

УДК 620.193.2

О влиянии соотношения октадециламина и бензотриазола на защитные свойства их смеси при камерной обработке стали

А.В. Караулова,^{1,2} А.Ю. Лучкин,¹ О.А. Гончарова¹ и Н.Н. Андреев^{1*}

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4.*

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская площадь, 9.*

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

Аннотация

Коррозионными и электрохимическими методами изучено влияние соотношения октадециламина и бензотриазола на защитное действие их смеси, как камерного ингибитора коррозии стали. Установлено, что антикоррозионное последствие смеси зависит от соотношения компонентов. Наилучшими защитными свойствами обладает ингибитор, содержащий 75% октадециламина. Смесь октадециламина и бензотриазола при камерной обработке стали характеризуется антагонизмом защитного действия, однако ингибитор оптимального состава заметно превосходит по эффективности компоненты. Антагонизм защитного действия октадециламина и бензотриазола может быть связан с кислотно-основными взаимодействиями этих соединений, сопровождающимися снижением давления паров ингибитора. Защитное действие смеси октадециламина и бензотриазола обусловлено стабилизацией пассивного состояния стали, проявляющейся в повышении потенциала питтингообразования и/или противопиттингового базиса в хлоридсодержащих электролитах. Механизм действия изученной смеси “блокировочно – активационный” с доминированием блокировочных эффектов.

Ключевые слова: *сталь, атмосферная коррозия, смесевые камерные ингибиторы, октадециламин, бензотриазол.*

Поступила в редакцию 5.01.2024 г.; После доработки 10.01.2024 г.; Принята к публикации 12.01.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-106-118](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-106-118)

Введение

Защита металлов от атмосферной коррозии – важная техническая задача [1–8]. Один из методов ее решения – применение ингибиторов [8–14]. Среди них эффективностью и технологичностью выделяются парофазные ингибиторы – летучие (ЛИК) и камерные (КИН).

Теории и практике защиты металлов ЛИК посвящено большое число

публикаций [15–26]. КИН менее изучены. Сам метод камерной обработки (КО) металлов разработан в ИФХЭ РАН всего несколько лет назад. Однако, уже сейчас очевидны перспективы его использования в промышленности и ряд преимуществ КИН по сравнению с ЛИК.

КО заключается в воздействии на металлоизделия паров малолетучих в обычных условиях ингибиторов в герметичной камере при повышенных температурах (t) [27–31]. Во время КО на металле из газовой фазы формируются наноразмерные адсорбционные слои ингибиторов, способные длительное время после извлечения изделий из камеры предотвращать их атмосферную коррозию.

Эффективным камерным ингибитором (КИН) атмосферной коррозии стали является смесь октадециламина (ОДА) и 1,2,3-бензотриазола (БТА). Оба компонента малотоксичны и характеризуются при комнатной t низким давлением паров. Однако при нагревании камеры уже до 120°C давление паров этих соединений возрастает на несколько порядков, и их смесь приобретает необходимую для парофазной защиты летучесть. Антикоррозионные свойства этого КИН исследовались в [28]. Однако авторы не анализировали влияние соотношения компонентов смеси на эффективность защиты, полагая, что ОДА и БТА не взаимодействуют друг с другом. Действительно, в отсутствие взаимодействия компонентов состав паров смесевых КИН, определяющий эффективность защиты, не зависит от их соотношения. Тем не менее, *a priori* исключить взаимодействие ОДА и БТА в объеме ингибитора, в газовой фазе и адсорбционных слоях нельзя.

Целью этой работы было изучение влияния соотношения ОДА и БТА на защитное действие смесевого КИН в отношении стали.

Методика эксперимента

Вещества и материалы

Все реактивы, используемые в работе, были категорий “ч” или “хч”. Навески смесевого КИН готовили перетиранием компонент.

В работе использовали плоские образцы и цилиндрические электроды из низкоуглеродистой стали Ст3.

Все образцы были размером 30×50×3 мм и имели отверстие для крепления в камерах и испытательных ячейках.

