

УДК 620.197.6

Роль кислотно-основных взаимодействий в коррозии металлов. Обзор¹

М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева и Т.А. Юрасова

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия
E-mail: tatal111@yandex.ru

Аннотация

В настоящем обзоре представлена электродно-кинетическая модель зарождения питтинговой коррозии алюминия, учитывающая заряд поверхности металла, адсорбцию хлорид-ионов на поверхности оксида, их проникновение через оксидную пленку с помощью кислородных вакансий и инициирование питтинговой коррозии на границе раздела металл/оксид. Показано, что критический потенциал питтингообразования является функцией потенциала тонкого слоя поверхности металла (алюминия), покрытого оксидом, а величина питтингового потенциала бинарного поверхностного легирования связана с изоэлектрической точкой оксида легирующего элемента в бинарном сплаве. Описана электродно-кинетическая модель возникновения питтинга, которая использована для объяснения влияния поверхностного легирования на возникновение питтинга в бинарных сплавах. Предложен метод изменения поверхностного заряда, включающий формирование инородных поверхностных кремнийорганических нанослоев, несущих как отрицательно, так и положительно заряженные группы. Показано, что четыре характеристики (заряд (q), потенциал поверхности (Ψ_1), критический потенциал питтингообразования ($E_{\text{пит}}$) и склонность металла к депассивации) зависят от природы ионообменных групп, степени их кислотной диссоциации и ионно-химического взаимодействия с ионами-активаторами.

Ключевые слова: коррозия металла, депассивация, изоэлектрическая точка поверхности, локальная коррозия, критический потенциал питтингообразования, заряд поверхности.

Поступила в редакцию 2.07.24 г.; После доработки 12.07.2024 г.; Принята к публикации 19.07.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-1-43](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-1-43)

Введение

Известно [1], что кислотно-основные взаимодействия и электростатические силы играют важную роль в межфазных взаимодействиях. Особенно велика их роль при образовании межфазных связей. Наилучшее взаимодействие достигается, когда

¹ Работа выполнена в рамках гос. Задания ИФХЭ РАН, тема №. 122011300078-1.

один из соединяемых материалов обладает кислотными свойствами, а другой – основными [1]. Более того, некоторые исследователи считают [1–4], что кислотно-основные взаимодействия являются определяющими при формировании адгезионного контакта между поверхностью неорганического субстрата (например, металла) и полимером. Так, наилучшее взаимодействие достигается тогда, когда один из соединяемых материалов обладает преимущественно кислотными свойствами, а другой – основными. Согласно одной из основных теорий электрической (или электростатической), предложенной еще в середине 20-го века Дерягиным и Кротовой [5–8], система адгезив-субстрат отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух разнородных поверхностей, – с обкладками конденсатора. При отслаивании адгезива от субстрата, или раздвижении обкладок конденсатора возникает разность электрических потенциалов, которая повышается с увеличением зазора между раздвигаемыми поверхностями до определенного предела, когда наступает разряд. Работу адгезии в этом случае можно приравнять к энергии конденсатора.

В [9] кислотно-основные взаимодействия были охарактеризованы, как комплексы по переносу заряда и выделены два вклада в энергию этих взаимодействий – электростатический и ковалентный.

По своей кислотно-основной способности объект может принадлежать к одному из трех типов [1, 10–12]:

а) Акцепторы электронов, или доноры протонов, то есть кислоты. Ими могут быть, к примеру, частично галогенозамещённые молекулы, в том числе полимеры, подобные поливинилхлориду, поливинилиденфториду, хлорированному полиэтилену, молекулы с поляризованными двойными связями, в которых более положительный атом обуславливает проявление веществом кислотных свойств (CO_2 , SO_2), галогениды с ненасыщенными координационными связями (TiCl_4 , SbF_5), катионы – центральные атомы комплексных соединений (Fe^{3+} , Co^{2+}), молекулы с незаполненной восьмиэлектронной конфигурацией (BF_3 , SO_3), а также поверхности таких субстратов, как SiO_2 , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 .

б) Доноры электронов или акцепторы протонов, то есть основания. В их число входят молекулы с вытянутыми электронными орбиталями (NH_3), анионы-лиганды в комплексных соединениях, сложные эфиры, кетоны, простые эфиры, ароматические соединения и такие полимеры, как полиметилметакрилат, полистирол, сополимеры этилена с винилацетатом, поликарбонаты, полиамиды, а также поверхности субстратов, подобные CaCO_3 , гидратированному Fe_2O_3 , Al_2O_3 и гидроксидам или оксиду железа.

в) Одновременно акцепторы электронов (или доноры протонов) и их доноры (соответственно акцепторы протонов), то есть биполярные или амфипатические вещества, обладающие как кислотными, так и основными свойствами. К этой группе принадлежат например, полиамиды и поливиниловый спирт, содержащие амидные, аминные и гидроксильные группы, а также поверхности таких субстратов, как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOH и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Существует большое количество соединений, которые являются основаниями, но имеют незначительную кислотность, или кислоты, имеющие небольшую основность [1]. Такого рода жидкости практически не образуют специфических самоассоциаций и их энергии когезии и поверхностное натяжение являются функциями только их дисперсионных взаимодействий [13]. В [14] ввели термин "монополярный" для описания веществ, которые обнаруживают или только кислотные, или только основные свойства и термин "биполярный" – для веществ, которые обнаруживают оба типа свойств. В [3] выделено 4 класса соединений, способных образовывать кислотно-основные связи и при этом отмечено, что любое соединение из этих классов зачастую ошибочно именуется полярным:

1. Сильно водородно-связанные соединения с высокой диэлектрической проницаемостью, такие, как вода, глицерин, формамид. Эти жидкости имеют низкую маслорастворимость из-за сильной самоассоциации;
2. Самоассоциированные соединения с высокой диэлектрической проницаемостью и низкой маслорастворимостью, не образующие водородных связей (ацетонитрил, диметилформамид, нитробензол);
3. Дипольные соединения с низкой диэлектрической проницаемостью, высокой маслорастворимостью и незначительной способностью к самоассоциации – такие, как простые и сложные эфиры, кетоны, третичные амины, хлороформ и метилхлорид. Все они могут образовывать водородные связи с другими соединениями;
4. Соединения с незначительным или отсутствующим дипольным моментом, с низкой диэлектрической проницаемостью, высокой маслорастворимостью, отсутствующей самоассоциацией, способные к образованию специфических комплексов с другими материалами (бензол, гексаметиленetetрамин). Некоторые алкилы металлов, несмотря на малые дипольные моменты, активно образуют кислотно-основные комплексы.

Кислотно-основные взаимодействия между адгезивом и субстратом, как уже упоминалось, может являться определяющим в образовании адгезионных связей, действующих через межфазную границу. Очевидно, что межмолекулярные кислотно-основные взаимодействия в большой степени оказывают влияние на растворимость, адсорбцию и адгезию полимеров к другим материалам, и это вызывает необходимость количественной характеристики кислотно-основных свойств наиболее часто используемых растворителей, полимеров и неорганических пленок и субстратов. Ведущие современные исследователи в области адгезии с успехом применяют кислотно-основной подход для усиления адгезионных характеристик соединений [3] в самых различных технологиях - от антикоррозионной защиты до стоматологии [1]. Кроме адгезии, кислотно-основные и электростатические процессы могут играть определяющую роль и в других областях [1, 2, 14], например в катализе [15], при взаимодействиях макромолекул в биосистемах [16], а также, могут определять адсорбцию на поверхности [11, 17].

Так, согласно представлениям [17], адсорбция кислотных или основных соединений из водных растворов на оксидно-гидроксидные поверхности зависит от pH раствора, константы диссоциации кислотной или основной группы и от изоэлектрической точки поверхности (ИЭТП). ИЭТП – значение pH раствора, при котором суммарный заряд поверхности равен 0. Соединение адсорбируется лишь в том случае, когда pH обрабатываемого раствора лежит между pK_a ионизированной группы и ИЭТП. Эта теория была предложена для описания адсорбции органических кислот и оснований на минеральных поверхностях (в частности, при флотации). Известно, что коррозия металлов в ряде случаев может определяться адсорбцией коррозионно-активных частиц (например, анодно-активных ионов) на поверхности металла. Особенно, это должно касаться питтинговой коррозии, закономерности протекания начальных стадий которой успешно объясняются адсорбционной теорией [18, 19]. Согласно адсорбционной теории, питтинги начинают развиваться на тех местах поверхности металла, на которых адсорбированный кислород замещается хлорид-ионами [19]. Другая теория, описывающая механизм протекания питтинговой коррозии – пенетрационная теория возникновения питтинга, предполагающая проникновение малоразмерных хлорид-ионов через оксидную пассивирующую пленку к границе раздела металл-пассивная пленка, т.е. к металлу, также предусматривает, что первой стадией процесса нарушения пассивности металла и зарождения питтинга является адсорбция хлорид-ионов на поверхности пассивной пленки [18, 19]. Таким образом, можно ожидать, что кислотно-основные процессы, способствующие формированию заряда на поверхности, должны играть важную роль в адсорбции коррозионно-агрессивных хлорид-ионов на оксидно-гидроксидной поверхности металла и, соответственно, в зарождении и протекании питтинговой коррозии. Действительно, в конце 20-го и начале 21-го века в литературе появился ряд работ, в которых была выявлена взаимосвязь между кислотно-основными/ионообменными процессами на поверхности и локальным растворением металлов [20–33].

В настоящей работе предпринята попытка обобщить опыт, накопленный исследователями в области изучения кислотно-основных и ионообменных реакций на процессы локального растворения металлов.

Кислотно-основные свойства поверхностных оксидных слоев на металлах

Свойства пленок оксидов металлов важны для ряда коррозионных явлений, включая пассивность и ее разрушение, ингибирование коррозии органическими молекулами и адгезию органических покрытий. Кроме того, свойства пленок оксидов металлов могут играть важную роль для сопутствующих поверхностных процессов, таких, например, как трение и износ, смазка и электрокатализ [30]. Рассмотрим кислотно-основную природу оксидных пленок и роль кислотно-основных свойств в инициации питтинговой коррозии, адгезии органических покрытий и ингибировании коррозии.

Хорошо известно, что металлические поверхности обычно покрыты оксидом

и могут подвергаться воздействию окружающей среды или при погружении в водные растворы гидратируются и имеют внешний оксидно/гидроксидный слой с гидроксильными группами, ориентированными к раствору [25, 30, 34, 35]. Реакция поверхностного оксида с молекулой воды изображена на рисунке 1. Методом количественной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что концентрация поверхностных гидроксидов в образующихся на воздухе оксидных пленках на различных металлах составляет 6–20 групп OH/nm^2 [23, 30]. Глубина гидроксидированной области простирается на 5–8 Å вглубь оксида. Хотя поверхностный гидроксильный слой довольно тонкий, тем не менее, он оказывает большое влияние на свойства оксидной пленки, особенно на ее поверхностный заряд. В водных растворах поверхностные гидроксильные группы могут оставаться недиссоциированными. В таком случае говорят, что поверхность оксида находится в своей изоэлектрической точке ($\text{pH}_{\text{изтп}}$) и будет иметь суммарный поверхностный заряд, равный нулю. Это произойдет только в том случае, если pH водного раствора будет таким же, как изоэлектрическая точка оксида. Если pH ниже изоэлектрической точки, поверхность приобретет положительный заряд (реакция (1)).

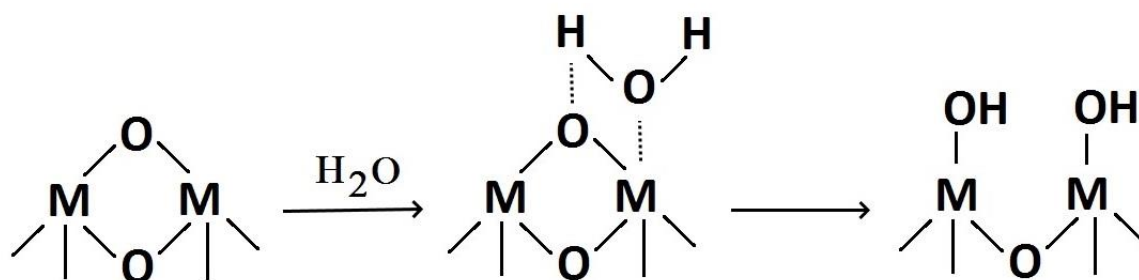
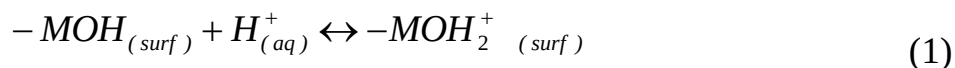
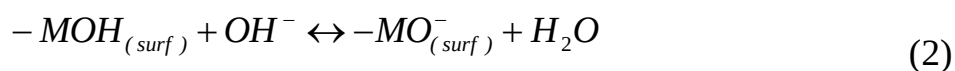


Рисунок 1. Взаимодействие молекулы воды с поверхностью оксида металла с образованием внешнего слоя поверхностных гидроксильных групп.

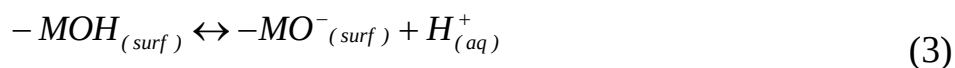


где М обозначает участок поверхности, занятый катионом металла.

Если pH больше изоэлектрической точки, поверхность приобретет отрицательный заряд (реакции (2), (3)):



или



В приведенных выше реакциях поверхностная частица $-\text{MOH}_2^{+}$ представляет собой кислоту Бренстеда, потому что она является донором

протонов в направлении, обратном уравнению (1), а $-MO^-_{(surf)}$ является основанием Бренстеда в уравнении (2) (обратное направление), поскольку это акцептор протона. Поверхностная частица $-MOH$ является амфотерной, являясь основанием Бренстеда в уравнении (1) (прямое направление) и кислотой Бренстеда в уравнении (2) (прямое направление). Константы кислотности могут быть выражены уравнениями (4) и (5):

$$K_1 = \frac{[MOH_{(surf)}][H^+]}{[MOH^+_{2(surf)}]} \quad (4)$$

и

$$K_2 = \frac{[MO^-_{(surf)}][H^+]}{[MOH_{(surf)}]} \quad (5)$$

В изоэлектрической точке $[MO^-_{(surf)}] = [MOH^+_{2(surf)}]$, поэтому уравнения (4) и (5) вместе дают (6):

$$pH_{ips} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (6),$$

где $pK_j = -\log K_j$ and $pH_{ипт}$ – изоэлектрическая точка поверхности, J – подстрочный коэффициент при K .

Различия в поверхностных кислотностях гидроксидов MOH зависят от природы катиона металла M , подобно тому, как природа органического радикала R влияет на поведение органических спиртов ROH .

Более широкое определение кислот и оснований было дано Г.Н. Льюисом. Согласно этому определению кислота Льюиса является акцептором, а основание Льюиса – донором электронов [36]. Это определение позволяет классифицировать широкий спектр молекул, ионов и соединений, как кислоты или основания Льюиса. Имея это в виду, ниже (пп.1–5; реакции (7), (8)) и на рисунке 2 перечислены типы кислотных центров на поверхностях оксидов металлов. Первый, из указанных выше кислотных центров, является кислотой Льюиса, поскольку ион металла $M^{+\delta s}$ может принимать электроны [37, 38]. Ниже (пп. 4, 5, реакции (9), (10)) и на рисунке 3 перечислены основные центры [37, 38] на оксидах металлов;

1. Негидроксилированные ионы металла, $M^{+\delta s}_{surf}$
2. Гидроксилированные ионы металла, $-MOH^+_{2 surf}$

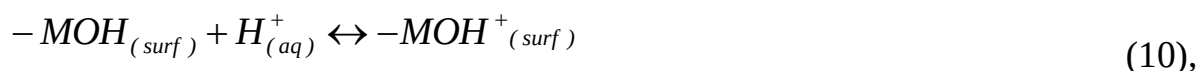


3. Поверхностные гидроксиды,



4. Негидроксилированные ионы кислорода, $O^{-\gamma_s}$

5. Диссоциированные поверхностные гидроксил-ионы, $-MO^-_{(surf)}$



где δ_s – частичный заряд иона на поверхности металла

Кислотные поверхностные центры

Центры - доноры H^+
или
акцепторы e^-

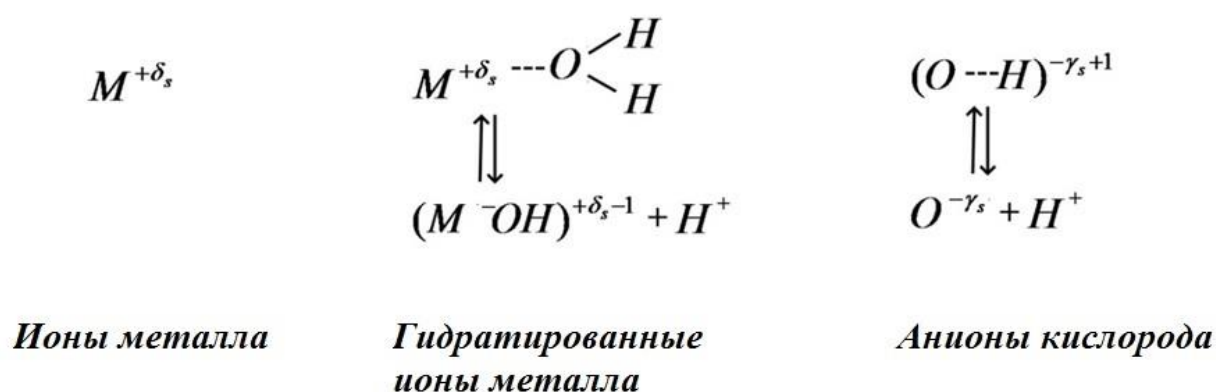


Рисунок 2. Различные типы кислотных центров в оксиде металла М. $+\delta$ относится к частичному заряду катиона металла, а $-\gamma$ – к частичному заряду кислорода [38], δ_s – частичный заряд иона на поверхности металла.

