

УДК 620.197.3

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНТАКТНОЙ И КАМЕРНОЙ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ. 2. ОКСИДИРОВАННЫЙ МАГНИЙ

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

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

Поступила в редакцию 17.01.2024 г. После доработки 25.01.2024 г.; Принята к публикации 29.01.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-2-3-95-110](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-2-3-95-110)

Аннотация

Комбинирование конверсионного покрытия с последующим нанесением ингибиторной пленки – эффективный и активно применяемый способ повышения коррозионной стойкости металлоизделий. В данной работе проведено сравнение строения и защитных свойств пленок олеиновой кислоты, формируемых на оксидированной поверхности магния Mg90 из спиртовых растворов и из горячих паров кислоты. Методом эллипсометрии показано, что оба способа приводят к формированию на поверхности тонких, (до 100 нм) слоев, повышающих защитные свойства оксидного покрытия. Максимальный защитный эффект проявила пленка, полученная путем часовой обработки в спиртовом растворе, содержащем 8 мМ кислоты. Вольтамперометрические исследования показали, что такая пленка подавляет анодное растворение. С помощью спектроскопии электрохимического импеданса был определен смешанный блокировочно-активационный механизм защитного действия.

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

1. Введение

Магний – перспективный конструкционный материал. Однако низкая коррозионная стойкость в атмосферных условиях препятствует широкому применению изделий из него [1, 2].

Существует много способов противокоррозионной защиты металлов от атмосферной коррозии. Среди них важное место занимает использование ингибиторов. Они могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с другими методами.

Выделяют два основных вида ингибиторов атмосферной коррозии – контактные и парофазные.

– контактные ингибиторы, наносятся в виде активного вещества или растворов непосредственно на защищаемую поверхность. Консервация ими часто осуществляется методом погружения (иммерсионная обработка, ИО) [3–6].

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

В качестве ЛИК используются ингибиторы с высоким давлением паров. Их применение целесообразно, когда имеется возможность герметизации защищаемого объема на весь срок консервации. Испаряясь при естественной температуре, ЛИК насыщают упаковку, в виде паров достигают металла и адсорбируются на нем, формируя защитные слои. Теоретическим и практическим аспектам их действия посвящено множество работ [7–9]. Они могут защищать как черные, так и цветные металлы. Однако приходится констатировать, что на рынке средств временной защиты металлов эффективные летучие ингибиторы коррозии магния отсутствуют.

Новым направлением парофазной защиты является использование КИН. Консервация ими (камерная обработка, КО) сводится к кратковременному действию на поверхность металла горячих паров органических соединений (малолетучих при комнатной температуре) в специальных камерах. В процессе КО на металле формируются защитные адсорбционные пленки, устойчивые после извлечения металла из камеры. Этот метод позволяет получить защитные пленки в т.ч. на магнии и его сплавах [10].

Некоторые соединения, например олеиновая кислота (ОлК), могут использоваться как в виде контактных ингибиторов, так и как КИН [11, 12]. При этом эффективность защиты зависит от технологии применения ингибитора и состояния поверхности металла.

В [13] изучено строение и защитные свойств поверхностных пленок, формируемых на воздушно окисленном магнии Mg90 из спиртовых растворов и горячих паров ОлК. Установлено, что лучшим защитным действием обладают пленки, полученные при КО. Они в десятки раз повышают коррозионную стойкость магния.

В промышленности часто используют химически оксидированный магний (ОМ). Образующиеся на нем при обработке в щелочи поверхностные пленки, сами по себе обладают защитным действием. Однако, оно не велико и разработка методов повышения антикоррозионных свойств химически ОМ – актуальная задача.

Очевидно, наличие плотной окисной пленки на поверхности металла может изменить эффективность ингибиторной защиты. Целью данной работы, являющейся продолжением [13], было исследование защитных свойств олеиновой кислоты в отношении ОМ при использовании ее как контактного и камерного ингибитора коррозии, т.е. при иммерсионной и камерной обработках.

2. Материалы и методика исследований

Использованные в работе материалы, а также методы исследования (ускоренные коррозионные испытания в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на образцах, атомно-силовая микроскопия, эллипсометрия, вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса,) аналогичны описанным в [13]. Перед ингибиторной обработкой магниевых образцов их оксидировали, погружая на 1,5 часа в 5 М раствор NaOH. ОМ промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

При расчёте параметров электрохимического импеданса использовали эквивалентную схему (Рисунок 1), широко применяемую для различных металлов и сплавов [11, 12]:

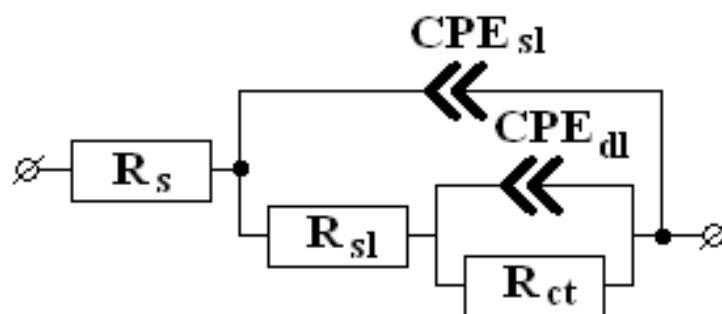


Рисунок 1. Эквивалентная схема, использованная для описания данных спектров электрохимического импеданса.

