodic dissolution. Chamber processing (CT) is more effective compared to immersion. With both methods of processing magnesium, OIK forms protective films on the surface of approximately the same thickness, which, however, have a different structure. When magnesium is dipped into an OIK solution, rounded agglomerates are formed on it, almost merging with each other. In the case of CO, the surface films have a network structure. The protective effect of OLC is associated with the passivation of magnesium. However, during CO, passive films are characterized by high values of pitting potential and anti-pitting basis in chloride-containing electrolytes. Both options for inhibiting magnesium corrosion are characterized by a mixed blocking and activation mechanism. Moreover, in the case of CR, the activation mechanism dominates.

Keywords: *magnesium, corrosion inhibitors, oleic acid, AFM, SEI.*