Цилиндрические электроды были диаметром 10 мм. Один из торцов цилиндров имел отверстие с резьбой для стержня-держателя. Электроды запрессовывали в тefлоновую обойму, чтобы предотвратить взаимодействие боковой поверхности с электролитом. Рабочей поверхностью служили нижние торцы.

Подготовка образцов и электродов

Рабочие поверхности образцов и электродов шлифовали наждачной бумагой зернистостью Р240–Р1500, обезжиривали ацетоном и сушили на воздухе. Далее

их подвешивали на нейлоновых нитях к крышкам камер объемом 0,7 л, содержащих навеску (1 г) КИН. Камеры герметично закрывали и помещали в сушильный шкаф SNOL 50/350, нагретый до 120°C. Продолжительность КО составляла 1 час. Далее камеры остужали, открывали и выдерживали сутки в комнатных условиях. После этого образцы и электроды вынимали и подвергали испытаниям.

Ускоренные коррозионные испытания в условиях ежесуточной конденсации влаги

Плоские образцы подвешивали на нейлоновых нитях к крышкам стеклянных испытательных ячеек емкостью 0,7 л так, чтобы они не соприкасались со стенками и друг с другом. В каждую ячейку заливали 50 мл горячей (50°C) воды, что вызывало интенсивную конденсацию влаги на металле. Раз в сутки остывшую воду заменяли горячей. В течение двух дней с начала испытаний образцы осматривали ежечасно. Далее состояние поверхности контролировали каждые 6 часов. Регистрировали время, через которое на поверхности металла появлялись первые коррозионные повреждения ($\tau_{\text{защ}}$).

Взаимное влияние компонент смесей в коррозионных испытаниях оценивали коэффициентом α [29]:

$$\alpha = \frac{\tau_{\text{защ, изм}}^{\text{ОДА+БТА}}}{\tau_{\text{защ, рас}}^{\text{ОДА+БТА}}},$$

где индекс “изм” относится к величине $\tau_{\text{защ}}$ смеси ОДА и БТА, определенной экспериментально, а “рас” – к результату расчета по формуле:

$$\tau_{\text{защ, рас}}^{\text{ОДА+БТА}} = \frac{\tau_{\text{защ}}^{\text{ОДА}} \cdot \tau_{\text{защ}}^{\text{БТА}}}{\tau_{\text{защ}}^{\text{ИС}}},$$

которая была выведена при допущении об отсутствии взаимодействия компонент смеси. Здесь $\tau_{\text{защ, ис}}$ – время до появления коррозии на образцах в исходном состоянии (ИС).

В соответствии с [29] значение $\alpha=1$ свидетельствует об отсутствии взаимодействия компонент смеси, $\alpha>1$ – о синергизме, а $\alpha<1$ – об антагонизме защитного действия.

Потенциодинамические исследования

Анодные поляризационные кривые снимали при помощи потенциостата IPC-Pro MF (Россия). Опыты проводили в трёхэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного использовали графитовый электрод. Потенциалы (E) измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Электролитом служил боратный буферный раствор с pH=7,36 содержащий 0,001 M NaCl. Опыты проводили при комнатной t и естественной аэрации раствора.

Электроды помещали в ячейку с электролитом и выдерживали 5 минут до

стабилизации E (E_0). После этого их поляризовали в анодную сторону со скоростью развёртки 0,2 мВ/сек. За потенциал питтингообразования ($E_{по}$) принимали E , при котором анодная плотность тока (i) достигала 0,002 мА/см².

Спектроскопия электрохимического импеданса

В импедансометрических опытах использовали потенциостат, ячейку и электролит, аналогичные описанным выше, а также модуль FRA-2. Импеданс измеряли в потенциостатическом режиме при E_0 с наложением гармонического сигнала в диапазоне частот 0,1–10⁵ Гц при амплитуде 10 мВ.

Спектры электрохимического импеданса интерпретировали в терминах модифицированной эквивалентной схемы Мансфелда [32, 33], приведенной на рисунке 1.