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

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

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

Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы “Dummy Circuits Solver version 2.1” [10]. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

Степень защиты стального электрода вычисляли по формуле:

$$Z = \frac{(R_{\text{инг}} - R^{\text{фон}})}{R_{\text{инг}} \times 100\%}$$

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

В работе также используются следующие обозначения, введенные в [13]: $\tau_{\text{защ}}$ – время до появления на образцах первых признаков коррозии; i – плотность тока; E – потенциал; E_0 – начальный потенциал, $E_{\text{по}}$ – потенциал питтингообразования; ΔE ($E_{\text{по}} - E_0$) – протяженность пассивной области (противопиттинговый базис); γ – коэффициент защиты.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Ускоренные коррозионные испытания в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на образцах

В ходе этих испытаний определяли, в первую очередь, оптимальные условия формирования пленок ОлК при иммерсионной и камерной обработках. Для ИО ключевые факторы – концентрация ингибитора в растворе изопропилового спирта и время обработки, а для КО – ее продолжительность и температура.

ОМ существенно превосходил по коррозионной стойкости магний без покрытия. Время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{\text{защ}}$) на нем в условиях опыта составляло 20 часов, тогда как на магнии в исходном состоянии (ИС) – всего 0,5 ч. Коррозия в обоих случаях имела вид черных точек и пятен.

3.1.1. Иммерсионная обработка

Обработка ОМ чистым изопропиловым спиртом на коррозионной стойкости металла не сказывалась.

ИО в спиртовых растворах ингибитора повышала $\tau_{\text{защ}}$ окисленного магния. Так, покрытие, сформированное в 2 мМ растворе обеспечивало защиту ОМ на протяжении 50 часов (Таблица 1). С ростом концентрации ОлК до 8 мМ защитное действие поверхностных пленок увеличивалось. Повышение концентрации кислоты до 16 и 32 мМ не вело к росту $\tau_{\text{защ}}$. Защитный слой, сформированный в 64 мМ растворе, был

даже менее эффективен по сравнению с пленкой, полученной в 2 мМ растворе. При этом на поверхности образцов, обработанных в спиртовых растворах с концентрацией 16 мМ и более, невооруженным взглядом можно было видеть капли ОлК. Возможно, снижение защиты обусловлено растворением в ней защитных пленок. Характер коррозии при этом не менялся, однако стоит отметить, что первые ее очаги возникали в местах дислокации капель кислоты.

Таблица 1. Защитное действие адсорбционных пленок, формируемых при обработке ОМ в растворах ОлК различной концентрации. Продолжительность ИО – 1 час.

Концентрация ОлК, мМ	0	2	4	8	16	32	64
$\tau_{\text{заш}}, \text{ час}$	20	50	52	96	96	92	47

Таким образом, при ИО лучшим защитным действием обладал 8 мМ раствор ОлК. Результаты исследования влияния продолжительности ИО в таком растворе на коррозионную стойкость образцов приведены в таблице 2. Оптимальное время обработки составило 60 мин. Меньшее время обработки приводило к формированию пленок с худшим защитным действием, а повышение времени до 90 и более минут не обеспечивало рост антикоррозионных свойств пленок и, поэтому, не было целесообразно.

Таблица 2. Защитное действие адсорбционных пленок, формируемых при различной продолжительности обработки ОМ в растворах ОлК. Концентрация раствора – 8 мМ.

Продолжительность ИО, мин.	0	5	15	30	60	90	120
$\tau_{\text{заш}}, \text{ час}$	0,5	50	65	82	96	96	96

Таким образом, при ИО оксидированного магния в 8 мМ растворе олеиновой кислоты лучшие антикоррозионные свойства поверхностных пленок достигались при продолжительности обработки 1 час.

Отметим, что оптимальные условия ИО оксидированного магния (концентрация ингибитора – 8 мМ, продолжительность 1 час) совпадают с оптимальными условиями обработки неоксидированных образцов [13].

3.1.2. Камерная обработка

Термообработка ОМ на воздухе в интервале температур от комнатной до 150°C ростом защитных свойств поверхностных пленок не сопровождалась. Первые коррозионные поражения на образцах в условиях опыта появлялись за 20 часов.