На поверхности происходит нейтрализация положительных зарядов (реакция (9)) ионами гидроксония из раствора с последующим протонированием поверхностных гидроксидов $MOH_{пов}$ (10).

Несмотря на то, что все вышеперечисленные различные типы кислотных или основных центров могут реализовываться в водных растворах, кислотно-основные свойства оксидированной поверхности обычно определяются поведением гидроксильных групп.

В [39] использовали NH_3 (основание Льюиса) для исследования участков поверхности тонких оксидных плёнок. Авторы обнаружили, что NH_3 адсорбируется как на гидроксилированных, так и на дегидроксилированных оксидных поверхностях. В исследовании чистого хрома [40] установлено, что молекула NH_3 реагирует с кислотными центрами Cr^{+3} в плёнке оксида хрома, образующейся в вакууме на $Cr(100)$, но не реагирует с кислотными центрами Cr^{+3}

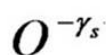
в пассивной пленке на хrome. Авторы [34] пришли к выводу, что в кислотно-основные свойства пассивной пленки на хrome соответствуют свойствам ОН-слоя.

Основные поверхностные центры

Центры - акцепторы H^+

или

доноры e^-



***Поверхностные
анионы кислорода***

Анионины кислорода

Рисунок 3. Различные типы основных центров в оксиде металла [38]. $+\delta$ относится к частичному заряду катиона металла, а $-\gamma$ – к частичному заряду иона кислорода, где γ_s – парциальный заряд поверхностного аниона кислорода. Первым из этих основных центров, указанных выше, является основание Льюиса, потому что анион кислорода $O^{-\gamma_s}$ может быть донором электронов.

Изоэлектрическую точку объемного оксида или оксидной пленки можно измерить несколькими различными способами. Например, один из методов определения изоэлектрической точки металла, покрытого оксидом, заключается в измерении дзета-потенциала, т. е. падения потенциала на диффузной части двойного электрического слоя в зависимости от рН электролита [30]. Другой метод заключается в измерении краевых углов капель воды на поверхности металла, покрытой оксидом [25, 34, 41, 42]. При таком подходе краевые углы измеряются на границе раздела гексадекан/водный раствор. рН водной фазы варьируется, а максимальное значение краевого угла наблюдается в изоэлектрической точке оксидной пленки. Кроме этого, имеются и другие методы определения величины изоэлектрической точки поверхности [30, 43].

Изоэлектрическая точка (ИЭТП) является характеристичной величиной при оценке свойств оксидно/гидроксидной поверхности. Так, оксидированные поверхности с изоэлектрической точкой менее 7 являются кислотными, а с изоэлектрической точкой больше 7 – основными оксидами. Существует достаточно широкий диапазон значений величин изоэлектрических точек для металлов, покрытых оксидной пленкой [30]. Например, тантал, который является пассивным металлом, имеет кислый оксид, а алюминий, который используется во многих областях и эксплуатируется в нейтральных растворах, имеет оксид, который является основным. Об объемных оксидах имеется гораздо больше данных, чем о неповрежденных оксидных пленках, но в целом, считают [30], что изоэлектрическая точка оксидной пленки аналогична изоэлектрической точке

отдельно взятого объемного оксида.

На рисунке 4 показан характер поверхностного заряда нескольких различных оксидов. Например, изоэлектрическая точка поверхности алюминия, покрытой оксидом, равна 9,5. В растворе с pH 7 поверхность оксида алюминия (и алюминия, покрытого оксидом) состоит из кислотных групп (положительно заряженных $=\text{AlONH}_2^+$). То есть, в водном растворе с pH 7 оксидная пленка имеет положительно заряженную поверхность, как на рисунке 4 и в уравнении (1). Если pH водного раствора больше 9,5, то поверхность оксида алюминия будет заряжена отрицательно, согласно рисунку 4 и уравнению (3). Для некоторых оксидов в растворах с pH 7, таких как оксид тантала, поверхность состоит преимущественно из основных групп (отрицательно заряженных TaO^-), как показано на рисунке 4. Оксидные пленки на тантале будут иметь положительно заряженную поверхность только в кислых растворах, где pH ниже значения изоэлектрической точки.

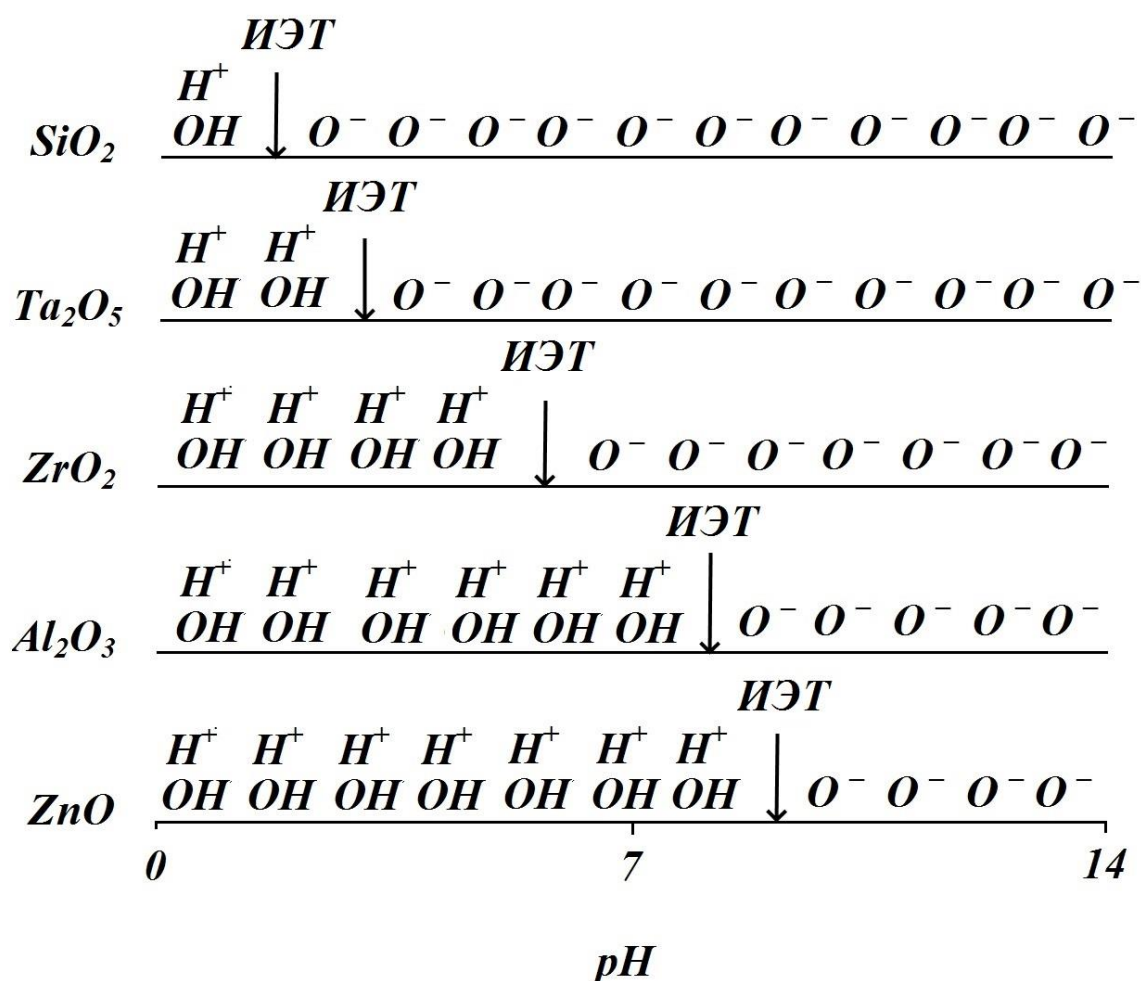


Рисунок 4. Формирование поверхностного заряда на нескольких оксидных пленках в водном растворе. “ИЭТ” относится к изоэлектрической точке оксидной пленки.

Питтингообразование на алюминии

Большинство пассивирующихся металлов подвержены питтинговой коррозии.

Питтинг представляет собой сильно локализованное разрушение пассивной пленки, вызванное присутствием в электролите «агрессивного» аниона, обычно хлорид-ионов Cl^- . Однако, питтинг различных металлов или сплавов происходил также и в присутствии других анионов, включая Br^- , I^- , SO_4^{2-} или NO_3^- [44].

Хлорид-ион играет важную роль при питтинговой коррозии по нескольким причинам. Во-первых, широкое распространение Cl^- – ионов, входящих в состав морской воды, солоноватой воды, противогололедных составов и содержащихся в воздухе солей. Кроме того, хлориды обнаруживаются в организме человеческого тела и могут вызвать, например, питтинговую коррозию биомедицинских имплантатов. Хлориды также являются загрязняющими веществами в различных электронных системах из-за особенностей обработки этих систем [30].

Хлорид-ион является сильным основанием Льюиса (донором электронов) и имеет тенденцию взаимодействовать с кислотами Льюиса (акцепторами электронов), такими как катионы металлов. Кроме того, хлорид-ион является относительно небольшим анионом и обладает высокой проникающей способностью.

Первым этапом процесса питтинговой коррозии является адсорбция хлорид-иона на поверхности металла, покрытой оксидом. В случае покрытой оксидом поверхности алюминия, погруженной в нейтральный раствор, поверхность, как обсуждалось выше, будет заряжена положительно (рисунок 4). Такая ситуация будет способствовать адсорбции отрицательно заряженных ионов Cl^- на положительно заряженную поверхность оксида, состоящую преимущественно из групп $=\text{AlOH}_2^+$. Силы притяжения, возникающие при взаимодействии аниона, такого, как хлорид с ионной поверхностью оксида металла, включают: (а) кулоновские силы, (б) индукционные силы электростатической поляризации, действующие на адсорбент, возникающие при воздействии приближающегося иона, (в) ионные силы и (г) неполярные Ван-дер-Ваальсовы силы [1, 30, 45].

Из этих сил притяжения, наибольшими являются первые два типа взаимодействия [30]. Таким образом, адсорбции хлорид-ионов будет способствовать положительный заряд на поверхности, поскольку заряды разного знака притягиваются. И наоборот, когда поверхность оксида заряжена отрицательно, ион-ионные силы не способствуют притяжению, и адсорбция Cl^- на отрицательно заряженную поверхность оксида гораздо менее благоприятна, и может происходить за счет действия ван-дер-ваальсовых (дисперсионных) сил [30].

Вышеуказанные тенденции также согласуются с теорией кислотно-основных взаимодействий. Отрицательно заряженный анион Cl^- является основанием Льюиса (донором электронов), а поверхностная группа $=\text{AlOH}_2^+$ представляет собой кислоту Льюиса (равно, как и кислоту Бренстеда). Поэтому, взаимодействие между этими двумя реагентами облегчается. Однако, адсорбция основания Льюиса Cl^- будет затруднена при значениях pH выше изоэлектрической точки, когда на поверхности преобладают частицы-основания Льюиса $=\text{AlO}^-$.

РФЭС исследования подтвердили, что количество хлорида, поглощаемого

пассивной пленкой на алюминии, зависит от pH раствора. В [46] отметили, что минимальная концентрация хлорида на поверхности возникает при pH около 9,5, т.е. в изоэлектрической точке, где суммарный заряд поверхности равен нулю. Кроме того, количество адсорбированного хлорида увеличивалось с уменьшением pH, что согласуется с представленными выше рассуждениями. Аналогичные наблюдения были описаны для адсорбции Cl^- на объемном оксиде алюминия [47].

В [23, 25, 27, 48] предложена модель инициации питтинговой коррозии алюминия, основанная на электростатических и кислотно-основных взаимодействиях между поверхностью алюминия и коррозионно-агрессивным хлорид-анионом.

Как отмечалось выше, первой стадией питтингообразования на любом металле в хлоридсодержащих растворах является адсорбция ионов Cl^- на покрытой оксидом поверхности металла [30].

В случае алюминия изоэлектрическая точка поверхности алюминия, покрытой оксидом, равна 9,5 [30]. Поэтому в нейтральных или близких к нейтральным растворах на оксидированной поверхности алюминия возникает положительный заряд. Эта ситуация благоприятна для адсорбции ионов Cl^- на оксидной пленке алюминия. Последующие этапы процесса возникновения питтинга включают перенос хлорида через оксидную пленку и локальное растворение атомов алюминия на границе раздела металл/оксид (рисунок 5). Экспериментальные данные подтверждают такую последовательность событий [49]. Более подробно взаимодействие ионов Cl^- с пассивными пленками обсуждается ниже.

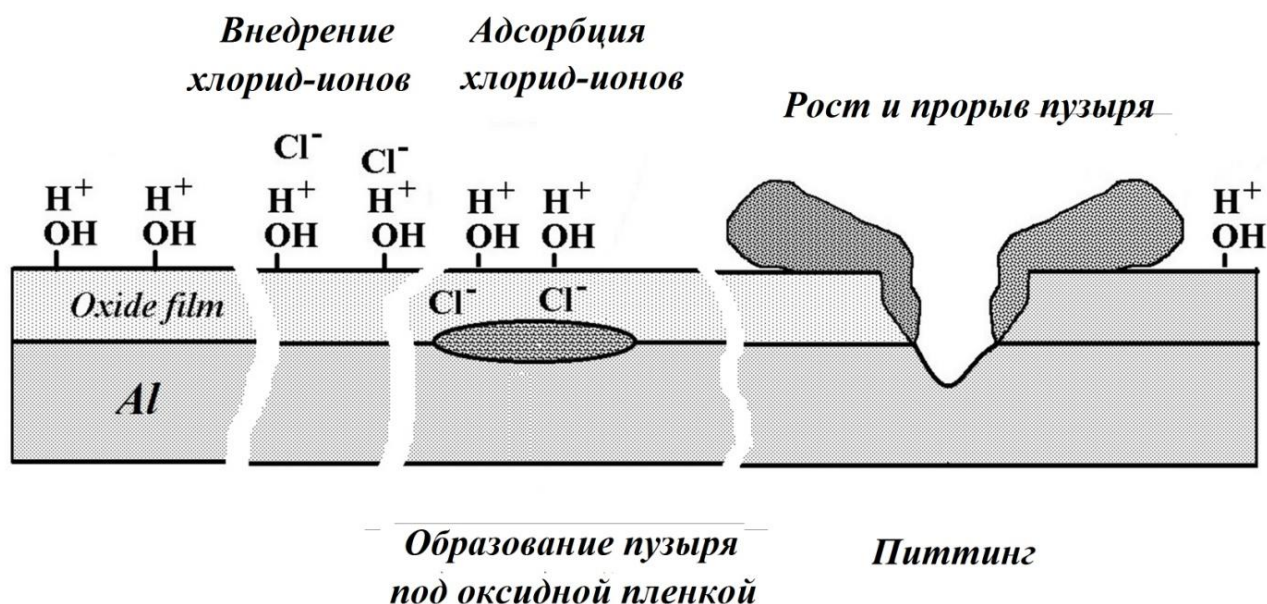
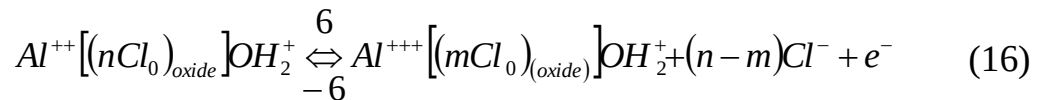
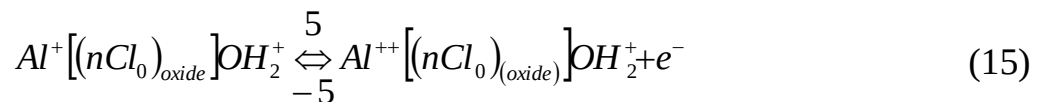
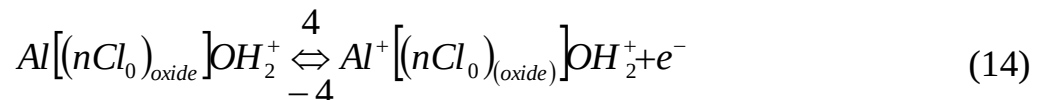
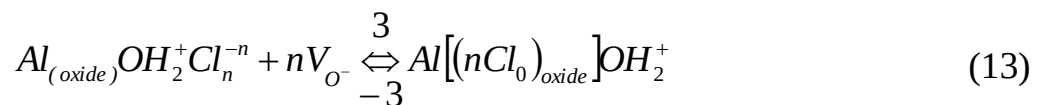
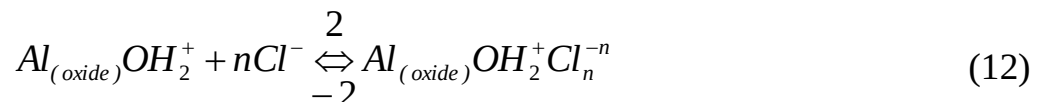


Рисунок 5. Последовательность стадий возникновения питтинга на алюминии под действием хлорид-ионов

Предлагается следующая последовательность реакций [25] (уравнения (11)–(16), рисунок 5), приводящая к зарождению питтингов, учитывающая адсорбцию

хлорид-ионов, транспорт их через оксид с помощью кислородных вакансий и локальное растворение атомов алюминия на границе раздела металл/оксид в трех последовательных одноэлектронных реакциях:



Общая плотность анодного тока i_a для поверхности, которая подверглась локализованной атаке и образованию питтинга, можно выразить следующим образом (уравнение (17)):

$$i_a = i_p + i_{\text{питт}} \quad (17),$$

где i_p – плотность анодного тока для процессов, протекающих равномерно на большей части поверхности (т.е. на пассивной поверхности) $i_{\text{питт}}$ – плотность анодного тока, вызванного растворением из питтингов.