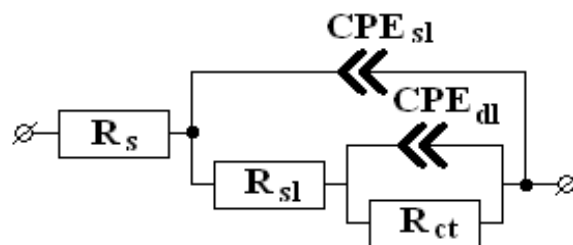


Рисунок 1. Эквивалентная схема.

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 (окисно-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 [34]:

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

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

Расчет номиналов эквивалентной схемы проводили с помощью программы Dummy Circuits Solver Version 2.1 [35].

Степень защиты стальных электродов при КО определяли по формуле:

$$Z = \frac{(R^{TO, KO} - R^{IC})}{R^{TO, KO}} \cdot 100\%,$$

где $R^{\text{ТО, КО}}$ – сумма активных сопротивлений R_{ct} и R_{sl} в эквивалентной схеме для образца металла после КО или термообработки (ТО). Аналогично, $R^{\text{ИС}}$ – сумма R_{ct} и R_{sl} для опытов со сталью в ИС.

Соответствие экспериментальных данных расчетным составляло не менее 98%.

Результаты исследований

Коррозионные испытания в условиях ежесуточной конденсации влаги

Результаты коррозионных испытаний в условиях ежесуточной конденсации влаги приведены в таблице 1.

На образцах стали Ст3 в ИС и прошедших ТО без КИН, первые коррозионные поражения (налет ржавчины) наблюдали уже через 0,5 часа.

КО в парах БТА незначительно тормозила инициирование коррозии. КО ОДА продлевала сроки полной защиты металла до 120 часов.

Таблица 1. $\tau_{\text{защ}}$ адсорбционных пленок, формируемых на стали при различных вариантах обработки, и коэффициенты взаимного влияния компонент смесевых КИН.

Условия обработки	$\tau_{\text{защ}}, \text{ч}$	α
ИС	0,5	–
ТО без КИН	0,5	–
БТА 100%	3	–
ОДА 100%	120	–
ОДА 25%+БТА 75%	51	0,07
ОДА 50%+БТА 50%	110	0,15
ОДА 75%+БТА 25%	144	0,2

Защитное последствие (ЗП) смесевого КИН зависело от соотношения компонентов ингибитора. С ростом содержания в нем ОДА от 0 до 75% величины $\tau_{\text{защ}}$ увеличивались от 3 до 144 часов. Отметим, что смесь, содержащая 75% процентов ОДА, обладала наилучшими защитными свойствами и превосходила по антикоррозионным свойствам компоненты. В соответствии с [29] это может происходить даже при антагонизме компонент. Действительно, рассчитанные величины α были существенно меньше 1, что свидетельствует об антагонизме ОДА и БТА при камерной защите стали. Логично предположить, что такой антагонизм является следствием взаимодействия слабых основания (ОДА) и кислоты (БТА) в навеске КИН. Такие кислотно-основные взаимодействия сопровождаются снижением давления паров компонент ингибитора и, как следствие, эффективности камерной защиты.

Потенциодинамические исследования

Данные о ЗП КИН, полученные в ходе коррозионных опытов, согласуются с

результатами потенциодинамических исследований.

На рисунке 2 приведены анодные поляризационные кривые стальных электродов при различных вариантах их обработки. Во всех случаях они имели характерный для пассивного металла вид.