При КО образцов защитное действие адсорбционных пленок увеличивалось с ростом температуры от комнатной до 140°C (Таблица 3). Дальнейший нагрев камеры повышением $\tau_{\text{защ}}$ не сопровождался. Отметим, что при температуре 140°C на поверхности образцов формировалась твердая матовая пленка, которая может состоять из олеатов магния и/или продуктов полимеризации ОлК.

Таблица 3. Защитное действие адсорбционных пленок, формируемых при различной температуре КО оксидированного магния ОлК. Время обработки – 1 ч.

Температура КО, °C	25	40	60	80	100	120	140	150
$\tau_{\text{защ}}$, час	20	24	30	30	35	42	72	72

Приведенные в таблице 4, данные свидетельствуют, что максимальную эффективность защиты ОМ обеспечивают поверхностные пленки, формируемые в течении 15 минут КО. Дальнейшее возрастание времени КО не приводило к изменениям $\tau_{\text{защ}}$.

Таблица 4. Защитное действие адсорбционных пленок, формируемых при различной продолжительности КО оксидированного магния ОлК. Температура обработки 140°C.

Продолжительность КО, мин	5	15	30	60	90
$\tau_{\text{защ}}$, час	56	72	72	72	72

Таким образом, оптимальные условия КО оксидированного магния: температура 140°C и продолжительность 15 минут. Отметим, что они, как и в случае ИО, совпадают с оптимальными условиями обработки неоксидированных образцов [12].

В случае неоксидированного магния КО обеспечивала более эффективную защиту образцов [12]. Для химически оксидированного магния, напротив, ИО лучше защищала металл. Причем коррозионная стойкость ОМ, обработанного в оптимальных условиях раствором ингибитора ($\tau_{\text{защ}} = 96$ часов), была ниже, чем у неоксидированного металла после КО также в оптимальных условиях ($\tau_{\text{защ}} = 120$ часов).

Для удобства обсуждения данных атомно-силовой микроскопии, эллипсометрии, вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса введем обозначения различных условий обработки магния (Таблица 5).

Таблица 5. Обозначения условий обработки магния.

Обозначение	Условие обработки
ИС	Исходное состояние
А	Оксидированный магний (фон для ИО) ¹
Б	Оксидированный магний, обработка 1 час в 8 мМ растворе ОлК (оптимальные условия ИО)
В	Оксидированный магний, термообработка 15 мин при 140°C без ОлК (фон для КО)
Г	КО 15 мин при 140°C с ОлК (оптимальные условия для КО)

3.2. Атомно-силовая микроскопия

Данный метод позволяет исследовать топографию поверхности. На изображении поверхности магния в исходном состоянии видны следы зачистки, а также зерна высотой до 17 нм (Рисунок 2, ИС). Шероховатость поверхности составляла 7 ± 1 нм.

Химическое окисление магния приводило к существенному изменению топографии поверхности. В процессе окисления сформировались столбчатые структуры, состоящие, предположительно, из оксида/гидроксида магния (Рисунок 2А). Такие столбчатые структуры достигали величины 200 нм. А средняя шероховатость поверхности возрастала до 48 ± 13 нм.

Адсорбция ОлК при оптимальных условиях ИО приводила к кардинальному изменению поверхности: на ней формировались округлые структуры, различного размера, полностью закрывавшие рельеф подложки (Рисунок 2Б). Столбики, характерные для окисленной поверхности полностью скрыты под сформированной пленкой. Шероховатость поверхности при этом значительно уменьшалась, достигая значений 22 ± 2 нм.

Термообработка поверхности ОМ не приводила к видимому изменению топографии поверхности, что хорошо видно на рисунке 2В. Столбчатые структуры на поверхности образца практически идентичны таковым на магнии после оксидирования. Шероховатость поверхности при этом также не менялась.

КО при оптимальных условиях приводила к формированию на поверхности различных структур ОлК (Рисунок 2Г, похожих на структуры, сформированные при ИО в оптимальных условиях. Только при условиях Г их существенно меньше, они больше по размерам. Шероховатость поверхности несколько меньше, чем после ИО и

¹ Обработка ОМ чистым изопропиловым спиртом не влияла ни на коррозионно-электрохимическое поведение металла, ни на строение поверхностных пленок на нем. В этой связи условия обработки А использовались во всех описанных ниже экспериментах по ИО магния в качестве «фоновых».

составляет 16 ± 3 нм. Сформированные КО пленки были видны даже невооруженным взглядом.

АСМ исследования показали, что при различных методах формирования, в оптимальных условиях, образуются довольно толстые пленки, отличающиеся по своему строению, полностью закрывающие развитую поверхность ОМ.