В обозначении $Al_{(oxide)}OH$ Al относится к атому металла алюминия подложки, расположенному непосредственно под оксидной пленкой. «Оксид» относится к оксидной пленке, покрывающей этот атом алюминия, который в конечном итоге подвергается локальному растворению, т.е. питтинговой коррозии. Наконец, в обозначении $Al_{(oxide)}OH$ OH относится к внешнему слою поверхностных гидроксильных групп. Кроме того, V_{O^-} относится к кислородной вакансии в пленке, Cl_0 – хлорид-иону, занимающему позицию кислорода в решетке, а $Al[(nCl_0)_{oxide}]OH_2^+$ относится к оксидной пленке на алюминии, через которую происходит транспорт хлорид-ионов. Символ $Al[(nCl_0)_{oxide}]OH_2^+$ представляет собой металлический алюминий с нулевой валентностью, существовавший до инициирования питтинга, в котором металлическая подложка

покрыта его хлорид-содержащей оксидной пленкой. $Al^+[(nCl_o)_{(oxide)}]OH_2^+$, $Al[nCl_o]_{(oxide)}OH_2^+$, $Al^+[(nCl_o)_{(oxide)}]OH_2^+$ и $Al^+[(mCl_o)_{(oxide)}]OH_2^+$ относятся к моно-, ди- и трехвалентным ионам алюминия на поверхности раздела металл/оксид, то есть вблизи места инициации питтинга. Как показано в [25], уравнение (12) позволяет предположить, формирование хлоридных кластеров на оксидной поверхности, и что концентрация хлорид-ионов в оксидной пленке уменьшается с возникновением питтинга [50]. Таким образом, $0 < m < n$ в формуле (16) допускает некоторое вытеснение хлорида из пленки вблизи питтинга при его зарождении. Такой хлорид-содержащий электролит образуется в присутствии воды в пассивной пленке [49, 51].

В стационарном состоянии, приведенная выше система уравнений/реакций описывается следующим образом [30]:

$$\frac{i_a}{F} = 3 \frac{\bar{k}_2 \bar{k}_3 \bar{k}_4 \bar{k}_5 \bar{k}_6 N_0 [V_{0^{**}}]^n}{\bar{k}_{-2} \bar{k}_{-3} \bar{k}_{-4} \bar{k}_{-5}} \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) [Cl^-]^n e^{5FE/2RT} \quad (18)$$

где F – постоянная Фарадея, $\bar{k}_i$ – константа скорости i -го шага, N_0 – общее число поверхностных узлов (в молях/см²), $[V_{0^{**}}]$ – концентрация кислородных вакансий в пленке, $\bar{k}_{-1}/\bar{k}_1$ (обе величины k с верхним подчеркиванием) = K_1 , поверхностная константа равновесия в уравнении. (11), а E – электродный потенциал. Коэффициент электрохимического переноса принят равным 1/2. Это выражение, т.е. уравнение (12), можно использовать для объяснения: (1) изменения потенциал питтингообразования, а в зависимости от pH (при фиксированной концентрации Cl^-) и (2) изменения потенциала питтингообразования с концентрацией Cl^- (при фиксированном pH).

Потенциал питтингообразования алюминия не зависит от pH, когда величина pH раствора лежит в интервале от 4 до 8 [25, 30]. В этом интервале, оксидно-гидроксидная пленка на алюминии содержит $=AlOH_2^+$ группы, адсорбция хлорид-ионов облегчена, а питтингообразование происходит при одном и том же потенциале независимо от pH. Потенциал питтингообразования увеличивается с pH при значениях равных и превышающих изоэлектрическую точку (для алюминия 9,5). Это связано с тем, что наличие на поверхности групп $=AlOH$ и $=AlO^-$ не способствует адсорбции Cl^- , поэтому, для того, чтобы на поверхности происходила адсорбция хлорид-ионов с последующим проникновением внутрь пассивной пленки и миграции к поверхности раздела оксид-металл, необходимо сдвигать потенциал электрода в сторону более положительных значений. [27, 45, 50–53]. Экспериментальные данные, представленные в [30], могут быть интерпретированы с использованием уравнения (18). Так, любое небольшое значение тока в пассивном состоянии можно принять критическим ($i_{крит}$), чтобы фиксировать начало питтингообразования, при этом значение потенциала, соответствующее этому критическому току: $i_a = i_{крит}$, будет потенциалом питтингообразования $E = E_{пит}$.

Для значений pH значительно ниже изоэлектрической точки $pH < pK_1$;

$[H^+] > K_i$, так, что $[H^+]/([H^+] + K_i) \approx 1$. Логарифмирование уравнения (18) для этих условий и дифференцирование по pH при постоянной концентрации хлорида дает (19):

$$\left(\frac{dE_{pit}}{dpH} \right)_{[Cl^-]} \approx 0 \quad (19)$$

что согласуется с экспериментальными данными [30].

Для значений pH выше изоэлектрической точки $pH > pK$, $[H^+] < K_1$, так, что $[H^+]/([H^+] + K_1) \approx ([H^+]/K_1)$. Логарифмируя уравнение (12) с учетом этого условия и снова дифференцируя по pH при постоянной концентрации хлорида получаем (20):

$$\left(\frac{dE_{pit}}{dpH} \right)_{[Cl^-]} = \frac{2}{5} \left(\frac{2.303RT}{F} \right) = const \quad (20)$$

Таким образом, выше изоэлектрической точки потенциал питтингообразования линейно увеличивается с pH (при постоянной концентрации ионов хлора), что также согласуется с экспериментальными данными [30]. Предсказанное значение наклона кривой $dE_{пит}/dpH$ из уравнения (20) составляет 0,024 В, в то время, как экспериментально определенные значения составили 0,053 В для 0,1 М Cl^- и 0,025 В для 1 М Cl^- . Кроме того, при $pH < pH_{изтп}$ возможные центры поверхности состоят из частиц $Al_{(оксид)}(OH_2)^+$, $Al_{(оксид)}OH^{2+}$ и $Al_{(оксид)}OH^{2+}Cl_n^{n-}$, так что:

$$[OH_{(surf)}] + \beta\theta_1 + \beta\theta_{Cl^-} = N_0 \quad (21)$$

где N_0 – общее количество поверхностных центров (в моль·см²), θ_1 и θ_{Cl^-} – степени заполнения поверхности частицами $AlOH_2^+$ и Cl^- соответственно. Измерения РФЭС показывают [20], что поглощение хлорида оксидной пленкой составляет всего лишь 1 ат. %, так, что $\theta_{Cl^-} \ll \theta_1$. Доказательства того, что $\theta_{Cl^-} \ll \theta_1$, можно получить из [54], где определяли изотермы адсорбции хлорид-иона на алюминии при pH 8,4 (поверхность, покрытая оксидом) и pH 12 (поверхность без оксидной пленки). При pH 12 и концентрациях хлоридов от 10^{-4} до 10^{-2} М наблюдалось увеличение поглощения хлоридов с повышением концентрации хлоридов и увеличением положительного потенциала, вплоть до значения, соответствующему плато на анодной кривой, перед переломом кривой (резкое увеличение тока) при потенциале питтингообразования. Максимальное поглощение до возникновения питтинга составляло с. $0,10 \cdot 10^{-8}$ моль $Cl^- \cdot cm^{-2}$ и в 100 раз меньше, т.е. $0,10 \cdot 10^{-10}$ моль $Cl^- \cdot cm^{-2}$ ($6 \cdot 10^{12}$ ионов $Cl^- \cdot cm^{-2}$), для алюминия, покрытого оксидом. Величина концентрации поверхностных гидроксидов составляет $1 \cdot 10^{15}$ групп·см⁻² [30]. В [55] указывают pK_1 для Al_2O_3 как 7,68. Использование этого значения в уравнении (4) для pH 7 дает:

$$[OH_{(surf)}] = 0,209[OH_2^+_{(surf)}] \quad (22)$$

Приведенное выше уравнение вместе с требованием $[\text{OH}_{\text{surf}}] + [\text{OH}_2^+ \text{ surf}] = 1 \cdot 10^{15}$ дает $[\text{OH}_2^+ \text{ surf}] = 8,27 \cdot 10^{14}$ ионов см^{-2} . Таким образом, отношение поверхностных концентраций хлорид-ионов к OH_2^+ ионов составляет $[\text{Cl}^-]_{\text{surf}}/[\text{OH}_2^+]_{\text{surf}} = 6 \cdot 10^{12}$ Cl^- ионов / $8,27 \cdot 10^{14}$ OH_2^+ ионов или $[\text{Cl}^-]_{\text{surf}}/[\text{OH}_2^+]_{\text{surf}} = 6 \cdot 10^{12}$ Cl^- ионов / $8,27 \cdot 10^{14}$ OH_2^+ ионов или $[\text{Cl}^-]/(\text{OH}_2^+) = 7,3 \cdot 10^{-3}$. Поверхностная группа OH_2^+ можно имеет примерно такой же размер, как молекула воды. Площадь поперечного сечения молекулы воды составляет $10,6 \text{ \AA}^2$, что дает ее радиус равным $1,83 \text{ \AA}$. Радиус иона Cl^- равен $1,81 \text{ \AA}$ [23], тогда следует, что $\theta[\text{Cl}^-]_{\text{surf}}/\theta[\text{OH}_2^+]_{\text{surf}} = 7,3 \cdot 10^{-3}$, т.е. $\theta_{\text{Cl}^-} \ll \theta_1$.

Из этого условия следует, что $k_2[\text{Cl}^-]^n \ll k_{-2}$. Тогда уравнение (18) можно переписать, как (23):

$$\frac{i_{\text{pit}}}{F} = 3 \frac{\bar{k}_2 \bar{k}_3 \bar{k}_4 \bar{k}_5 \bar{k}_6 [V_{0^{**}}]^n}{k_{-2} k_{-3} k_{-4} k_{-5}} \left(\frac{N_0 [\text{H}^+][\text{Cl}^-]^n}{[\text{H}^+] + K_1} \right) \quad (23)$$

где $\bar{k}_{-1}/\bar{k}_1 = K_1$, поверхностные равновесные константы в уравнении (4).

Каждая стадия 4–6 (реакции (14)–(16)) включают перенос одного электрона так, что $\bar{k}_4 = k_4 \cdot \exp(FE/2RT)$, $\bar{k}_{-4} = k_{-4} \cdot \exp(-FE/2RT)$, $\bar{k}_5 = k_5 \cdot \exp(FE/2RT)$, $\bar{k}_{-5} = k_{-5} \cdot \exp(-FE/2RT)$ и $\bar{k}_6 = k_6 \cdot \exp(FE/2RT)$, где α принято равным $1/2$, тогда как $\bar{k}_j = k_j$ для $j = \pm 2$ и ± 3 . Таким образом, уравнение (21) становится:

$$\frac{i_{\text{pit}}}{F} = 3 \hat{K} e^{5FE/2RT} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} [\text{Cl}^-]^n \quad (24),$$

где $K = (\bar{k}_2 \bar{k}_3 \bar{k}_4 \bar{k}_5 \bar{k}_6 / k_{-2} k_{-3} k_{-4} k_{-5} \bar{k}_6) \cdot [V_{0^{**}}]^n$, а N_0 and K – постоянные для данной системы (т.е. металла).

Любое малое положительное значение $(i_a - i_p)$ может быть последовательно выбрано для обозначения начала питтинга, так что $(i_a - i_p) = \text{константа}$, когда $E = E_{\text{пит}}$. Логарифмирование и дифференцирование уравнения (24) по концентрации хлорида при постоянном pH дает (25):

$$\left(\frac{dE_{\text{pit}}}{d \log[\text{Cl}^-]} \right)_{\text{pH}} = \frac{-n}{\frac{5}{2} \left(\frac{E}{2.303RT} \right)} = \text{const} \quad (25)$$

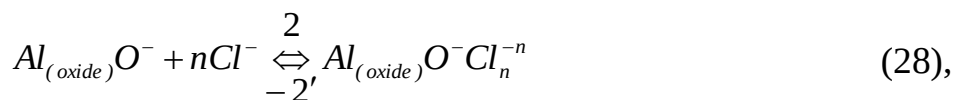
Согласно литературным данным экспериментальные значения изменения потенциала питтингообразования чистого алюминия с концентрацией хлорида находятся в диапазоне от $-0,073 \text{ В}$ [56] до $-0,12 \text{ В}$ [57–60], хотя в [61] приведено гораздо более отрицательное значение потенциала ($-0,315 \text{ В}$). Таким образом, уравнение (25) согласуется с экспериментальными наблюдениями [25], согласно которым потенциал питтингообразования линейно зависит от логарифма концентрации хлорида при постоянном значении pH. Различия в экспериментальных значениях $dE_{\text{пит}}/d \log[\text{Cl}^-]$, о которых сообщали в литературе, могут быть связаны с различиями от системы к системе в количестве n хлорид-ионов связанных с местом инициации питтинга [25]. В случае изменения pH

раствора при постоянной концентрации хлорид-иона, необходимо отметить, что при $pH < pH_{итп}$ покрытая оксидом поверхность алюминия заряжена положительно, и на поверхности протекают реакции (11)–(16). При $pH < pK_1$ и $[H^+] > K_1$, так, что $[H^+]/([H^+] + K_1) \approx 1$, уравнение (24) и (22) преобразуется в (26) и (28) [23]:

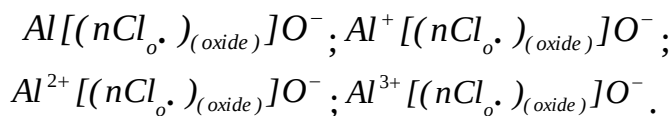
$$\left(\frac{dE_{pit}}{d_{pH}} \right)_{[Cl^-]} \cong 0 \quad (26)$$

при соблюдении условия: $(i_a - i_p) = \text{константа}$ при $E = E_{пит}$.

При $pH > pH_{итп}$ процесс зарождения питтинга протекает не в соответствии с реакциями (11) и (12), а следующим образом:



и затем продолжается по реакциям (13)–(16), за исключением образования следующих соединений:



Адсорбция Cl^- на отрицательно заряженной поверхности, сформированной в соответствии с реакцией (27) затруднена, в отличие от реакции (12), и взаимодействие происходит за счет Ван-дер-Ваальсовых сил [23].

Используя те же приближения, для реакций (27), (28) и реакций замещения (13)–(16) можно вывести следующее соотношение:

$$\frac{i_{pit}}{F} = 3\bar{K}e^{5FE/2RT} \frac{K_2}{[H^+] + K_2} [Cl^-]^n \quad (29)$$

где каждое предыдущее k_i было заменено новой константой скорости $\bar{k}_j$, которая применяется к реакциям (27) и (28) и реакциям замещения реакций (11)–(16). Для случая, когда $pH > pK_2$, $[H^+] < K_2$, так, что $K_2/([H^+] + K_2) \approx 1$, снова получается уравнение (26) [23].