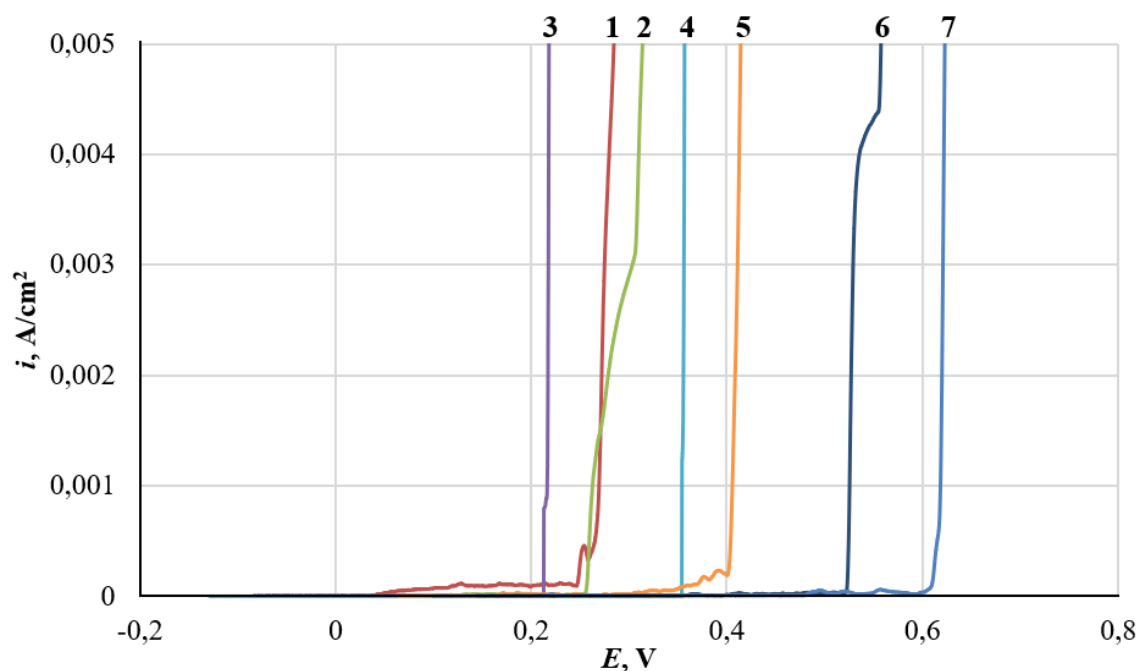


Рисунок 2. Кривые анодной поляризации стали при различных вариантах ее обработки: 1 – ИС, 2 – ТО без КИН, 3 – БТА, 4 – ОДА, 5 – ОДА 25%+БТА 75%, 6 – ОДА 50%+БТА 50%, 7 – ОДА 75%+БТА 25%.

E_0 электродов в ИС составлял 0,035 В (таблица 2). Пробой пассивной плёнки происходил при $E_{по} = 0,250$ В (таблица 2). Общая протяженность пассивной области (противопиттинговый базис, $\Delta E = E_{по} - E_0$) составляла 0,215 В.

ТО без КИН слегка облагораживала оба характеристических значения E , однако фактически не влияла на ΔE .

Таблица 2. Влияние обработки стали в парах КИН на характеристики анодных поляризационных кривых.

Условия обработки	E_0 , В	$E_{по}$, В	ΔE , В
ИС	0,035	0,250	0,215
ТО без КИН	0,070	0,280	0,210
БТА 100%	–0,085	0,210	0,295
ОДА 100%	–0,130	0,345	0,475
ОДА 25%+БТА 75%	0,065	0,400	0,335
ОДА 50%+БТА 50%	0,145	0,520	0,375
ОДА 75%+БТА 25%	0,020	0,610	0,590

КО стали в парах БТА смещала значения E_0 в катодную сторону. Одновременно с этим облегчался пробой пассивной пленки. Значение $E_{по}$ при такой обработке были меньше, чем $E_{по}$ для стали в ИС и стали, подвергавшейся ТО без КИН. Однако величины ΔE слегка возрастали.

После обработки стали парами ОДА E_0 разблагораживался сильнее, чем при обработке электродов БТА. Пробой пассивной пленки заметно затруднялся. Величины $E_{по}$ и ΔE составляли 0,345 и 0,475 В, соответственно.

ЗП адсорбционных пленок смесового ингибитора возрастало симбатно содержанию в нем ОДА. Как и в серии коррозионных опытов наилучшая защита стали ($E_{по}=0,61$ В и $\Delta E=0,59$ В) характеризовала КИН, на 75% состоящий из ОДА. Отметим, что защитные свойства этого ингибитора превышали защитные свойства самого ОДА.