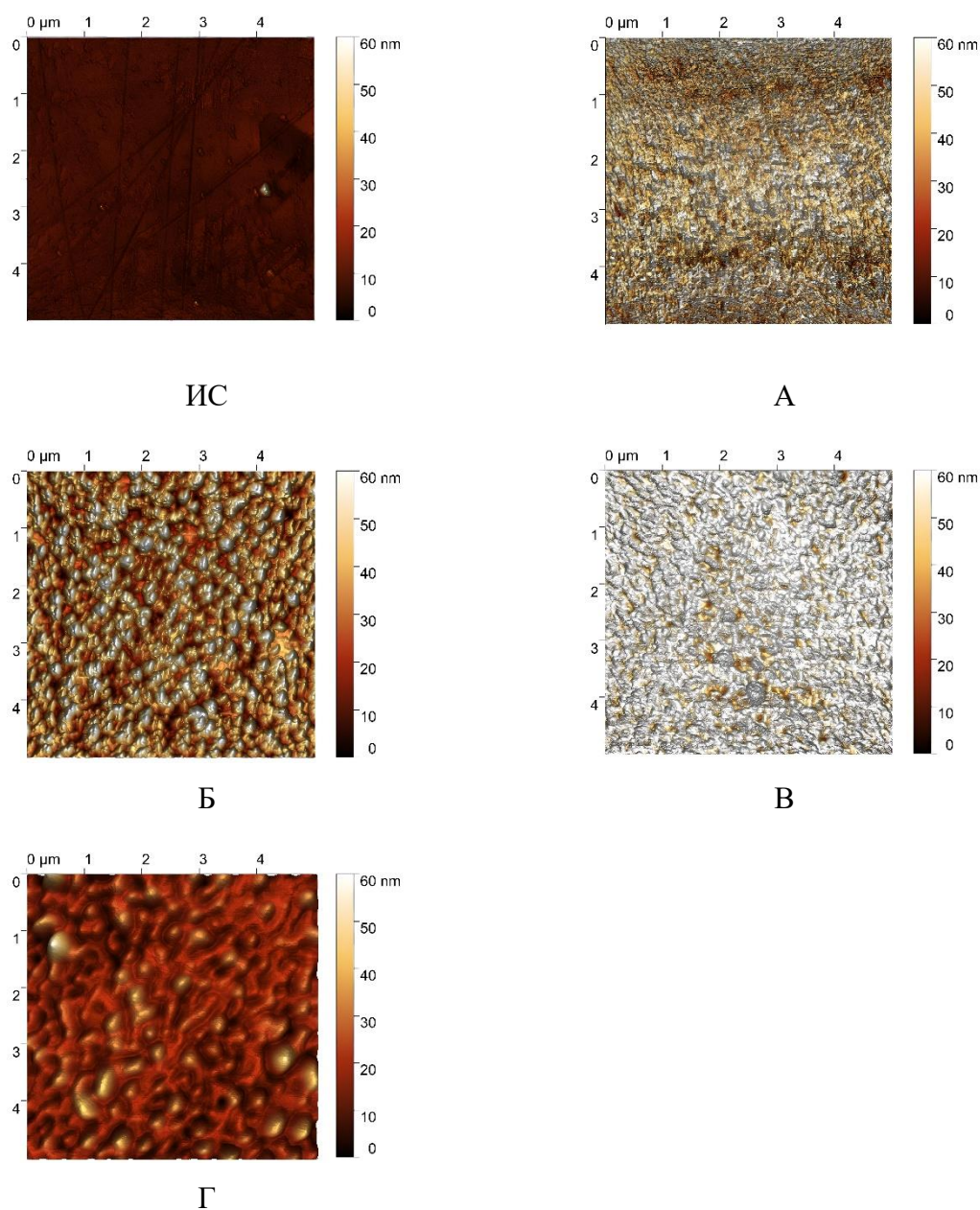


Рисунок 2. Топография поверхности магния при различных вариантах его обработки.

3.3. Эллипсометрия

Используя метод отражательной эллипсометрии, были оценены толщины поверхностных слоев, формируемых при химическом оксидировании магния

(обработка А) оптимальных условиях его ИО (Б) и КО (Г). При обработке по варианту А поверхность воздушнообразованного оксида нарастает окисная пленка толщиной около 75 нм. При ингибиторной обработке ОМ ее толщина не меняется. При обработке образцов ОлК поверхность оксида формируются пленки ингибитора толщиной 65 нм при ИО и 100 нм при КО, менее эффективной в коррозионных опытах. Этот факт указывает на то, что в рассматриваемом эксперименте толщина покрытия не является фактором, определяющим защитные свойства.

3.4. Вольтамперометрические исследования

Результаты вольтамперометрических исследований приведены на рисунке 3 и в таблице 6.