Было показано [60], что потенциал питтинга не зависит от pH, а потенциал питтингообразования алюминия в 0,5 М NaCl практически не зависит от pH в диапазоне значений от 2 до 10 [54]. Наблюдали небольшое увеличение потенциала питтингообразования между значениями pH 8 и 10, то есть в приблизительном диапазоне, где $pK_1 < pH < pK_2$ [23]. В этой области pH упрощения $[H^+]/([H^+] + K_1) = 1$

или $K_2/([H^+] + K_2) = 1$ не будут выполняться точно, так, что уравнение (26). Потенциал питтингообразования не определяли при pH выше 10, поскольку однородные плотности тока коррозии алюминия становятся доминирующими, а их высокие значения затрудняют определение возникновения питтинга.

Другим возможным механизмом прорыва оксидной пленки ионами Cl^- является утончение пленки, т.е. локальное растворение оксидной пленки [18]. Существует оставшаяся часть окисной пленки, через которую хлорид-ионы могут проникать по рассмотренному выше механизму так, что описанная выше трактовка еще сохраняется. Однако, наблюдение за образованием пузырей под оксидной пленкой на алюминии [29, 62] позволяет предположить, что оксидная пленка не растворяется локально до нижележащей металлической подложки, чтобы образовалась коррозионная язва.

Таким образом, в [23] была предложена кинетическая модель инициирования питтинга, учитывающая следующие факторы: адсорбцию хлорид-ионов на поверхности оксида металла; проникновение хлорид-ионов через оксидную пленку за счет кислородных вакансий; растворение находящейся под оксидной пленкой металлической подложки и инициирование коррозионного питтинга на границе раздела фаз металл/оксид. Представлены математические выражения, которые согласуются с экспериментально полученным изменением потенциала питтинга от концентрации хлорид – ионов при постоянном pH и изменение потенциала питтингообразования в зависимости от pH при постоянной концентрации хлорид – ионов [23].

Поглощение хлорида алюминием, поляризованным при потенциалах ниже (менее положительного) $E_{пит}$ в 0,1 М растворах NaCl изучали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС) [30, 62]. Спектры РФЭС хлора Cl_{2p} показали, что два различных набора дублетов присутствовали при потенциалах ниже $E_{пит}$. Один дублет был связан с хлоридом на поверхности, а второй - с хлоридом, внедренным в оксидную пленку. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия подтвердила присутствие хлорида в оксидной пленке и показала, что хлорид присутствует в виде Cl^- , а не в более высокой степени окисления при электродных потенциалах ниже $E_{пит}$ [30, 63]. Таким образом, с использованием РФЭС и рентгеновской абсорбционной спектроскопии была доказана миграция хлорид-ионов на границе раздела электролит – оксид алюминия с последующим проникновением хлорид-ионов в пассивную пленку и инициация питтингов по достижении критического потенциала питтингообразования. Методом РФЭС определили, что миграция Cl^- сопровождалась утончением оксидной пленки, что может быть связано с образованием метастабильных питтингов или равномерным растворением оксида металла [63].

Изменение заряда поверхности использованием бинарных сплавов

В связи с вышеизложенным можно полагать, что изменение заряда поверхности будет приводить к изменению склонности металла к питтингообразованию. Один

из путей изменения заряда поверхности – использование сплавов [25]. Величина изоэлектрической точки сложного оксида на бинарном сплаве, в свою очередь, может зависеть от изоэлектрических точек оксидов, входящих в состав оксидной пленки. Так, величина изоэлектрической точки поверхности легированного танталом алюминиевого сплава лежит между изоэлектрическими точками Al_2O_3 и Ta_2O_5 . Такую же тенденцию наблюдали для ряда порошков смешанных оксидов. В [64] было показано, что добавление к порошку оксида алюминия (имеющему изоэлектрическую точку $pH_{изтп} = 9,1$) 0,5–1 ат.% TiO_2 ($pH_{изтп} = 5,3$) приводит к снижению изоэлектрической точки смешанного порошка до 7,5, а введение от 0,5 до 1 ат.% MgO ($pH_{изтп} = 12,4$) приводило к увеличению $pH_{изтп}$ смеси до 9,6. Аналогичные эффекты наблюдались со смешанными оксидами $Al_2O_3 - TiO_2$ [65], $Al_2O_3 - SiO_2$ [66], $RuO_2 - IrO_2$ [67], $Fe_2O_3 - SiO_2$ [25] и Zn_2SiO_4 [68]. В литературе представлены попытки количественно соотнести величину изоэлектрической точки сложного оксида с изоэлектрическими точками его компонентов [64, 68], которые не имели успеха. Однако в первом приближении можно использовать закон идеального смешения для поверхностного сплава, у которого поверхностный оксид состоит из основного оксида (например, Al_2O_3) и добавленного (имплантированного) оксида M_xO_y :

$$pH_{изтп, alloy} = f_{M_xO_y} pH_{изтп, M_xO_y} + (1 - f_{M_xO_y}) pH_{изтп, Al_2O_3} \quad (30)$$

где $f_{M_xO_y}$ – доля поверхности оксида, покрытая оксидом имплантированного компонента, а $pH_{изтп, M_xO_y}$ – изоэлектрическая точка оксида имплантированного компонента.

Для каждого из рассматриваемых здесь ионно-имплантированных образцов, результирующая поверхностная концентрация имплантированных частиц всегда составляла 10 атомных % или менее, так, что в первом приближении $f_{M_xO_y}$ и $(1 - f_{M_xO_y}) pH_{изтп, Al_2O_3}$ принимаются за константы. Таким образом, при $m_2 = f_{M_xO_y}$ и $b_2 = (1 - f_{M_xO_y}) pH_{изтп, Al_2O_3}$ уравнение (30) принимает вид (31):

$$pH_{изтп, alloy} = m_2 pH_{изтп, M_xO_y} + b_2 \quad (31)$$

или (32):

$$pH_{изтп, alloy} = h(pH_{изтп, M_xO_y}) \quad (32)$$

В результате предложена следующая зависимость (33):

$$E_{питт} = f\{g[h(pH_{изтп, M_xO_y})]\} \quad (33)$$

или (34):

$$E_{питт} = f(pH_{изтп, M_xO_y}) \quad (34)$$

Таким образом, потенциал питтингообразования поверхностного сплава зависит от изоэлектрической точки оксида [25, 50].

Поверхностное легирование влияет на кинетику зарождения питтингов тремя

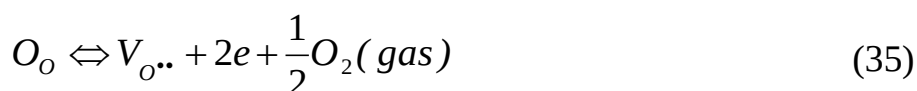
способами, как видно из уравнения (18). Это (а) влияние легирующих компонентов на изоэлектрическую точку, которое связано с константой диссоциации кислоты K_1 , появляющейся в знаменателе уравнения (18), (б) влияние легирования на теплоту адсорбции хлорид-иона и (в) влияние состава сплава на концентрацию кислородных вакансий (V_o).

Что касается первого эффекта, то, например, при имплантации тантала в алюминий результирующая изоэлектрическая точка поверхности уменьшается с $pH_{изтп} = 9,5$ до $pH_{изтп} = 5,0$. Это значение pK_1 обычно на 1–2 единицы ниже, чем $pH_{изтп}$, поэтому в случае погружения в 0,1 М NaCl (с pH 7) мы имеем $pK_1 < pH_{изтп} < pH$ или $K_1 \gg [H^+]$, так, что коэффициент $([H^+] + K_1)$ в знаменателе уравнения (24) равен примерно K_1 . Таким образом, при постоянном pH, когда изоэлектрическая точка поверхности $pH_{изтп}$ уменьшается, K_1 увеличивается. Это, в свою очередь, означает, что ток питтинга соответственно уменьшается, так, что для достижения критического значения плотности тока $i_{крит}$ для питтинговой коррозии требуется большее значение E . Таким образом, наблюдается увеличение критического потенциала питтингообразования.

Теперь, рассмотрим второй эффект, т.е. влияние уменьшения $pH_{изтп}$ на теплоту адсорбции хлорид-иона. Когда образовавшаяся оксидная пленка на поверхности сплава становится не положительно, а отрицательно заряженной, то ион Cl^- взаимодействует с отрицательно заряженной поверхностью, и теплота адсорбции Cl^- -иона уменьшается. Это также означает, что анодный ток i_a соответственно снижается. Таким образом, требуется большее значение E , чтобы достичь критического значения плотности тока $i_{крит}$ для питтинговой коррозии, или имеет место увеличение критического потенциала питтингообразования.

Другие различные величины, включающие кинетические параметры, не зависят от условий ионной имплантации. Количество легирующих компонентов всегда было порядка 10^{16} ион/см². Таким образом, питтинговая коррозия слоя металла на границе раздела металл/оксид всегда происходила в слое, богатом алюминием (основным компонентом сплава) так, что состав легированного слоя мало влиял на процесс питтинговой коррозии. На самом деле, когда питтинги зарождаются, они всегда полностью проникают через ионно-имплантированную область поверхности субстрата.

Далее, рассмотрим влияние поверхностного легирования на концентрацию кислородных вакансий. Ионная имплантация позволяет разместить имплантированный ион либо в междоузлия, либо в места замещения в решетке – «хозяине». Предположим сначала, что имплантированный катион имеет более высокую валентность, чем катион основной оксидной пленки. Для сохранения нейтральности заряда в оксидной пленке замена, например, иона Al^{3+} , например, ионом Si^{4+} , должна сопровождаться присоединением электрона к оксидной пленке. Это приводит к соответствующему уменьшению концентрации кислородных вакансий в оксидной пленке, согласно уравнению (35):



где O_o – кислород в узле решетки оксида, так, что:

$$K = [V_{O..}] n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (36)$$

здесь $[V_o]$ – концентрация кислородных дефектов, а n – концентрация электронов в оксидной пленке. С увеличением концентрации электронов в оксидной пленке происходит одновременное уменьшение концентрации кислородных вакансий и, соответственно, уменьшение склонности ионов хлора к транспорту через оксидную пленку по анионным вакансиям. Уменьшение $[V_o]$ означает, что анодный ток i_a также уменьшается, так, что требуется большее значение E , чтобы достичь критического значения плотности тока $i_{\text{крит}}$ для питтинговой коррозии. Таким образом должно произойти увеличение критического потенциала питтинга. Это результат, наблюдаемый экспериментально, когда имплантированные Ta^{5+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Zr^{4+} и Mo^{4+} ионы увеличивают потенциал питтингообразования алюминия, покрытого оксидом [25].

Если же имплантированный катион имеет более низкую валентность, чем валентность катиона основного компонента оксидной пленки, то будет происходить уменьшение концентрации электронов в оксидной пленке, увеличение концентрации кислородных вакансий, и снижение критического потенциала питтинга [23]. Это результат, наблюдаемый экспериментально, когда имплантированные ионы Zn^{2+} или Li^+ снижают потенциал питтинга алюминия, покрытого оксидом.

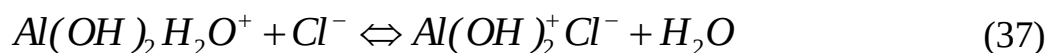
Увеличение концентрации кислородных вакансий в приповерхностной области алюминия вследствие предварительного электронного облучения поверхности приводило к снижению потенциала питтинга [69].

Итак, три рассмотренных в [23] фактора действуют совместно либо на увеличение, либо на уменьшение потенциала питтинга. То есть, изменение изоэлектрической точки оксидной пленки приводит к изменению поверхностного заряда оксида, что влияет, как на адсорбцию хлорид-ионов, так и на их транспорт через оксидную пленку.

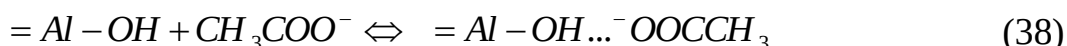
Было показано [25], что критический потенциал питтинга является функцией потенциала верхнего слоя поверхности алюминия, покрытого оксидом. Для ряда сплавов, в которых основной металл (и основной оксид) удерживается фиксированным, потенциал поверхностного слоя является функцией изоэлектрической точки оксидной пленки на поверхности сплава, которая, в свою очередь, определяется изоэлектрической точкой оксида легирующего элемента. Таким образом, критический потенциал питтингообразования бинарного поверхностного сплава связан с изоэлектрической точкой оксида разрешающего элемента в бинарных сплавах. Например, было экспериментально определено [25], что изоэлектрическая точка оксидной пленки на поверхности алюминия с танталом, находится между Al_2O_3 и Ta_2O_5 , что свидетельствует о том, что ионная имплантация изменяет изоэлектрическую точку образующейся оксидной пленки.

Формирование поверхностных силоксановых нанослоев для контроля поверхностного заряда и склонности металлов к питтинговой коррозии

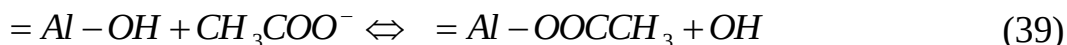
В работах [21, 22, 24, 70] показано, что влиять на зарядные и ионообменные свойства поверхности можно не только меняя химический состав поверхностного слоя, используя бинарные сплавы, но и формируя на поверхности металла инородные прочно связанные слои, либо несущие ионообменные функциональные группы, либо нейтрализующие имеющийся заряд поверхности. Оксидно–гидроксидные пассивные пленки на металлах, например на алюминии, железе и магнии положительно заряжены и обладают анионообменными свойствами [21, 22, 70]. При этом активаторы локальной коррозии способны замещать координированную воду в матрице гидроксида (вследствие ионного обмена) и адсорбироваться на положительных центрах поверхности:



В соответствии с [71], состав адсорбционных центров на оксиде алюминия может быть представлен формулой $[AlO_4 \cdot Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Увеличение pH электролита приводит к уменьшению положительного заряда поверхности (вследствие нейтрализации положительных анионообменных центров) и, как следствие, к уменьшению склонности металлов к депассивации. Термодинамическое рассмотрение [72] процесса адсорбции различных анионов (салицилат, хлорид, ацетат) показало, что адсорбция происходит в первую очередь на положительно заряженных центрах оксида алюминия (равновесие (12)). Возможна также специфическая адсорбция с образованием водородных связей на незаряженных гидроксидных группах поверхности:



Менее 2% всех адсорбционных взаимодействий происходит с замещением/гидроксидной группы [21]:



В ряде других работ [17, 72] по адсорбции анионов слабодиссоциированных кислот на гидроксидах показано, что для протекания адсорбционных процессов необходима кислотность среды ($pH_{эл}$), при которой существует положительный заряд поверхности гидроксида и отрицательный заряд адсорбирующегося аниона L^{n-} ($pK_{aL}^- < pH_{эл} < pH_{изтп}$). Эти результаты подтверждаются данными по флотационному разделению минералов [73].

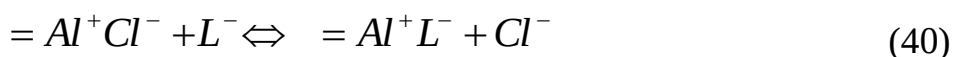
Известные механизмы депассивации металлов включают адсорбцию Cl^- на поверхности, замещение координационной воды или гидроксид иона [18, 19, 74–77] в поверхностной пассивной пленке. При этом отмечено включение ионов-депассиваторов в решетку оксида [78].

С использованием представлений о ионном обмене Cl^- в пассивных пленках,

предложен механизм депассивации никеля, железа и нержавеющей сталей [21, 79]. Для хром и молибден содержащих нержавеющей сталей наблюдали наличие биполярной оксидной пленки, обладающей катион-селективными свойствами (из-за присутствия CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-}). Такая пленка определяет сопротивление этих сталей депассивации под действием Cl^- ионов [80, 81]. Отмечено, что рост устойчивости к депассивации Fe–Cr–P сплавов связано с формированием катион-селективной пленки, содержащей фосфат-ионы [82].

В [21] было изучено влияние анионного состава электролита на электрохимическое поведение алюминия. Были сняты анодные поляризационные кривые, полученные в 0,1 М NaCl (рН 6,1) в присутствии ряда анионов, не обладающих окислительными свойствами и показано, что введение в электролит SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ приводит к облагораживанию потенциала питтингообразования, а ClO_4^- и CH_3COO^- – к его разблагораживанию (относительно значения $E_{\text{пит}}$ в фоновом электролите).