Таким образом, независимо от выбора в качестве критерия защиты $E_{по}$ или ΔE , данные потенциодинамических исследований подтверждают выводы коррозионных опытов. ЗП смесовых КИН зависело от соотношения компонентов. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладал ингибитор, содержащий 75% ОДА.

Спектроскопия электрохимического импеданса

Спектроскопия электрохимического импеданса позволяет получить дополнительную информацию о защитном действии КИН.

Диаграммы Найквиста стальных электродов при различных вариантах обработки приведены на рисунке 3. На всех годографах с разной степенью отчётливости проявляются две дуги полуокружности. Это позволяет применить для их описания схему Мансфелда, характеризующуюся двумя постоянными времени. Ее параметры для различных экспериментов приведены в таблице 3.

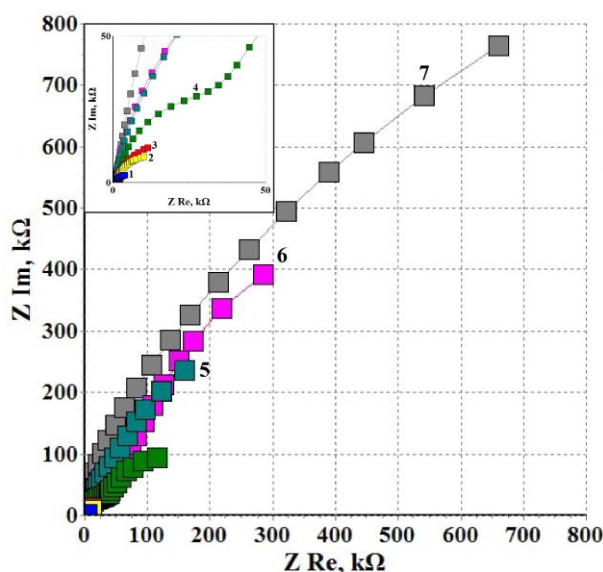


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста стальных электродов при различных вариантах их обработки: 1 – ИС, 2 – ТО без КИН, 3 – БТА, 4 – ОДА, 5 – ОДА 25%+БТА 75%, 6 – ОДА 50%+БТА 50%, 7 – ОДА 75%+БТА 25%.

Для стальных электродов в ИС значение R_{sl} существенно меньше R_{ct} . Это позволяет предположить, что коррозионная стойкость металла определяется скоростью электродных реакций в двойном слое. Емкостная петля в высокочастотной области обусловлена наличием на поверхности воздушнообразованной оксидной пленки. Значения n_{sl} и n_{dl} показывают, что элементы постоянной фазы представляет собой чистую емкость.

Таблица 3. Параметры эквивалентной схемы при различных вариантах обработки стального электрода.

Условия обработки	R_s $k\Omega \text{ см}^2$	CPE_{sl} $S \cdot s^n / \text{см}^2$	n_{sl}	R_{sl} $k\Omega \text{ см}^2$	CPE_{dl} $S \cdot s^n / \text{см}^2$	n_{dl}	R_{ct} $k\Omega \text{ см}^2$	Z %
ИС	0,95	$3,41 \cdot 10^{-5}$	1,00	7,80	$4,39 \cdot 10^{-5}$	0,89	58,0	–
ТО без КИН	0,46	$6,87 \cdot 10^{-6}$	0,88	76,4	$2,62 \cdot 10^{-5}$	1,00	76,0	56,9
БТА 100%	0,47	$9,02 \cdot 10^{-7}$	0,91	106	$6,87 \cdot 10^{-6}$	0,67	402	87,0
ОДА 100%	0,59	$9,71 \cdot 10^{-7}$	0,85	209	$4,27 \cdot 10^{-6}$	1,00	441	89,9
ОДА 25%+БТА 75%	0,57	$2,91 \cdot 10^{-6}$	0,91	179	$2,81 \cdot 10^{-6}$	0,92	588	91,4
ОДА 50%+БТА 50%	0,59	$1,23 \cdot 10^{-6}$	0,92	207	$2,05 \cdot 10^{-6}$	0,98	926	94,2
ОДА 75%+БТА 25%	0,96	$6,77 \cdot 10^{-7}$	0,93	555	$9,79 \cdot 10^{-7}$	0,64	2880	98,1