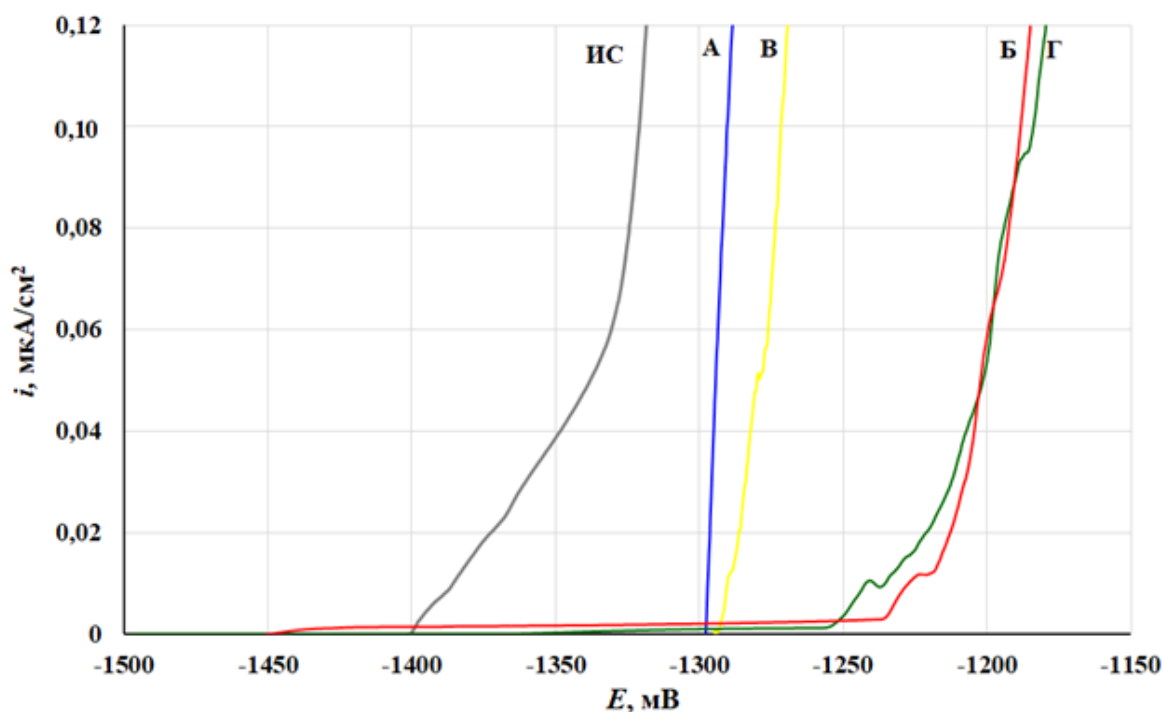


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые ОМ при различных вариантах его обработки.

После погружения магния в ИС в электролит на нем устанавливался $E_0 = -1,40$ В. При анодной поляризации электрода плотность тока растворения металла увеличивалась. Зона пассивности металла отсутствовала на поляризационных кривых, хотя их начальный участок характеризовался меньшим наклоном « $i-E$ » зависимостей, чем участок с $E > 1,33$ В. Поверхность электродов после извлечения их из электролита по окончании поляризации была матовой.

Оксидирование магния (кривая А) приводило к заметному (на 0,1 В) облагораживанию E_0 . При этом форма поляризационных зависимостей менялась. На них—исчезал участок, плавного роста i . Электрод становился, фактически,

неполяризуем, что характерно для питтингового растворения металла. Можно предположить, что питтингообразование протекает в дефектах оксидного слоя. Это подтверждается при осмотре образцов после опыта. На их поверхности были заметны черные точки.

Термообработка ОМ практически не меняла формы и локализации кривой. Зависимости А и В были близки по форме и характеристическим значениям. Их различия укладывались в разброс данных, наблюдаемый в экспериментах.

ИО и КО магния в оптимальных условиях (кривые Б и Г, соответственно) смещали значения E_0 в катодную область. При этом на поляризационных кривых присутствовали выраженные пассивные области протяженностью более 0,2 В, которые оканчивались резким ростом i , обусловленным питтингообразованием. Судя по характеристическим величинам E оба варианта ингибиторной обработки металла близки по эффективности, хотя ИО чуть превосходит КО. Это согласуется с результатами ускоренных коррозионных испытаний, описанных выше. Существенно, что защитное действие ОЛК связано с пассивацией оксидированного магния.

Таблица 6. Характеристики анодных поляризационных кривых электродов из ОМ с различными вариантами обработки поверхности.