Конкурирующая адсорбция ряда анионов на гидратированных оксидах описывается законом действующих масс (40):



Термодинамическая константа обмена $K_{\text{Cl}}^{\text{L}^-}$ (41) равна:

$$K_{\text{Cl}}^{\text{L}^-} = \frac{[\text{Cl}^-][\text{L}_s^-]}{[\text{L}^-][\text{Cl}_s^-]} \frac{\gamma_{\text{Cl}^-} - \gamma_{\text{L}}^s}{\gamma_{\text{X}} - \gamma_{\text{Cl}^-}^s} \quad (41)$$

Коэффициент селективности ионообменника $C_{\text{Cl}^-}^{\text{L}^-}$:

$$C_{\text{Cl}^-}^{\text{L}^-} = \frac{[\text{Cl}^-][\text{L}_s^-]}{[\text{L}^-][\text{Cl}_s^-]} \quad (42)$$

Оксид алюминия при рН, меньшем $\text{pH}_{\text{изтп}}$ является слабоосновным анионообменником и может использоваться для хроматографического разделения анионов [83]. Был предложен ряд относительной селективности анионов на Al_2O_3 (рН 5–6) [84]: $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_3^{2-}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{CrO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{NO}_2^-$; $\text{NCS}^- > \text{I}^-$; $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{MnO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{S}^{2-}$. Как видно, селективность определяется образованием наиболее термодинамически устойчивых и труднорастворимых соединений с Al^{3+} . Наиболее активные депассиваторы алюминия (I^- , Br^- , Cl^- , ClO_4^- , CH_3COO^-) располагаются в конце ряда селективности и имеют наименьшую сорбционную способность и химическое сродство к поверхности оксида. Анионы, находящиеся в начале ряда, обладают ингибирующим действием по отношению к питтинговой коррозии алюминия [21].

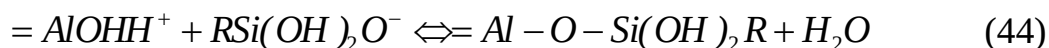
В соответствии с данными по кинетике миграции ионов различной природы через ионообменные мембраны можно предполагать, что подвижность L^-

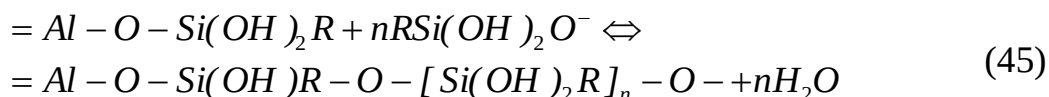
определяется их химическим взаимодействием с фиксированными ионообменными группами матрицы оксида [21]. Вследствие этого, анионы, образующие наиболее термодинамически устойчивые (комплексные или труднорастворимые) соединения с катионом Al^{3+} , имеют наименьшую скорость проникновения (наибольшее перенапряжение питтингообразования η) через оксидно-гидроксидную мембрану $Al_2O_3/Al(OH)_3$.

$$E_{\text{пит}} = E_{Al/AlL_3}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{L^-} + \eta \quad (43)$$

Показано [21] существенное влияние адсорбции L^{n-} на $=AlOH_2^+$ центрах поверхности на депассивацию и ее ингибирование в присутствии Cl^- ионов. Можно предполагать, что коэффициент селективности для L^{n-} (17) вносит вклад в термодинамическую величину перенапряжения депассивации η_{Al} в присутствии Cl^- -ионов (уравнение (18)). Увеличение сродства аниона к матрице оксида с образованием соединений $=Al^+ L^-$ может уменьшать адсорбцию и миграционный поток Cl^- -иона к межфазной границе Me/MeO_x . Образование термодинамически устойчивых соединений (например, фторидных и оксалатных комплексов алюминия и магния [85]) препятствует протеканию питтинговой коррозии металлов в Cl^- -содержащих средах.

Кроме того, известно [21], что образование солевых и чужеродных гидроксидных пленок на поверхности металлов (например, фосфатных, оксалатных, силикатных, хромгидроксидных) изменяет свойства поверхности основного металла и способно уменьшать его склонность к локальным видам коррозии. Вследствие этого было рассмотрено влияние поверхностных чужеродных фаз на склонность металлов к депассивации, для чего было изучено электрохимическое поведение металлов (Al, Mg и углеродистой стали Ст3), поверхность которых была модифицирована органосиланами из водных растворов, где силаны гидролизуются с образованием силанолов $(OH)_3SiR$. В случае алюминия, методом пьезокварцевого микровзвешивания показана значительная поверхностная активность силанолов. Уже при концентрации раствора винилтриэтоксисилана (ВТЭС: $CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$) равной $5 \cdot 10^{-8}$ М наблюдали формирование одного-двух монослоев адсорбата (масса одного статистического монослоя ВТЭС с учетом взаимодействия с водой составляет $0,9-1,0 \cdot 10^{-6}$ г/см²). При $[ВТЭС]=0,1$ М на поверхности алюминия образуется слой толщиной 90–100 Å. Аминосиланол $(OH)_3Si(CH_2)_3NH_2$ (γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПС)) адсорбируется с образованием силоксанового полимера толщиной 80–100 Å. Однако, весовые измерения показывали меньший прирост массы АПС в сравнении с ВТЭС, что объясняли растворением алюминия в водном растворе АПС [21]. Адсорбцию силантриола на поверхности алюминия можно представить следующими уравнениями:



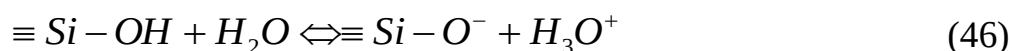


Триметилэтоксисиланол (ТМЭС) (CH_3SiOH -моносиланол) не образует поверхностный силоксановый полимер, поскольку имеет только одну легко гидролизуюмую этокси- группу. Для него возможно только монослойное заполнение поверхности молекулами силана/силанола, при этом каждая молекула связана с поверхностью связями $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$. Это подтверждается тем, что измеренная толщина слоя адсорбата составила $10 \text{ \AA}$ [21]. Строение силоксановых полимеров на неорганических подложках представлено в [50]. Адсорбат состоит из силоксановых олигомеров со связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и имеющих в структуре непрореагировавшие по реакции (45) силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Около 30% силанольных групп не вступают в реакцию поликонденсации (45) и остаются свободными. Три-четыре монослоя имеют равномерное заполнение на поверхности металла. Дальнейший рост поверхностных силоксановых полимеров происходит не равномерно. Эллипсометрические данные измерений толщин пленки показали неравномерность заполнения поверхности (интервал толщин для одного образца Al был от 2 до 10 нм) [21].

Было рассмотрено электрохимическое поведение поверхностей металлов с адсорбированными силоксановыми олигомерами и показано значительное уменьшение склонности Mg, Al, углеродистой стали Ст3 к локальной коррозии при модификации поверхности винилсиланом (ВТЭС) и активация коррозии алюминия в хлорид-содержащих растворах после модификации его поверхности аminosиланом (АПС) [21, 22, 24, 86]. Адсорбция ВТЭС на алюминии приводит к увеличению критического потенциала питтингообразования ($\Delta E_{\text{пит}}$) на 250 мВ [21]. Изучение влияния различных количеств адсорбата на анодное поведение алюминия в 0,1 М растворе NaCl показало [21], что адсорбция ВТЭС из пара в количестве одного монослоя и около двух монослоев при модификации из разбавленного водного раствора с концентрацией $7 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ приводит к увеличению анодной поляризуемости электрода. Повышение концентрации ВТЭС в модифицирующем растворе (до 0,28 мМ), приводящее к увеличению количества адсорбата на поверхности, обеспечивает большее увеличение $E_{\text{пит}}$. На изотерме адсорбции ВТЭС из водного раствора наблюдали площадку, возникающую из-за равномерного заполнения поверхности силоксаном в количестве трех-четырех монослоев при концентрации раствора силана от 1 мкМ до 0,1 мМ [21]. Повышение концентрации ВТЭС (больше 0,1 мМ) сопровождается ростом толщины силоксанового слоя, но не его ингибирующей способности по отношению к процессу депассивации металла хлорид-ионами. Предполагают [21], что ингибирующий эффект оказывает только равномерно адсорбированный слой силоксанового олигомера в количестве трех-четырех монослоев, при заполнении которых пропорционально увеличивается $E_{\text{пит}}$.

Для изучения влияния кислотности электролита на свойства поверхностных силоксановых соединений после адсорбции силана на Al (из 0,1 М водного раствора ВТЭС) электрод переносили в 0,1 М раствор NaCl, pH которого меняли

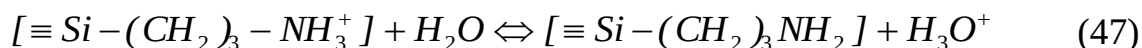
от 3,6 до 10,2. Показано [21], что изменение pH фонового электролита мало влияло на локальное анодное растворение немодифицированного алюминия ($E_{\text{пит}} = -0,4$ В). При наличии на поверхности силоксанового полимера, наблюдали повышение $E_{\text{пит}}$ с ростом pH раствора. Наибольшее увеличение $E_{\text{пит}}$ происходило при переходе от нейтральной среды к щелочной. Как было отмечено выше, силоксановые олигомеры содержат около 30% силанольных групп Si–OH, способных к кислотной диссоциации (46):



В соответствии с [21, 72, 50] pK_a силанольной группы R–Si–OH в зависимости от R находится в интервале 3–8. Таким образом, при изменении pH-электролита, вследствие кислотной диссоциации силанольных групп Si–OH в матрице силоксанового полимера возможно зарядение силоксанового слоя с образованием фиксированных отрицательных зарядов (в соответствии с равновесием (46)). Последнее будет уменьшать адсорбцию и миграцию отрицательно заряженных Cl[–]-ионов, вследствие воздействия электростатических сил.

Триметилсиланол (CH₃)₃SiOH при адсорбции из водной фазы не образует силоксанового полимера (т.к. имеет только одну легкогидролизуемую =Si–OH группу) и не демонстрирует ингибирующих свойств по отношению к процессу депассивации Al и Mg.

С другой стороны, положительное зарядение поверхности после адсорбции силанов приводит к облегчению депассивации металла из-за облегчения адсорбции хлорид-ионов. Такое положительное зарядение поверхности металла обеспечивается предварительной адсорбцией аминосиланола. В соответствии с [71,2] pK_a аминогруппы в молекуле (OH)₃Si(CH₂)₃NH₃⁺ близок к 10,2. Это означает, что при pH_{эл} < pK_a аминогруппа будет нести положительный заряд (уравнение (47)).



Наличие положительно заряженных аминогрупп в матрице силоксана способствует адсорбции отрицательно-заряженных хлорид-анионов и, как следствие этого, увеличению склонности металлов к депассивации. Так, модифицирование поверхности алюминия аминосиланом вызывало уменьшение $E_{\text{пит}}$ на 80 мВ в 0,1 М NaCl (pH 6,1) (по сравнению с немодифицированным металлом) и на 110 мВ в 0,01 М NaCl (pH 6,1). Увеличение pH электролита до 10,2 приводило к уменьшению активирующего влияния аминогрупп АПС вследствие смещения кислотного равновесия (47) вправо [21].

Предварительная адсорбция ВТЭС на Mg полностью подавляет питтинговую коррозию металла в 0,1 М NaCl (pH 9,1), что проявлялось в уменьшении скорости коррозии примерно в 100 раз [21, 22]. Аминосодержащий поверхностный слой (образующийся после модификации поверхности АПС), первоначально активирует и увеличивает скорость коррозии (инкубационный период развития процесса коррозии не наблюдался). Затем, аминосилоксановые поверхностные

олигомеры начинают проявлять ингибирующие свойства.

Поскольку pH исходного раствора был равен 9,1, равновесие (47) было смещено влево и аминогруппы навязывали поверхности положительный заряд. В процессе коррозии pH электролита стабилизируется около 10,4. При этом происходит диссоциация аминогруппы (равновесие (47) смещается вправо), плотность положительного заряда поверхности снижается, а силоксановый слой начинает проявлять ингибирующие свойства (отрицательное заряджение поверхностного слоя из-за диссоциации силанольной группы – смещение равновесия (46) вправо). Анодные поляризационные кривые магния также показали увеличение анодной поляризуемости электрода при модифицировании винил- и фенилтриэтоксисиланами и ее уменьшение в случае аminosилоксановых привитых олигомеров [21].

В 0,1 М растворе NaCl (pH 4) привитые винилсилоксановые олигомеры на углеродистой стали Ст3 не оказывают заметного воздействия на анодное поведение металла (равновесие (46) смещено влево). В этих же условиях аminosилоксан оказывал значительное активирующее действие на скорость анодного растворения стали (наблюдали увеличение плотности анодного тока (i_a) приблизительно в 30 раз), вследствие наличия положительно заряженных аминогрупп в матрице силоксанового слоя [21]. Увеличение pH до 11,5 приводит к значительному ингибирующему эффекту ВТЭС (уменьшение i_a в 50 раз). В этих условиях (pH 11,5) аminosилан также начинает ингибировать растворение стали. Уменьшение скорости анодного растворения металла (т.е. увеличение устойчивости пассивного состояния в Cl^- -электролите) было вызвано отрицательным заряджением поверхности, не только для ВТЭС, но и для АПС (равновесия (46) и (47) смещаются вправо при изменении pH от 4 до 11,5). Увеличение устойчивости пассивного состояния Ст3 при адсорбции ВТЭС наблюдали и в сульфатсодержащих электролитах [21].

На основании вышеприведенных экспериментальных данных был предложен ионообменный механизм влияния привитых силоксановых соединений на процесс адсорбции поверхностью металла Cl^- -ионов [21, 22]. В случае применения нефункциональных силанолов $\text{RSi}(\text{OH})_3$, имеющих силанольные группы $=\text{Si}-\text{OH}$, способные к кислотной диссоциации с образованием $=\text{Si}-\text{O}^-$, на поверхности образуется силоксан со свойствами катионообменника слабокислого типа, который препятствует сорбции Cl^- . Наличие в этом слое положительно заряженных аминогрупп (слабоосновный ионообменник) увеличивает анионообменные свойства поверхности металла и способствует адсорбции Cl^- . В последнем случае, вследствие различной селективности аминогрупп $=\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ к анионам различного типа (при наличии в электролите анионов нескольких сортов) возможно изменение сорбционной способности анионообменника по отношению к Cl^- -ионам. Так, аминосодержащие ионообменные смолы имеют большую селективность к SO_4^{2-} , чем к Cl^- [21]. Поэтому, введение в хлорид-содержащий электролит SO_4^{2-} -ионов приводило к изменению активирующего воздействия аminosилоксановых олигомеров по

отношению к депассивации алюминия Cl^- -ионом на ингибирующее. Если в смешанном электролите 0,01 М NaCl – 0,1 М Na_2SO_4 алюминий проявляет свойства неполяризуемого анода, то поверхностная модификация аминсиланом приводит к пассивации электрода. Преимущественная адсорбция SO_4^{2-} на аминных ионообменных центрах приводит к уменьшению анионообменных свойств поверхности по отношению к Cl^- , являющемуся ионом-депассиватором алюминия. Ионообменные свойства оксид-гидроксидов металлов и кремнезема, модифицированных силанами, приведены в обзоре [87].

Было рассмотрено влияние адсорбции силоксановых олигомеров на строение двойного электрического слоя [21]. Поверхности Al, Mg и Fe, имеющие гидратированные оксидные пленки, заряжены положительно в нейтральных и слабощелочных электролитах (при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{изтп}}$). В этих условиях поверхность обладает свойствами слабоосновных ионообменников и способна адсорбировать анионы электролита. При конкурирующей адсорбции на анионообменных центрах $\text{Me}-\text{OH}_2^+$ возможно замещение Cl^- -иона депассиватора анионом-ингибитором, имеющим большую селективность по отношению к указанным центрам. Поверхностное модифицирование несколькими монослоями силоксановых олигомеров, образующих устойчивые к гидролизу связи $\text{M}-\text{O}-\text{Si}$, способно изменять заряд и ионообменные свойства поверхности. Наличие отрицательно заряженных $\text{Si}-\text{O}^-$ групп изменяет знак заряда поверхности с положительного на отрицательный. Последнее приводит к уменьшению поверхностной концентрации Cl^- (уравнение (48)). Повышение положительного заряда, при наличии протонированных амино-групп, приводит к увеличению сорбционных свойств поверхности. Величина поверхностной концентрации a_{Cl^-} входит в уравнение (49) для потенциала питтингообразования $E_{\text{пит}}$ и оказывает на него влияние [21]. Предполагают, что в величину перенапряжения питтингообразования η_{Al} входит скачок потенциала на межфазной границе гидроксид – электролит, который зависит от строения двойного электрического слоя [21].

$$a_{\text{Cl}^-}^s = a_{\text{Cl}^-} \exp(-zF\phi / RT) \quad (48)$$

$$E_{\text{пит}} = E_{\text{Al} / \text{AlCl}_3}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}^s + \eta_{\text{Al}} \quad (49)$$

Наличие отрицательного скачка потенциала (вследствие перезарядки поверхности) (рисунок 6) будет уменьшать миграционный поток анионов депассиватора к поверхности металла (увеличивать перенапряжение η_{Al}) по причинам электростатического характера.

Рассмотрение влияния заряда поверхности металла на процесс питтингообразования указывает на то, что для ингибирования депассивации необходимо создание поверхностных гидролитически устойчивых фаз, несущих отрицательный заряд и обладающих катионообменными свойствами.