ТО электрода приводила к снижению величины CPE_{sl} по сравнению с ИС стали вследствие роста оксида на поверхности. При этом значения R_{sl} возрастали практически в 10 раз. Сравнение величин CPE_{dl} стального электрода до и после ТО свидетельствует о снижении электрохимически активной поверхности металла в 2 раза. ТО сопровождалась увеличением R_{ct} в 1,3 раза. Рост коррозионной стойкости стали после ТО был следствием утолщения оксидной пленки. Величины n_{sl} и n_{dl} фактически не менялись после ТО, что свидетельствует об однородности оксидной пленки и отсутствии диффузионных ограничений при протекании электродных процессов в двойном слое. Z стали за счет ТО составляла 56,9%.

КО стального электрода в парах БТА приводила к снижению CPE_{sl} на 2 порядка, вследствие формирования адсорбционных пленок. Они обладали большим сопротивлением по сравнению с поверхностными слоями на стали в ИС и после ТО. Величины CPE_{dl} также снижались на порядок. Это сопровождалось ростом поляризационного сопротивления примерно в 9 раз. Величина n_{sl} была близка к 1 из-за однородности поверхностных пленок. При этом значение n_{dl} показывает, что электродные процессы неоднородны или осложнены диффузией. Степень защиты стали БТА не превышала 87%.

КО стали ОДА также приводила к снижению значений CPE_{sl} и CPE_{dl} . Причем величины n_{sl} и n_{dl} свидетельствуют об однородности поверхностных слоев и электродных процессов в двойном слое. Величина R_{sl} после обработки в парах ОДА была примерно в 2 раза больше по сравнению с БТА, а значения R_{ct} –

соизмеримы для обоих КИН. Это позволяет сделать вывод, о замедлении ОДА скорости электродных реакций. При этом блокирующее действие пленки ОДА больше, чем в случае БТА. Величина Z для ОДА составляла 89,9%.

КО в парах смесей сопровождалась большим по сравнению с компонентами снижением CPE_{sl} и CPE_{dl} , а также ростом R_{sl} и R_{ct} . Величины n_{sl} и n_{dl} показывают, что поверхностные пленки однородны, а электродные процессы не осложнены диффузией во всех случаях кроме смеси, содержащей 75% ОДА. В этом случае значение n_{dl} свидетельствует о диффузионных ограничениях или неоднородности процессов в двойном слое. По эффективности защиты стали смесевые КИН превосходили компоненты. Для всех изученных смесей Z были выше 90%. Наиболее эффективную защиту стали ($Z = 98,1\%$) обеспечивала смесь, содержащая 75% ОДА.

Таким образом, данные спектроскопии электрохимического импеданса согласуются с результатами коррозионных и вольтамперометрических опытов. ЗП смесевых КИН зависело от соотношения компонентов. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладал ингибитор, содержащий 75% ОДА.

Кроме этого импедансометрия позволяет сделать некоторые заключения, касательно механизмов действия КИН.

Известны два механизма ингибирования коррозии: блокировочный и активационный [12]. Ингибиторы, действующий по первому механизму, снижают скорость коррозии за счет уменьшения площади активной поверхности металла. При этом скорость коррозии на неблокированных участках поверхности не меняется. Активационный механизм подразумевает торможение коррозии за счет изменения кинетики коррозионных процессов, то есть сопровождается изменением их энергии активации. Как правило, оба механизма реализуются одновременно, но их вклад в действие ингибитора может быть различен.