Обработка	E_0 , В	$E_{по}$, В	ΔE , В
ИС	–1,405	–	–
А	–1,300	–1,300	–
Б	–1,450	–1,230	0,220
В	–1,295	–1,295	–
Г	–1,495	–1,255	0,240

3.5. Спектроскопия электрохимического импеданса

Данный метод позволяет получить дополнительную информацию о влиянии пленок на коррозионный процесс и определить механизм действия ингибитора. Диаграммы Найквиста электродов при различных вариантах обработки представлены на рисунке 4.

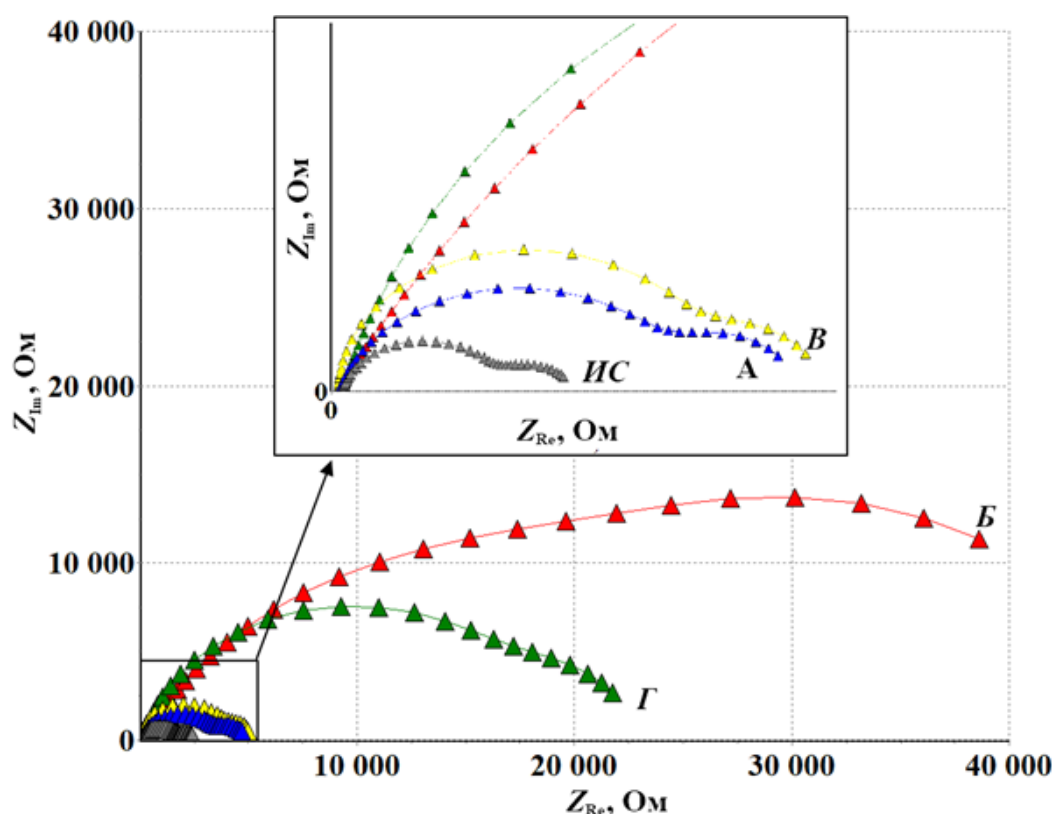


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста магниевых электродов при различных вариантах их обработки.

Диаграмма Найквиста магнивого электрода в ИС образца имела две хорошо различимые емкостные петли. В соответствии с [11, 12], первая, находящаяся в области высоких и средних частот, относится к поверхностным оксидно-гидроксидным слоям. Вторая с меньшим радиусом была локализована в области низких частот. Она характеризует процессы, протекающие в двойном слое. Согласно результатам моделирования экспериментальных данных схемой, приведенной на рисунке 1, (Таблица 7) основной вклад в сопротивление переноса заряда через границу металл-раствор обеспечивала поверхностная оксидно-гидроксидная пленка: величина R_{sl} в 2 раза превосходит R_{ct} . Величина n_{sl} указывала на однородность оксидно-гидроксидной пленки, а n_{dl} — на то, что электродные процессы в двойном слое практически не осложнены диффузией. Абсолютные величины CPE_{sl} и CPE_{dl} характеризовали начальное состояние поверхности магния и служили, наряду со значениями R_{sl} и R_{ct} , отправной точкой для оценки изменения его свойств после различных способов обработки металла.

Обработка магния по вариантам А, Б, В и Г не влияла на форму годографов, чего нельзя сказать о номиналах моделирующих их эквивалентных схем.