В [22] рассмотрена модель депассивации металла вследствие миграции анионов L^{n-} через оксидно-гидроксидную пленку (ионообменный механизм адсорбции и миграции через анионообменную мембрану к межфазной границе

Al–Al₂O₃).

Растворение металлов в пассивном состоянии при участии потенциалопределяющих H₃O⁺, OH[–] ионов описывается кинетическим уравнением (50) растворения оксида и выражением для скачка потенциала (6) на межфазной границе оксид–электролит [88]

$$i = i_0 \exp(\alpha F \Delta \phi_n / RT) \quad (50)$$

$$\Delta \phi_n = RT / 2F (pH - pH_{\text{нэт}}) \quad (51)$$

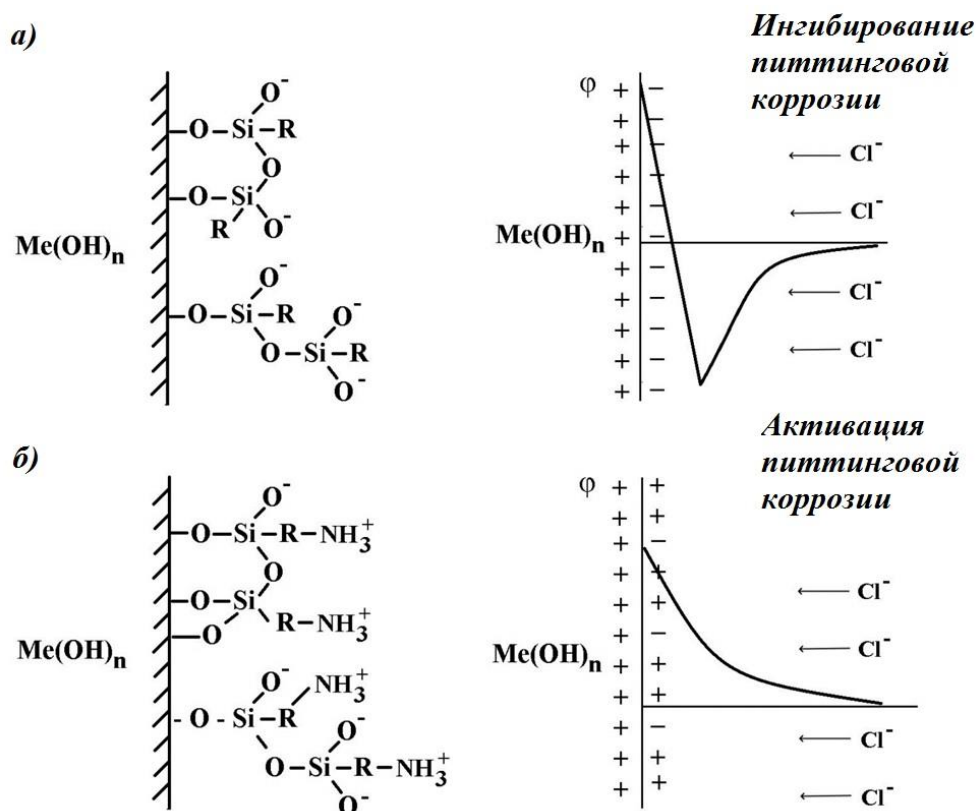


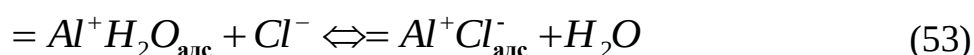
Рисунок 6. Схема строения поверхностного силоксанового слоя и распределение потенциала при модификации поверхности металла: а – ВТЭС, б – АПС.

В формировании скачка потенциала на границе оксид–электролит могут участвовать ионы, специфически взаимодействующие с поверхностью. Для одной ионной формы потенциал Доннана (реакция (52)) определяется активностью иона на поверхности и в объеме раствора [22]:

$$\phi_D = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{aq}}{a_i^s} \quad (52)$$

Как отмечалось выше, анионы по адсорбционной способности на поверхности Al₂O₃ представлены рядом их селективности [84]: OH[–] > PO₄^{3–} > C₂O₄^{2–} > F[–] > SO₃^{2–}; Fe(CN)₆^{4–}; CrO₄^{2–} > S₂O₃^{2–} > SO₄^{2–} > Fe(CN)₆^{3–} > Cr₂O₇^{2–} > NO₂[–]; NCS[–] > I[–]; Br[–] > Cl[–] > NO₃[–] > MnO₄[–] > ClO₄[–] > CH₃COO[–] > S^{2–}.

Можно видеть, что повышенную адсорбционную способность имеют анионы, образующие наиболее термодинамически устойчивые соединения с Al^{3+} (гидроксид, фосфат, оксалат, фторид) и, по-видимому, они будут потенциалопределяющими в водных электролитах для межфазной границы оксид алюминия – электролит. Анионы-активаторы питтинговой коррозии металлов (Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , ClO_4^- , CH_3COO^-) располагаются в конце ряда селективности и имеют наименьшее химическое сродство к оксидной поверхности. Полагают, что эти ионы-активаторы должны адсорбироваться электростатически (уравнение (53)) при потенциалопределяющей функции ионов OH^- , H_3O^+



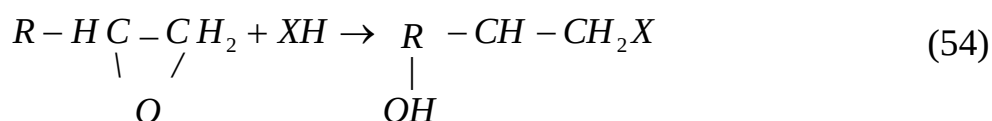
Термодинамические расчеты и экспериментальные данные [22, 72, 85] показывают, что адсорбция Cl^- , CH_3COO^- преобладает на положительно заряженных адсорбционных центрах оксида алюминия, а замещение гидроксидной группы или кислорода в матрице оксида происходит менее, чем в 2% случаев адсорбционных взаимодействий. Отсутствие специфической адсорбции было подтверждено независимостью $pH_{\text{итп}}$ оксида от концентрации Cl^- [22].

Ионы H_3O^+ и OH^- , кроме того, что являются потенциалопределяющими, оказывают влияние и на процесс питтингообразования. Известна тенденция к увеличению $E_{\text{пит}}$ с повышением pH электролита, что может быть обусловлено нейтрализацией положительно заряженных адсорбционных центров и усилением пассивности оксида. Отмечалось, что атомарный водород, вводимый в пассивную пленку железа и окисляемый до ионов гидроксония, активирует депассивацию металла, протонируя пассивирующий оксид [22]. Анионная активация может определяться миграцией Cl^- через ионообменную мембрану в электрическом поле оксида и межфазной границы оксид-электролит. Подвижность анионов различной природы зависит от их химического (электростатического) взаимодействия с фиксированными в матрице мембраны ионообменными группами ($=AlOHn^+$). Имея к ним наименьшее сродство, хлорид-ионы легче других проникают к межфазной границе $Al-Al_2O_3$. Это предположение хорошо согласуется с наибольшими в ряду анионов коэффициентами поверхностной диффузии Cl^- -ионов на Al_2O_3 [22].

Чтобы ингибировать проникновение анионов-депассиваторов через оксидную пленку и их участие в анодном растворении металла, необходимо сформировать гидролитически стабильную поверхностную фазу, которая изменила бы заряд поверхности оксида с положительного на отрицательный. Выше было [21] описано, как поверхностные силоксановые полимерные слои, несущие ионогенные группы и меняющие поверхностный заряд металла, влияют на депассивацию алюминия в хлорид-содержащих электролитах. Для количественного описания системы необходимо было сформировать и исследовать специфически адсорбированный заряженный монослой определенного состава и строения. Для этого в [22] были выбраны органосиланы

с ионогенными группами, монослойно адсорбируемые поверхностью и образующие при этом привитые ионообменники с хорошо изученными свойствами [89].

По методикам [89], синтезировали силаны, содержащие ионогенные группы. Исходным соединением являлся γ -глицидоксипропилтриэтоксисилан (ГПС), содержащий оксирановый цикл в органическом радикале, при раскрытии которого в молекулу были введены ионогенные концевые группы:



где R: $-\text{CH}_2(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

X: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $[-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3]\text{Г}$.

Так были получены сульфосодержащий силан (СУЛС), иминодиацетатный силан (ИДАС), силан, содержащий третичную аминную (ДАС) и четвертичную аммонийную группы (ТАС).

Органосиланы $R_n\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}$ образуют химические связи $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$ с поверхностными гидроксидными группами оксида металла [24, 50], что позволяет прививать к металлической поверхности упорядоченные органические слои контролируемой толщины и молекулярной структуры. Пьезокварцевым микровзвешиванием была изучена адсорбция силанов, содержащих ионогенные группы на поверхности алюминия. В интервале концентраций ГПС в воде от 9 мкМ до 5 мМ степень заполнения поверхности линейно увеличивалась от 0,4 до 3,3 $\text{мол}/\text{нм}^2$. Далее, вплоть до концентрации силана 50 мМ степень заполнения поверхности не менялась. Адсорбционное равновесие устанавливалось менее чем через 10 мин. Для последующих электрохимических и коррозионных испытаний силаны адсорбировали из 30 мМ раствора, получая заполнение поверхности (θ), близкое к монослойному (ГПС–3,3; СУЛС–5,73; ИДАС–3,183; ДАС–2,9; ТАС–3,01 $\text{мол}/\text{нм}^2$). Часовая выдержка полученных металлических поверхностей в бидистиллированной воде не вела к уменьшению массы, что указывало на необратимую сорбцию силанов. Оксидная пленка на чистой поверхности алюминия в течение первых 10 мин абсорбирует некоторое количество воды [27]. В 1 мМ растворе NaCl алюминий корродировал локально, теряя 5 $\text{мкг}/\text{ч}$ с 1 см^2 реальной поверхности. ИДАС ингибировал, а ТАС активировал коррозию.

Анализ потенциодинамических поляризационных кривых [22, 73] показал, что адсорбция ГПС, не содержащего в органическом радикале ионогенных групп, повышает анодную поляризуемость алюминия. Введение сульфо- или иминодиацетатных групп в органический радикал силана усиливает это действие, а аминная и аммониевые группы стимулируют депассивацию электрода.

С ростом pH от 3 до 10 потенциал немодифицированного алюминия повышается на 40 мВ. Привитый на поверхность ИДАС (содержащий отрицательно-заряженную иминодиацетатную группу) усиливает этот эффект –

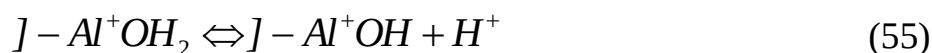
росту рН с 4 до 10,2 соответствует повышение $E_{\text{пит}}$ на 120 мВ. Силан, содержащий третичноаминную группу (ТАС) обеспечивает повышение $E_{\text{пит}}$ до 155 мВ с ростом рН с 6,1 до 10,2. Напротив, влияние кислотности электролита на ход поляризационной кривой для силанов с четвертичной аммонийной и сульфогруппами незначительно.

При значениях потенциала электрода, превышающих $E_{\text{пит}}$, с началом анионной активации алюминиевый анод теряет поляризуемость. Прививка к поверхности алюминия ГПС, ИДАС и СУЛС ведет к увеличению наклона анодных поляризационных кривых, а силаны с аммонийной или аминогруппами не оказывают влияние на поляризуемость электрода [22].

Эллипсометрически на алюминии было определено образование слоя сульфосилана толщиной $10 \text{ \AA}$ [90]. Степени заполнения поверхности молекулами силана и вид изотермы адсорбции для исходного ГПС указывали на мономолекулярность поверхностного слоя для всех описанных в [22] силанов. Относительно небольшие площади, занимаемые молекулой ($20\text{--}30 \text{ \AA}^2$) давали основание предполагать образование организованных поверхностных пленок типа Ленгмюр-Блоджетт.

Органосиланы с короткими винил- и аминопропильными радикалами при адсорбции из водного раствора формировали поверхностный силоксановый полимер толщиной до 10 нм [22, 90]. По-видимому, с увеличением длины органического радикала в молекуле устойчивость полимерной структуры уменьшается, и пространственно более выгодным становится монослойное заполнение поверхности адсорбатом. При адсорбции силаны образуют химические связи с гидроксильной поверхностью металла (Al-O-Si), а органические радикалы с концевыми функциональными группами располагаются перпендикулярно к поверхности. Возможно закрепление молекулы одной, двумя или тремя металл – силоксановыми связями, в зависимости от числа легкогидролизированных групп в молекуле силана. Образующиеся алюмосилоксановые связи устойчивы к гидролизу в воде, что обеспечивало необратимую адсорбцию силоксанового монослоя на поверхности алюминия [73].

Как обсуждалось выше, поверхностный заряд немодифицированной поверхности металла определяется равновесиями [90]



Из значений $\text{p}K_a = 7,9$ (равновесие 10) и $\text{p}K_a = 9,1$ (равновесие 11) и поверхностной плотности $\text{Al}_T = 1,25 \text{ моль/г}$ (т.е. $155 \text{ \AA}^2$ на место) [90] можно рассчитать соотношение групп, определяющих заряд ($[\text{AlO}^-]$, $[\text{AlOH}]$, $[\text{Al}^+\text{OH}_2]$) (57), (58), (59) и поверхностную плотность заряда:

$$[\text{Al}^+\text{OH}_2] = \alpha_0 \text{Al}_T \quad (57)$$

$$[\text{AlOH}] = \alpha_1 \text{Al}_T \quad (58)$$

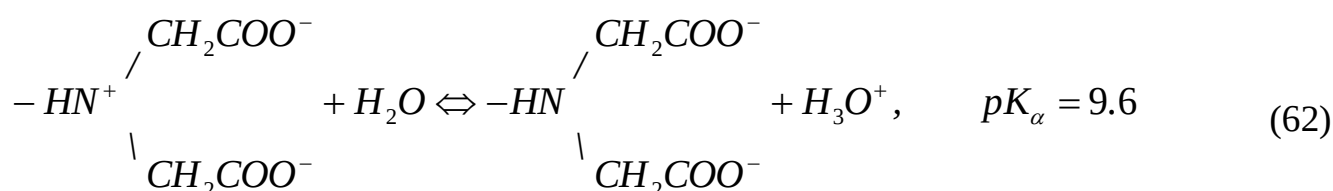
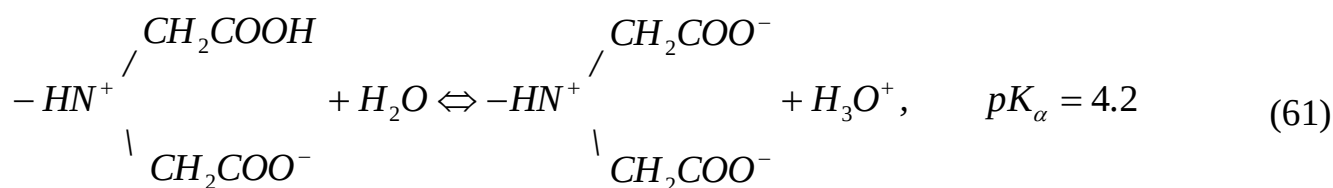
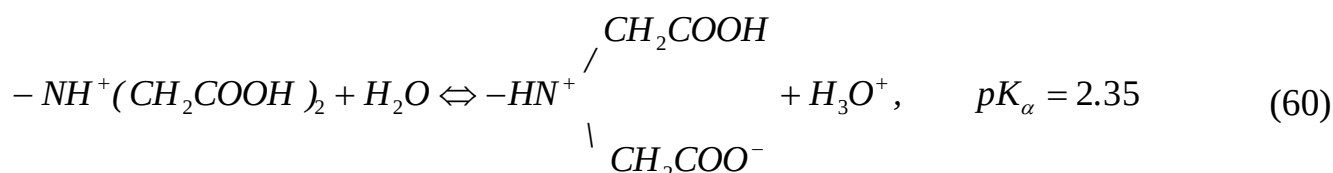
$$[AlO^-] = \alpha_2 Al_T \quad (59),$$

где

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{D}; \quad \alpha_1 = \frac{K_{a1}[H^+]^2}{D}; \quad \alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{D}; \quad D = [H^+]^2 + K_{a1}K_{a2};$$

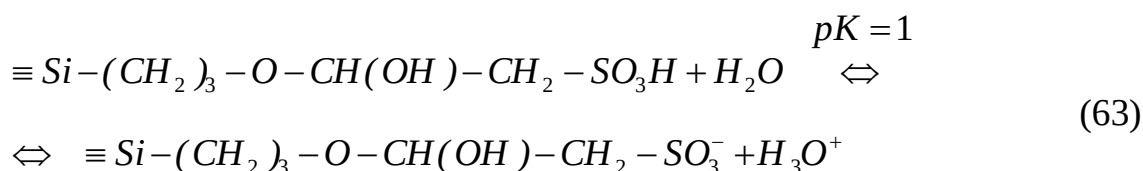
$[H^+]$ – концентрация ионов водорода в объеме раствора. Повышение pH фонового раствора с 3 до 10 приводит к перезарядке поверхности в изоэлектрической точке ($pH_{изтп} = 8,5$) и изменению плотности поверхностного заряда $q = 0,26$ Кл/м².