В соответствии с [29] вклад блокировочного механизма действия ингибитора в защиту металла при использовании эквивалентной схемы, изображенной на рисунке 1, характеризуется величиной R_{sl} . При этом коэффициент торможения коррозии за счет блокировки поверхностными слоями ($\gamma_{бл}$) представляет собой отношение сопротивления R_{sl} электрода после его ТО или КО к величине R_{sl} , для металла в ИС:

$$\gamma_{бл} = \frac{R_{sl}^{TO, KO}}{R_{sl}^{ИС}},$$

Коэффициент торможения электрохимической реакции при использовании КИН ($\gamma_{кт}$) определяется, как отношение сопротивлений поляризации R_{ct} для образцов после ТО или КО и стали в ИС:

$$\gamma_{акт} = \frac{R_{ct}^{TO, KO}}{R_{ct}^{ИС}},$$

Величины $\gamma_{бл}$ и $\gamma_{акт}$ при разных вариантах обработки стали приведены в таблице 4. Их сравнение позволяет сделать заключение о смешанном

“блокировочно – активационном” механизме действия изученных КИН. Однако при всех условиях обработки стали соблюдается неравенство $\gamma_{\text{акт}} < \gamma_{\text{бл}}$, что свидетельствует о преобладании блокировочного механизма.

Таблица 4. Степени защиты стали по блокировочному и активационному механизму при разных вариантах обработки.

Условия обработки	$\gamma_{\text{бл}}$	$\gamma_{\text{акт}}$
ТО без КИН	9,80	1,31
БТА 100%	13,6	6,93
ОДА 100%	26,8	7,60
ОДА 25%+БТА 75%	22,9	10,1
ОДА 50%+БТА 50%	26,5	16,0
ОДА 75%+БТА 25%	71,1	49,7

Выводы

1. ЗП смеси ОДА и БТА зависит от соотношения компонентов. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладает КИН, содержащий 75% ОДА.
2. Смесь ОДА и БТА при камерной защите стали характеризуется антагонизмом защитного действия, однако КИН оптимального состава заметно превосходит по эффективности компоненты.
3. Антагонизм защитного действия ОДА и БТА может быть связан с кислотно-основными взаимодействиями этих соединений, сопровождающимися снижением давления паров КИН.
4. Защитное действие смеси ОДА и БТА обусловлено стабилизацией пассивного состояния стали, проявляющейся в повышении потенциала питтингообразования или попротивопиттингового базиса в хлоридсодержащих электролитах.
5. Механизм действия смеси ОДА и БТА “блокировочно – активационный” с доминированием блокировочных эффектов.

Литература

1. А.А. Михайлов, Ю.А. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов, Изд-во Р.В. Першина, 2016, 555 с.
2. И.Л. Розенфельд, *Атмосферная коррозия металлов*, М.: Изд-во АН СССР, 1960, 372 с.
3. Ю.Н. Михайловский, *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты*, М.: Металлургия, 1989, 102 с.
4. Ву Динь Вуй, *Атмосферная коррозия металлов в тропиках*, М.: Наука, 1994, 240 с.
5. S.K. Chawla and J.H. Payer, Atmospheric corrosion: A comparison of indoor vs. outdoor, *Proceedings 11th Int. Corros. Congr*, 1990, 2–17.

-
6. C. Leygraf, I.O. Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, 2nd ed, New Haven, CT, USA, 2016, 152.
 7. C. Leygraf and T.E. Graedel, *Atmospheric corrosion*, John Wiley & Sons, 2000, 187.
 8. K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion. Theories and Methods*, John Wiley & Sons, 1976, 194.
 9. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*, М.: Наука, 1985, 277 с.
 10. P.D. Donovan, *Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986, 228 p.
 11. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев: Издательство «Техніка», 1981, 183 с.
 12. J.I. Bregman, *Corrosion inhibitors*, Pergamon Press, New York, 1963.
 13. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, 1996, New York, Plenum Press, 283 pp.
 14. О.И. Гуляницкий, *Летучие ингибиторы коррозии черных металлов*, 1958, Челябинск: Челябинское книжное издательство, 75 с.
 15. C. Fiaud, *Theory and practice of vapour phase inhibitors*, in: *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*, The Institute of Materials, London, 1994, 1–11.
 16. A. Subramanian, M. Natesan, V.S. Muralidharan, K. Balakrishnan and N. Vasudevan, An Overview: Vapor Phase Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 2000, 56(2), 144–155.
 17. Yu.I. Kuznetsov, Fundamental and Practice of Volatile Corrosion Inhibitors of Atmospheric Corrosion of Metals, *Proceedings of 6th All Polish Corrosion Conference KORROZJA '99*, 1999, 425.
 18. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Progress in the Fundamental of Volatile Inhibitors of Atmospheric Corrosion of Metals, in: *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*, 2004, 3, NACE International, Houston, P.II-1-18, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, 12(4), 2171–2197 2195
 19. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile Corrosion Inhibitors: a review, *AntiCorros. Methods Mater.*, 2005, 52(2), 71–77. doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
 20. 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(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)
 21. 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. Prediction of the efficiency of volatile inhibitors of atmospheric corrosion of steel (with Schiff and Mannich bases as examples), *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, 1(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)