Химическое окисление магнивого электрода (диаграмма А) приводило более чем к двукратному росту величины R_{sl} , связанному с утолщением оксидно-

гидроксидных слоев (Таблица 7). При этом в 1,5 раза увеличивалось и значение R_{ct} , видимо, вследствие блокировки части поверхности. Величины CPE_{sl} и CPE_{dl} были близки к таковым для магния в ИС.

При химическом оксидировании поверхность магния становилась более неоднородной. Это также подтверждается снижением величины n_{sl} по сравнению с ИС магния. n_{dl} близок к 1, что говорит об отсутствии неоднородных или осложненных диффузией процессов в двойном слое.

Таблица 7. Параметры эквивалентной схемы при различных условиях обработки электродов из ОМ.

	R_r , кОм	CPE_{sl} , Ss^n	n_{sl}	R_{sl} , кОм	CPE_{dl} , Ss^n	n_{dl}	R_{ct} , кОм	Z, %	S, %
ИС	0,1	$8,72 \cdot 10^{-6}$	0,88	1,69	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,85	0,75	-	2,21
А	0,1	$1,11 \cdot 10^{-5}$	0,73	3,75	$5,32 \cdot 10^{-4}$	1	1,1	49,51	4,36
Б	0,1	$7,77 \cdot 10^{-6}$	0,82	35,21	$4,90 \cdot 10^{-5}$	1	12,71	94,91	1,90
В	0,1	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,76	3,96	$5,06 \cdot 10^{-4}$	1	1,12	52,01	3,51
Г	0,1	$4,70 \cdot 10^{-6}$	0,73	18,92	$1,61 \cdot 10^{-4}$	1	3,8	89,27	3,99

ИО магния в оптимальных условиях (вариант Б) в 9 и 12 раз соответственно увеличивала значения R_{sl} и R_{ct} относительно ОМ, не подвергавшегося воздействию ингибитора (вариант А). Относительно магния в ИС, рост R_{sl} и R_{ct} составил соответственно в 20 и 17 раз. Степень защиты металла, рассчитанная на основании этих данных, достигала 94,9%. При этом наблюдали снижение величины CPE_{sl} по сравнению с магнием, в состоянии А. Согласно величине n_{sl} , при ИО обработке электродов в оптимальных условиях (Б) снижается неоднородность поверхностной оксидно-ингибиторной пленки. Величина CPE_{dl} свидетельствует о снижении электрохимически активной поверхности металла в 11 раз по сравнению с ОМ, не подвергавшимся обработке ОлК (А).

Термическая обработка ОМ (вариант обработки В) практически не влияла на форму годографа и величины рассчитанных номиналов (сравнение данных, относящихся к вариантам обработки А и В).

КО в оптимальных условиях (Г) приводила к значительному (пятикратному) росту R_{sl} и менее выраженному (трехкратному) увеличению R_{ct} по сравнению магнием, обработанным по варианту А. Сформированные в процессе КО пленки были неоднородны, величины CPE_{sl} и CPE_{dl} менялись не слишком сильно – приблизительно в 2 и 5 раз соответственно. О неоднородности сформированных пленок свидетельствовала величина n_{sl} . Примечательно, что пленка, полученная при

оптимальных условиях КО существенно уступала по защитным свойствам пленке, сформированной при ИО, опять же в оптимальных условиях.

Результаты моделирования опытов при помощи эквивалентной схемы, как и [13], позволяют численно оценить вклад различных механизмов, обеспечивающих ингибирующий эффект ОлК, и определить частные коэффициенты торможения коррозии.

Значения $\gamma_{\text{бл}}$ и $\gamma_{\text{акт}}$ для ингибиторной обработки Б рассчитывали по формулам:

$$\gamma_{\text{бл}} = R_{\text{сл Б}} / R_{\text{сл А}}$$

и

$$\gamma_{\text{акт}} = R_{\text{кт Б}} / R_{\text{кт А}},$$

а для обработки Г:

$$\gamma_{\text{бл}} = R_{\text{сл Г}} / R_{\text{сл В}}$$

и

$$\gamma_{\text{акт}} = R_{\text{кт Г}} / R_{\text{кт В}}.$$

Полученные величины (Таблица 8) свидетельствуют о смешанном бокировочно-активационном механизме ингибиторного действия ОлК при обоих (ИО и КО) схемах обработки оксидированного магния.

Таблица 8. Коэффициенты торможения коррозии за счет активационного и блокировочного механизмов при различных вариантах обработки ОМ.