Изменение заряда и ионообменных характеристик оксидно-гидроксидного слоя по отношению к Cl^- может влиять на склонность металла к питтинговой коррозии. Наличие заряженного слоя с ионогенными группами будет определять величину и знак поверхностного заряда. Для привитых к силикагелю иминодиацетатных групп в водном растворе существуют следующие равновесия ((60)–(62) [22, 89]):



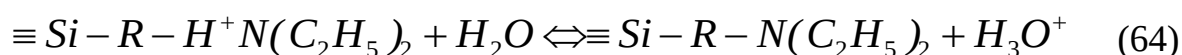
На основе pK_a и экспериментально полученной степени заполнения поверхности ($\theta = 3,183$ мол/нм²) был рассчитан поверхностный заряд, вносимый слоем иминодиацетатного модификатора, а так же его зависимость от pH электролита [22]. Наличие на поверхности монослоя иминодиацетатного силана приводило к избыточному (относительно немодифицированной поверхности алюминия) отрицательного заряда плотностью 1,0; 2,79 и 5,1 элементарных зарядов/нм² (или 0,16; 0,446 и 0,813 Кл/м²) при pH 4,0; 6,1 и 10,2 соответственно.

Адсорбция сульфосодержащего силана в количестве $2,57 \cdot 10^{-7}$ г/см² также обуславливает отрицательное зарядение поверхности:



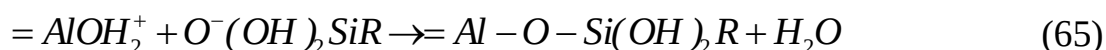
Более плотное заполнение поверхности алюминия сульфосиланом (посадочная площадка молекулы $0,2 \text{ нм}^2$, $\theta = 5,73 \text{ мол/нм}^2$) по сравнению с ИДАС, может быть обусловлено меньшими пространственными затруднениями при адсорбции. Поскольку сульфогруппа несет отрицательный заряд при $\text{pH} > 1$, изменение кислотности фонового электролита не влияет на заряд поверхности. Плотность поверхностного заряда равна $5,7$ элементарных зарядов на 1 нм^2 ($0,912 \text{ Кл/м}^2$) и близка к значениям, полученным для ИДАС при $\text{pH} 10,2$.

Положительное заряджение поверхности алюминия достигается адсорбцией амино- (ДАС) или аммонийсодержащих (ТАС) силанов. Третичная аминогруппа силана протонируется ($\text{pK}_a = 8,3$ [22]), чем и обусловлено влияние pH на величину положительного заряда поверхности (64):



Четвертичная аммонийная группа создает положительный заряд поверхности, не зависящей от величины pH . Из степеней заполнения поверхности и величины pK_a были рассчитаны плотности зарядов, создаваемые привитыми аminosиланами [22].

Влияние величины и знака поверхностного заряда на положение анодных поляризационных кривых, величины потенциалов питтингообразования и скорость коррозии алюминия в хлоридсодержащих электролитах подтверждало [22], что отрицательный заряд поверхности ингибирует, а положительное заряджение - стимулирует анионную активацию алюминия. При этом изменение pH электролита вследствие диссоциации привитых кислотных групп также определяет заряд поверхности и склонность металла к питтингообразованию. Другим следствием формирования поверхностного силанового монослоя является нейтрализация собственного положительного заряда поверхности металла и адсорбции Cl^- -ионов (65)



Этим вызвано увеличение $E_{\text{пит}}$ в результате адсорбции ГПС, не содержащего заряженных групп в органическом радикале.

Наблюдаемое изменение $\Delta E_{\text{пит}}$, в зависимости от заряда q , как отмечалось выше, можно связать с изменением структуры двойного электрического слоя на межфазной границе оксидная пленка-электролит. Критический потенциал питтингообразования может быть выражен следующим образом [90]:

$$E_n = E_{\text{Al}/\text{AlCl}_3}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}_s^-] + \eta_{\text{Al}} \quad (66)$$

$$[\text{Cl}_s^-] = [\text{Cl}^-] \exp(-F\Psi_1/RT) \quad (67)$$

где $[\text{Cl}_s^-]$, $[\text{Cl}^-]$ – поверхностная и объемная концентрация Cl^- -ионов, η_{Al} – перенапряжение питтингообразования. При подстановке (67) в (66) очевидна зависимость потенциала питтингообразования от потенциала поверхности

металла (68,69):

$$E_n = E_{Al/AlCl_3}^0 - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-] - \Psi_1 + \eta_{Al} \quad (68)$$

$$\Delta E_n = \Delta \Psi_1, \quad \text{при } [Cl^-] = const \quad (69)$$

Отрицательный скачок потенциала на межфазной границе металл–электролит будет увеличивать перенапряжение пассивирования, а положительный – уменьшать. Поскольку в основном между ионогенными группами силана и ионными формами электролита отсутствует специфическое взаимодействие, для расчета потенциала в плоскости привитых зарядов использовали в [22] модель Гуи–Чапмена, в которой Ψ_1 потенциал определяется зарядом поверхности (70):

$$\Psi_1 = \frac{2RT}{F} \arcsin \left(\frac{q}{2A(a_{Cl^-})^{1/2}} \right) \quad (70)$$

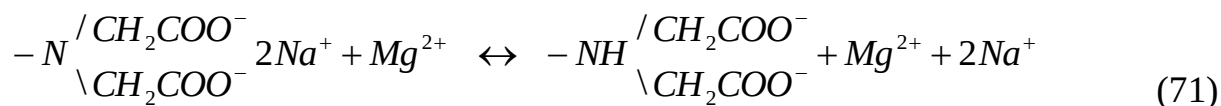
где $A = (\epsilon RT / 2\pi)^{1/2}$, ϵ – диэлектрическая постоянная, q – плотность заряда (Кл/м²).

Было рассчитано изменение Ψ_1 потенциала в зависимости от pH раствора. Согласно расчетам, с ростом pH от 3 до 10 потенциал немодифицированной поверхности оксида алюминия должен сдвигаться на 110 мВ [22]. Однако зафиксировано увеличение всего лишь на 40 мВ. Электрокинетические измерения для частиц алюминия в водных электролитах показали, что в сульфатных растворах $pH_{изтп}$ близок к 8,5, а в хлоридсодержащих растворах электрокинетический потенциал оставался положительным при значениях pH выше 10 [22]. Увеличение положительного заряда поверхности при переходе от сульфат к хлорид ионам может объясняться анионной активацией алюминия Cl^- -ионами (уже при потенциале коррозии) и подкислением приэлектродного слоя электролита вследствие гидролиза Al^{3+} , которое значительно уменьшает влияние объемной кислотности электролита на заряд электрода.

Монослой ГПС, не имеющий заряженных групп, повышает $E_{пит}$ на 80 мВ, вследствие нейтрализации (65) положительного заряда поверхности оксида алюминия. Формирование поверхностного монослоя сульфосилана или ИДАС (pH 10,2) приводит к увеличению $E_{пит}$ на 170 мВ, при расчетном повышении на 194 и 200 мВ, относительно немодифицированной поверхности. Изменение pH электролита от 4 до 10,2 вызывает кислотную диссоциацию ИДАС и повышение $E_{пит}$ на 120 мВ, при расчетных 85 мВ. Амино (pH 6,1) и аммонийные группы понижают $E_{пит}$ относительно немодифицированного алюминия, на 85 и 110 мВ соответственно. Кислотная диссоциация аминогруппы ДАС и нейтрализация положительного заряда при увеличении объемного pH от 6,1 до 10,2 вызывала повышение потенциала депассивации на 155 мВ при расчетном 190 мВ. При этом поляризационные кривые образцов, модифицированных ДАС и незаряженным ГПС, близки. Приведенные в [22] данные отражают влияние ионогенной группы в

радикале силана на проникновение Cl^- к поверхности алюминия. Изменение объемного pH влияет на заряд поверхности и на потенциал депассивации поверхностей с привитыми ионообменниками, как при положительном, так и при отрицательном заряде. Снижение потенциала питтингообразования при введении положительных групп в молекулу силана показало, что на начальной стадии сорбции, Cl^- не вытесняет молекулу силана с поверхности. Иначе и такой силан должен был бы ингибировать питтингообразование. Вероятно, анион-депассиватор взаимодействует с оксидом и металлом, проникая между привитыми молекулами силанового модификатора.

На заряд поверхности и величину Ψ_1 -потенциала должна влиять не только диссоциация слабокислотных групп в молекуле силана, но и их взаимодействие с ионными формами электролита. Специфическое взаимодействие сульфо или ИДА групп с Na^+ , а амино- или аммониевых адсорбционных центров с Cl^- незначительно и в расчете Ψ_1 потенциала его не учитывали. Однако, предварительное связывание ИДА групп в устойчивый комплекс с Mg^{2+} ($pK_{\text{нест}} = 3,3$) нейтрализует отрицательный заряд группы (71):



При этом поляризационная кривая приближается к кривой незаряженного ГПС и ингибирующее действие силана снижается. Выше было показано [21], что при положительном заряде поверхности алюминия аminosиланом, введение в электролит сульфат-ионов компенсирует положительный заряд аминогруппы, приводя к ингибированию депассивации. Последнее обусловлено большим, чем у хлорида, сродством сульфат-иона к аминогруппе. Таким образом, наиболее полное пространственное разделение зарядов между ионогенной группой привитого ионообменника и противоионом электролита будет происходить при наименьших химическом и электростатическом взаимодействии. В этом случае заряд поверхности будет сильнее всего сказываться на склонности металла к анионной активации.

Необходимо отметить, что реальное влияние Ψ_1 -потенциала на $E_{\text{пит}}$ несколько ниже расчетного. Это может быть вызвано дефектами в привитом слое силана. Кроме того, в расчетах использовали среднюю плотность поверхностного заряда, вносимую функциональными группами, вследствие чего было получено значение усредненного потенциала в условной плоскости ионогенных групп, без учета его дискретного микрораспределения. По-видимому, на участках поверхности между привитыми молекулами, куда могут проникать хлорид-ионы, потенциал ниже среднего расчетного.

Выводы

Описана электродная кинетическая модель зарождения питтингов с учетом заряда поверхности металла, адсорбции хлорид-ионов на поверхности оксида,

проникновения их через оксидную пленку с помощью кислородных вакансий и растворения нижележащей подложки с инициированием коррозионного питтинга на границе металл/оксид. Показано, что критический потенциал питтинга является функцией потенциала тонкого слоя поверхности алюминия, покрытой оксидом. Для ряда сплавов потенциал этого тонкого слоя является функцией изoeлектрической точки оксидной пленки на поверхности основного металла, которая, в свою очередь, является функцией изoeлектрической точки оксида легирующего элемента. Таким образом, критический потенциал питтингообразования бинарного поверхностного сплава связан с изoeлектрической точкой оксида легирующего элемента в бинарном сплаве. Определено, что изoeлектрическая точка оксидной пленки на поверхности Al, в которую имплантирован Ta, находится между Al_2O_3 и Ta_2O_5 . Это свидетельствовало о том, что ионная имплантация может менять изoeлектрическую точку образующейся оксидной пленки, и склонность бинарного сплава в локальному растворению. Предложена электродная кинетическая модель зарождения питтинга, которую использовали для объяснения влияния поверхностного легирования на возникновение питтинга на бинарных сплавах.

В рамках предлагаемой теории возникновения питтинговой коррозии, предложен способ изменения заряда поверхности, формированием поверхностных кремнийорганических нанослоев, несущих, как отрицательно, так и положительно заряженные группы. Показано, что для ингибирования депассивации необходимо создание поверхностных гидролитически устойчивых фаз, несущих отрицательный заряд и обладающих катионообменными свойствами. Поэтому, на поверхности алюминия синтезированы хемосорбированные монослои, аналогичные по структуре пленкам Ленгмюра-Блоджетт, и несущие либо отрицательные (сульфо- и иминодиацетатсодержащие), либо положительные (аммоний- и амино-) ионные группы и подтверждено, что отрицательно заряженный слой ингибирует депассивацию и коррозию металла, а положительный повышает склонность к ним. Была рассчитана плотность заряда и потенциал в плоскости ионогенных групп поверхностного силоксанового слоя и продемонстрировано, что обе эти величины функционально связаны с потенциалом питтингообразования и склонностью алюминия к депассивации в хлоридных средах.

Установлено, что четыре характеристики (q , Ψ_1 -потенциал, $E_{\text{пит}}$ и склонность алюминия к депассивации) зависят от природы ионообменных групп, степени их кислотной диссоциации и ионно-химического взаимодействия с ионами-активаторами. При наименьшем химическом и электростатическом взаимодействии между ионогенной группой привитого ионообменника и противоиона электролита заряды разделены сильнее всего, и зарядение поверхности максимально влияет на склонность металла к анионной активации.

Литература

1. И.А. Старостина и О.В. Стоянов, *Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах*, Издательство Казанского государственного технологического университета, Казань, 2010, 200.
2. V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, 1978, 279.
3. F.M. Fowkes, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 1987, **1**, 7–27. doi: [10.1163/156856187X00049](https://doi.org/10.1163/156856187X00049)
4. G. Wypych, *Handbook of Adhesion Promoters*, ChemTech Publishing, Toronto, 2018, 138.
5. Б.В. Дерягин и Н.А. Кротова, *Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия*, Издательство Академии наук СССР, М. – Л., 1949, 246.
6. B.V. Deryagin, N.A. Krotova and V.P. Smilga, *Adhesion of Solids*, Springer, New York-London, 1978, 457.
7. Ю.П. Ваучский и Г.Т. Даровских, *Адгезия полимеров. Учебное пособие к курсу “Химия и физика полимеров”*, Изд. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1974, 104.
8. G. Gierenz and W. Karmann. *Adhesives and Adhesive Tapes*, Willey-VCH Verlag GmbH., Weinheim – New York – Chichester, 2001, 136.
9. R.S. Mulliken, Molecular complexes and their spectra. III. The interaction of electron donors and acceptors, *J. Phys.Chem.*, 1952, **56**, 801–822.
10. K.L. Johnson, K. Kendal and A.D. Roberts, Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 1971, **324**, 301–313. doi: [10.1098/rspa.1971.0141](https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141)
11. F.M. Fowkes and M. Mostafa, Acid – base interactions in polymer adsorption, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1978, **17**, 3–7. doi: [10.1021/I360065A002](https://doi.org/10.1021/I360065A002)
12. D.G. Rance, *Industrial adhesion problem*, Orbital Press, Oxford, 1985, 198.
13. F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, *Ind. Eng. Chem.*, 1964, **56**, 40–52. doi: [10.1021/IE50660A008](https://doi.org/10.1021/IE50660A008)
14. C.J. van Oss, R.J. Good and M.K Chaudhury, Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, *Langmuir*, 1988, **4**, 884–891. doi: [10.1021/LA00082A018](https://doi.org/10.1021/LA00082A018)
15. Э. Демлов и З. Демлов, *Межфазный катализ*, Мир, М., 1987, 466.
16. M. Zoppe and T. Loni, *The representation of electrostatics for biological molecules. Computational electrostatics for biological applications. Geometric and numerical approaches to the description of electrostatic interaction between macromolecules*, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2015, 226. doi: [10.1007/978-3-319-12211-3_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-12211-3_11)
17. J. Bolger, *Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds. Adhesion aspects of polymeric coatings*, 2-nd Ed., Plenum Press, New York, 2011, 3. doi: [10.1007/978-1-4613-3658-7_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3658-7_1)
18. Г. Кеше, *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы*, Металлургия, М., 1984, 281.
19. Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting corrosion of metals*, NACE, Houston TX, 1986, 377.