-
22. 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(2), 126–150 doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
 23. S. Gangopadhyay and P.A. Vahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, 15(4), 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
 24. Yu.I. Kuznetsov, The Role of Irreversible Adsorption in the Protection Action of Volatile Corrosion Inhibitors, *CORROSION 98*, USA, NACE, Houston, San Diego, 1998, Paper No 242.
 25. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Beltran, Technological Applications of Volatile Corrosion Inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, 36(3), 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
 26. Пат. 2649354 РФ, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов и А.Ю. Лучкин. Способ защиты металлов от атмосферной коррозии, 02.04.2018.
 27. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 2, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
 28. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Material.*, 2021, 14(23), 7181. doi: [10.3390/ma14237181](https://doi.org/10.3390/ma14237181)
 29. 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, 3, 340–351. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-5)
 30. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 4, 657–672. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12)
 31. F. Mansfeld, M.W. Kending and S. Tsai, Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. *Corrosion*, 1982, 37, 301–307. doi: [10.5006/1.3621688](https://doi.org/10.5006/1.3621688)
 32. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, 25, 187–202. doi: [10.1007/BF00262955](https://doi.org/10.1007/BF00262955)
 33. E. Barsoukov and J.R. Macdonald (ed.), *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons, 2018.
 34. A.I. Shcherbakov, I.G. Korosteleva, I.V. Kasatkina, V.E. Kasatkin, L.P. Kornienko, V.N. Dorofeeva, V.V. Vysotskii and V.A. Kotenev, Impedance of an Aluminum Electrode with a Nanoporous Oxide, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, 55, 689–694. doi: [10.1134/S2070205119040208](https://doi.org/10.1134/S2070205119040208)

Effect of the octadecylamine:benzotriazole ratio on the protective properties of their mixture in the chamber treatment of steel

A.V. Karaulova,^{1,2} A.Yu. Luchkin,¹ O.A. Goncharova¹ and N.N. Andreev^{1*}

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq. 9, 125047 Moscow, Russian Federation

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

Abstract

The effect of the octadecylamine:benzotriazole ratio on the protective effect of their mixture as a chamber inhibitor of steel corrosion has been studied by corrosion and electrochemical methods. It has been found that the anticorrosive aftereffect of the mixture depends on the ratio of the components. The inhibitor containing 75% of octadecylamine has the best protective properties. The mixture of octadecylamine and benzotriazole in the chamber treatment of steel is characterized by an antagonism of the protective action, but the inhibitor with the optimum composition is noticeably superior in efficiency to each component alone. The antagonism of the protective effect of octadecylamine and benzotriazole may be due to the acid-base interactions of these compounds accompanied by a decrease in the inhibitor vapor pressure. The protective action of the octadecylamine:benzotriazole mixture is caused by a stabilization of the passive state of steel that manifests itself as an increase in the pitting potential and/or anti-pitting base in chloride-containing electrolytes. The mixture studied acts by the "blocking-activation" mechanism with predominance of blocking effects.

Keywords: steel, atmospheric corrosion, mixed chamber inhibitors, octadecylamine, benzotriazole.