Условия обработки	$\gamma_{\text{бл}}$	$\gamma_{\text{акт}}$
Б	9,4	11,55
Г	4,78	3,39

Выводы

1. Как иммерсионная, так и камерная обработки химически оксидированного магния олеиновой кислотой ведут к повышению коррозионной стойкости металла и торможению его анодного растворения. Иммерсионная обработка чуть более эффективна по сравнению камерной.
2. Коррозионная стойкость окисленного магния, обработанного в оптимальных условиях раствором олеиновой кислоты, ниже, чем у неоксидированного металла после камерной обработки олеиновой кислотой в оптимальных условиях.
3. При обоих вариантах обработки магния ОлК формирует на поверхности защитные пленки близких толщин, имеющие, тем не менее, разную структуру. При окунании магния в раствор ОлК на нем формируются почти сливающиеся друг с другом

округлые агломераты. В случае КО поверхностные пленки состоят из более крупных структур и имеют большую толщину.

4. Защитное действие олеиновой кислоты связано с пассивацией химически оксидированного магния.
5. Как иммерсионное, так и камерное ингибирование коррозии оксидированного магния олеиновой кислотой характеризуются смешанным блокировочно – активационным механизмом.

Конфликт интересов: авторы заявляют о отсутствии конфликта интересов

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

Список литературы:

1. S. Narayanan, I.-S. Park, M.-H. Lee. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Prog. Mater. Sci.*, 2014, **60**, 1–71. doi: [10.1016/j.pmatsci.2013.08.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.08.002)
2. L. Zhao, C. Cui, Q. Wang and S. Bu, Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 7, 2228–2234. doi: [10.1016/j.corsci.2010.03.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.008)
3. P. Shi, W.F. Ng, M.H. Wong and F.T. Cheng, Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks' solution by microarc oxidation with sol–gel TiO₂ sealing, *J. Alloys Compd.*, 2009, **469**, 286–292. doi: [10.1016/j.jallcom.2008.01.102](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.102)
4. J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou, W. Liu and T. Xu, Effects of NaAlO₂ on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate–KOH electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **199**, 121–126. doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.03.020](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.020)
5. F. Zhu, J. Wang, S. Li and J. Zhang, Preparation and characterization of anodic films on AZ31B Mg alloy formed in the silicate electrolytes with ethylene glycol oligomers as additives, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 8985–8990. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.05.135](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.135)
6. A.A. Chirkunov, A.G. Rakoch, E.P. Monakhova, A.A. Gladkova, Z.V. Khabibullina, V.A. Ogorodnikova, M. Serdechnova, Yu.I. Kuznetsov and M.L. Zheludkevich, Corrosion protection of magnesium alloy by PEO-coatings containing sodium oleate, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 1170–1188. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-22)
7. K.R. Ansari, A. Singh, A.K. Alanazi and M.A. Quraishi, CHAPTER 9 – Vapor inhibitors for corrosion protection. Eds: L. Guo, C. Verma and D. Zhang, *Eco-Friendly Corrosion Inhibitors*, 2022, 127–136. doi: [10.1016/B978-0-323-91176-4.00012-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91176-4.00012-X)

-
8. Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and A.I. Marshakov, Physicochemical Aspects of Metal Corrosion Inhibition, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, **94**, 505–515. doi: [10.1134/S0036024420030152](https://doi.org/10.1134/S0036024420030152)
 9. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and M.A. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 2, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
 10. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.N. Senchikhin, Yu.B. Makarychev, V.A. Luchkina, O.V. Dement'eva, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Structuring of Surface Films Formed on Magnesium in Hot Chlorobenzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, **15**, 6625. doi: [10.3390/ma15196625](https://doi.org/10.3390/ma15196625)
 11. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and S.S. Vesely, Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 3, 568–599. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-9)
 12. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, The effect of oxide and adsorption layers formed in 5-Chlorobenzotriazole vapors on the corrosion resistance of copper, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2020, **117**, 231–241. doi: [10.1016/j.jtice.2020.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.005)
 13. A.Yu. Luchkin, V.A. Luchkina, I.A. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Structure and properties of protective oleic acid films on magnesium formed upon contact treatment and chamber treatment, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, **2**, no. 1, 23–40. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-23-40](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-23-40)

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PROTECTIVE FILMS OF OLEIC ACID FOR CONTACT AND CHAMBER PROTECTION OF METALS. 2. OXIDIZED MAGNESIUM

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

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

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

Abstract

Combining a conversion coating with subsequent application of an inhibitor film is an effective and widely used method for increasing the corrosion resistance of metal products. This work compares the structure and protective properties of oleic acid films formed on the oxidized surface of magnesium Mg90 from alcohol solutions and from hot acid vapors. Using the ellipsometry method, it was shown that both methods lead to the formation of thin (up to 100 nm) layers on the surface, increasing the protective properties of the oxide coating. The maximum protective effect was demonstrated by the film obtained by one-hour treatment in an alcohol solution containing 8 mM acid. Voltammetric studies have shown that such a film suppresses anodic dissolution. Using electrochemical impedance spectroscopy, a mixed blocking-activation mechanism of protective action was determined.

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