-
20. P.M. Natishan, E. McCafferty and W.E. O'Grady, Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**, 321–327. doi: [10.1149/1.2095608](https://doi.org/10.1149/1.2095608)
 21. A.P. Nazarov, M.A. Petrunin and Yu.N. Mikhaillovskii, The role of ion exchange interactions in the passivation and localized corrosion of metals, *Prot. Metals*, 1992, **28**, 432–441.
 22. M.A. Petrunin, V.D. Gil'dengorn and A.P. Nazarov, Anionic aluminum activation in the presence of adsorbed ion exchangers, *Prot. Metals*, 1994, **30**, 130–136.
 23. E. McCafferty, The electrode kinetics of pit initiation on aluminum, *Corros. Sci.*, 1995, **37**, 481–492. doi: [10.1002/chin.199526012](https://doi.org/10.1002/chin.199526012)
 24. M.A. Petrunin, A.P. Nazarov and Yu.N. Mikhailovski, Formation mechanism and anticorrosive properties of thin siloxane films on metal surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 251–257. doi: [10.1149/1.1836417](https://doi.org/10.1149/1.1836417)
 25. E. McCafferty, A surface charge model of corrosion pit initiation and of protection by surface alloying, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 2863–2869. doi: <https://doi.org/10.1149/1.1392021>
 26. E. McCafferty, Effect of ion implantation on the corrosion behavior of iron, stainless steels, and aluminum – A Review, *Corros.*, 2001, **57**, 1011–1029. doi: [10.5006/1.3281675](https://doi.org/10.5006/1.3281675)
 27. E. McCafferty, Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, 1421–1438. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00231-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00231-7)
 28. P.M. Natishan and W.E. O'Grady, Chloride ion interactions with oxide-covered aluminum leading to pitting corrosion – A Review, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, 421–432. doi: [10.1149/2.1011409JES](https://doi.org/10.1149/2.1011409JES)
 29. E. McCafferty, *Surface chemistry of aqueous corrosion processes*, Springer, Cham – Heidelberg – New York – Dordrecht – London, 2015, 56. doi: [10.1007/978-3-319-15648-4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15648-4)
 30. A.H. Heuer, H. Kahn, F. Ernst, G.M. Michal, D.B. Hovis, R.J. Rayne, F.J. Martin and P.M. Natishan, Enhanced corrosion resistance of interstitially hardened stainless steel: Implications of a critical passive layer thickness for breakdown, *Acta Mater.*, 2012, **60**, 716–725. doi: [10.1016/j.actamat.2011.10.004](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.004)
 31. W.E. O'Grady, D.F. Roeper and P.M. Natishan, Structure of chlorine K-Edge XANES spectra during the breakdown of passive oxide films on aluminum, *J. Phys. Chem.*, 2011, **115**, 25298–25303. doi: [10.1021/ip2056305](https://doi.org/10.1021/ip2056305)
 32. E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer Science+Business Media, New York – Dordrecht – Heidelberg – London, 2010, 314. doi: [10.1007/978-1-4419-0455-3](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3)
 33. E. McCafferty and J. Wightman, Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. *Surf. Interface Anal.*, 1998, **26**, 549–564. doi: [10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199807\)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q)

-
34. W. Stumm, *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*, Wiley Interscience, New York, 1992, 115. [10.5860/choice.30-3839](https://doi.org/10.5860/choice.30-3839)
 35. G.N. Lewis, Acids and bases, *J. Franklin Inst.*, 1938, **226**, 313. doi: [10.1016/S0016-0032\(38\)91691-6](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(38)91691-6)
 36. K. Aramaki, Action of metallic corrosion inhibitors and the hard and soft acids and bases principles, *Zairyo-to-Kankyo*, 1996, **45**, 674–681. doi: [10.3323/jcorr.56.243](https://doi.org/10.3323/jcorr.56.243)
 37. T. Yamanaka and K. Tanabe, A representative parameter, HO_{max} , of acid-base strength on solid metal-oxygen compounds, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 1723–1727. doi: [10.1021/J100556A015](https://doi.org/10.1021/J100556A015)
 38. M. Kaltchev and W.T. Tysoe, An infrared spectroscopic investigation of thin alumina films: measurement of acid sites and surface reactivity, *Surf. Sci.*, 1999, **430**, 29–36. doi: [10.1016/S0039-6028\(99\)00376-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00376-3)
 39. H. Ma, Y. Berthier and P. Marcus, NH_3 probing of the surface acidity of passive films on chromium, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, 171–178. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00020-8)
 40. L.K. Chau and M.D. Porter, Surface isoelectric point of evaporated silver films: determination by contact angle titration, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **145**, 283–286. doi: [10.1016/0021-9797\(91\)90121-N](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90121-N)
 41. E. McCafferty and J.P. Wightman, Determination of the surface isoelectric point of oxide films on metals by contact angle titration, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **194**, 344–355. doi: [10.1006/jcis.1997.5138](https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5138)
 42. J.-F. Kuo and T.F. Yen, Some aspects in predicting the point of zero charge of a composite oxide system, *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **21**, 220–225. doi: [10.1016/0021-9797\(88\)90426-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90426-2)
 43. J.R. Galvele, Taffel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 3053–3067. doi: [10.1016/j.corsci.2005.05.043](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.043)
 44. J.H. de Boer, *The dynamical character of adsorption*, Clarendon Press, 1953, 239.
 45. A. Kolics, A.S. Besing, P. Baradlai, R. Haasch and A. Weickowski, Effect of pH on thickness and ion content of the oxide film on aluminum in NaCl media, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, 251–259. doi: [10.1149/1.1376118](https://doi.org/10.1149/1.1376118)
 46. M. Kosmulski, Standard enthalpies of ion adsorption onto oxides from aqueous solutions and mixed solvents, *Colloids Surf. A*, 1994, **28**, 237–243. doi: [10.1016/0927-7757\(93\)02658-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02658-2)
 47. E. McCafferty, Pit initiation on aluminum as a queueing process, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, 382–387. doi: [10.1149/1.3482021](https://doi.org/10.1149/1.3482021)
 48. Y. Muroya, G. Okamoto, T. Shibata and N. Sato, Corrosion of low alloy steels in neutral solution, *Corros. Eng. Digest.*, 1969, **18**, 452–458. doi: [10.3323/jcorr1954.18.10_452](https://doi.org/10.3323/jcorr1954.18.10_452)
 49. E. McCafferty, Lewis acid/Lewis base effects in corrosion and polymer adhesion at aluminum surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, 342–347. doi: [10.1149/1.1580135](https://doi.org/10.1149/1.1580135)

-
50. E. Thomas, J.X. Bottero and J.M. Cases, An experimental study of the adsorption mechanisms of aqueous organic acids on porous aluminas. 2. Electrochemical modelling of salicylate adsorption, *Colloids Surf.*, 1989, **37**, 281–294. doi: [10.1016/0166-6622\(89\)80125-8](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80125-8).
51. O.J. Murphy, J.O'M. Bockris, T.E. Pou, D.L. Cocke and G. Sparrow, SIMS Evidence Concerning Water in Passive Layers, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**, 2149–2151. [10.1149/1.2124397](https://doi.org/10.1149/1.2124397).
52. L. Tomcsanyi, K. Varga, I. Baitik, G. Horanyi and E. Maleczki, Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys – II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion, *Electrochim. Acta*, 1989, **34**, 855–859. [10.1016/0013-4686\(89\)87119-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87119-1).
53. W.M. Carroll and C.B. Breslin, Stability of passive films formed on aluminium in aqueous halide solutions, *Br. Corros. J.*, 2013, **26**, 255–259. doi: [10.1179/000705991798269035](https://doi.org/10.1179/000705991798269035)
54. A.C. Zettlemoyer and E. McCafferty, Water on oxide surfaces, *Croat. Chem. Acta*, 1973, **45**, 173–187.
55. H. Sadek, A.K. Helmy, V.M. Sabet and T.F. Tadros, Adsorption of potential-determining ions at the aluminium oxide-aqueous interface and the point of zero charge, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **27**, 257–266. doi: [10.1016/S0022-0728\(70\)80187-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(70)80187-5)
56. H. Bohni and H.H. Uhlig, Environmental factors affecting the critical pitting potential of aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, 906–910. doi: [10.1149/1.2412167](https://doi.org/10.1149/1.2412167)
57. Z.A. Foroulis, Z.A. Foroulis and M.J. Thubrikar, A contribution to the study of the critical pitting potential of oxide covered aluminum in aqueous chloride solutions, *Werkst. Korros.*, 1975, **26**, 350–355. doi: [10.1002/MACO.19750260505](https://doi.org/10.1002/MACO.19750260505)
58. J.R. Galvele and S.M. DeMicheli, Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, *Corros. Sci.*, 1970, **10**, 95–807. doi: [10.1016/S0010-938X\(70\)80003-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80003-8)
59. H. Kaesche, Untersuchungen über die gleichmassige Auflösung und den Lochfrass von Aluminiumelektroden, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 1962, **34**, 87–108. doi: [10.1524/zpch.1962.34.1_4.087](https://doi.org/10.1524/zpch.1962.34.1_4.087)
60. J.O'M Bockris and L.V. Minevski, On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **349**, 375–414. doi: [10.1016/0022-0728\(93\)80186-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80186-L).
61. C.B. Bargerion and R.B. Givens, Precursive blistering in the localized corrosion of aluminum, *Corros.*, 1980, **36**, 618–625. doi: [10.5006/0010-9312-36.11.618](https://doi.org/10.5006/0010-9312-36.11.618).
62. S.Y. Yu, W.E. O'Grady, D.E. Ramaker and P.M. Natishan, Chloride ingress into aluminum prior to pitting corrosion an investigation by XANES and XPS, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2952. doi: [10.1149/1.1393630](https://doi.org/10.1149/1.1393630)
63. P. Roy and D.W. Fuerstenau, The effect of doping on the point of zero of charge of alumina, *Surf. Sci.*, 1972, **30**, 487–490. doi: [10.1016/0039-6028\(72\)90016](https://doi.org/10.1016/0039-6028(72)90016).

-
64. S. Subrainanian, J.A Schwarz and Z. Hejase, The temperature dependence of the point of zero charge of Al_2O_3 , TiO_2 , and physical mixtures, *J. Catal.*, 1989, **117**, 512–518. doi: [10.1016/0021-9517\(89\)90360-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90360-6)
65. J.A. Schwarz, C.T. Driscoll and A.K. Bhanot, The zero point of charge of silica-alumina oxide suspensions, *Colloid Interface Sci.*, 1984, **97**, 55–61. doi: [10.1016/0021-9797\(84\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90274-1).
66. R. Viganoo, J. Taraszewska, A. Dahetti and S. Trasatti, The point of zero charge of $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ mixed oxides, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1985, **182**, 203–209. doi: [10.1016/0368-1874\(85\)85455-1](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85455-1).
67. R. Sprycha, Determination of electrical charge at Zn_2SiO_4 /solution interface, *Colloids Surf.*, 1982, **5**, 147–157. doi: [10.1016/0166-6622\(82\)80070-X](https://doi.org/10.1016/0166-6622(82)80070-X)
68. B.C. Bunker, G.C. Nelson, K.R Zavadil, J.C Barbour, F.D. Wall, J.P. Sullivan, C.F. Windisch, M.H. Engelhardt and D.R Baer, Hydration of passive oxide films on aluminum, *J. Phys. Chem.*, 2002, **106**, 4705–4713. doi: [10.1021/jp013246e](https://doi.org/10.1021/jp013246e)
69. М.А. Петрунин, В.Д. Гильденгорн, Т.А. Юрасова, Г.В. Кудрявцев и А.П. Назаров, Влияние поверхностного заряда на коррозионную устойчивость алюминия и магния в хлоридсодержащих электролитах, *Журнал физической химии*, 1992, **66**, 2493–2502.
70. D. Aldcroft, G.C. Bye and C.A. Hughes, Crystallisation processes in aluminium hydroxide gels. IV. Factors influencing the formation of the crystalline trihydroxides, *J. Appl. Chem.*, 1969, **19**, 167–172. doi: [10.1002/jctb.5010190603](https://doi.org/10.1002/jctb.5010190603)
71. F.J. Boerio and R.G. Dillingham, *Hydrothermal stability of titanium-epoxy adhesive joints*. Adhesive Joints., K.L. Mittal Ed., Plenum Press, N.Y., 1984, 541–553. doi: [10.1007/978-1-4613-2749-3_32](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2749-3_32)
72. D.W. Fuerstenau and Pradip, Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals, *Advan. Colloid Interface Sci.*, 2005, **114–115**, 9–26. doi: [10.1016/j.cis.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006).
73. R.T. Foley, Localized corrosion of aluminum alloys – A Review, *Corros.*, 1986, **42**, 277–288. doi: [10.5006/1.3584905](https://doi.org/10.5006/1.3584905)
74. T.P. Hoar, The production and breakdown of the passivity of metals, *Corros. Sci.*, 1967, **7**, 341–355. doi: [10.1016/S0010-938X\(67\)80023-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(67)80023-4)
75. J.R. Galvele, Taffel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 3053–3067. doi: [10.1016/j.corsci.2005.05.043](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.043)
76. T. Okada, The rate of passive metal dissolution in relation to the presence of transitional halide complexes in halide solutions, *Corros. Sci.*, 1986, **26**, 839–849. doi: [10.1016/0010-938X\(86\)90067-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90067-3)
77. A.A. Adams, Foley Scrape Potential Measurements on Aluminum Alloys, *Corros.*, 1975, **31**, 84–90. doi: [10.5006/0010-9312-31.3.84](https://doi.org/10.5006/0010-9312-31.3.84)
78. R.N. Nishimura and K. Kudo, Pitting Corrosion of AISI 304 and 316 austenitic stainless steels covered with anodic oxide films, *Corros.*, 1988, **44**, 29–35. doi: [10.5006/1.3582021](https://doi.org/10.5006/1.3582021)
79. C.R. Clayton and Y.C. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, **133**, 2465. doi: [10.1149/1.2108451](https://doi.org/10.1149/1.2108451)

-
80. C.R. Clayton and Y.C. Lu, On the Role of Cr in the passivity of stainless steel, *J. Electrochem. Sci.*, 1986, **133**, 2465. doi: [10.1149/1.2108451](https://doi.org/10.1149/1.2108451)
81. S. Virtanen and H. Bohni, Passivity, breakdown and repassivation of glassy FeCrP alloys, *Corrosion Sci.*, 1990, **31**, 333–342. doi: [10.1016/0010-938X\(90\)90128-R](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90128-R)
82. E. Lederer and M. Lederer, *Chromatography. A review of principles and applications*, 1953, Elsevier Pub., Amsterdam – New York, 711. doi: [10.1016/S0003-2670\(00\)87756-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)87756-9)
83. M.J. Fuller, Inorganic ion-exchange chromatography on oxides and hydrous oxides, *Chromatographic. Rev.*, 1971, **14**, 45–76. doi: [10.1016/0009-5907\(71\)80011-X](https://doi.org/10.1016/0009-5907(71)80011-X)
84. A.P. Nazarov, A.P. Lisovskii and Y.N. Mikhailovskii, Anodic dissolution of aluminum in the presence of halide ions, *Protect. Met.*, 1991, **27**, 10–15.
85. M.A. Petrunin, N.A. Gladkikh, M.A. Maleeva, L.B. Maksaeva and T.A. Yurasova, The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 882–907. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-6)
86. Г.В. Кудрявцев, С.З. Бернадюк и Г.В. Лисичкин, Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей, *Успехи химии*, 1989, **58**, 684–709. doi: [10.1070/RC1989v058n04ABEH003449](https://doi.org/10.1070/RC1989v058n04ABEH003449)
87. N. Sato, Whitney Award lecture. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes, *Corros.*, 1989, **45**, 354–368. doi: [10.5006/1.3582030](https://doi.org/10.5006/1.3582030)
88. М.А. Петрунин, В.Д. Гильденгорн, Т.А. Юрасова, Г.В. Кудрявцев, А.П. Назаров и Г.В. Лисичкин, Влияние поверхностного заряда на коррозионную устойчивость алюминия и магния в хлоридсодержащих электролитах, *Журнал физической химии*, 1992, **66**, 2493–2502.
89. С.-П. Huang and W. Stumm, Specific adsorption of cations on hydrous γ - Al_2O_3 , *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, **43**, 409–420. doi: [10.1016/0021-9797\(73\)90387-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90387-1)
90. M. Baumgärtner and H. Kaesche, Aluminum pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics, *Corros. Sci.*, 1990, **31**, 231–236. doi: [10.1016/0010-938X\(90\)90112-I](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90112-I)

The role of acid-base interactions in metal corrosion. Review

M.A. Petrunin, L.B. Maksayeva and T.A. Yurasova

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31 bldg. 4, 119071 Moscow, Russia

E-mail: tatal111@yandex.ru

Abstract

This review presents an electrode-kinetic model of the origin of aluminum pitting corrosion, taking into account the charge of the metal surface, the adsorption of chloride ions on the oxide surface, their penetration through the oxide film using oxygen vacancies and the initiation of pitting corrosion at the metal/oxide interface. It is shown that the critical potential of pitting formation is a function of the potential of a thin layer of a metal (aluminum) surface coated with an oxide, and the value of the pitting potential of binary surface alloying is related to the isoelectric point of the oxide of the alloying element in the binary alloy. An electrode-kinetic model of the occurrence of pitting is described, which is used to explain the effect of surface alloying on the occurrence of pitting in binary alloys. A method for changing the surface charge is proposed, including the formation of foreign surface organosilicon nanolayers carrying both negatively and positively charged groups. It is shown that four characteristics (charge (q), surface potential (Ψ_1), critical pitting potential (E_{pit}) and metal's tendency to depassivation) depend on the nature of ion-exchange groups, the degree of their acid dissociation and ion-chemical interaction with activator ions.

Keywords: *metal corrosion, depassivation, isoelectric point of the surface, local corrosion, critical potential of pitting formation, surface charge.*