

УДК 669.14+541.13

## Камерные ингибиторы и спектроскопия электрохимического импеданса

А.Ю. Лучкин, В.Э. Касаткин, Н.Н. Андреев,\* О.А. Гончарова,  
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](mailto:n.andreev@mail.ru)*

### Аннотация

Разработана методология анализа свойств и механизмов действия камерных ингибиторов коррозии по спектрам электрохимического импеданса, адекватно описываемым эквивалентной схемой Мансфельда. Разработанный подход дает возможность:

- оценки коэффициента и степени защиты металла ингибитором;
- оценки степени заполнения поверхности блокирующими коррозию слоями;
- определения доминирующего механизма торможения коррозии.

Информативность подхода иллюстрируется данными по влиянию на спектры электрохимического импеданса:

- давления паров октадециламина при камерной обработке меди;
- камерной обработки стали октадециламином, бензотриазолом и их смесями с различным соотношением компонентов;
- времени выдержки цинка на воздухе после камерной обработки этилгексановой кислотой.

**Ключевые слова:** камерные ингибиторы, спектры электрохимического импеданса, камерные ингибиторы.

Поступила в редакцию 18.11.2024 г. После доработки 22.11.2024 г.; Принята к публикации 22.11.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-141-158](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-141-158)

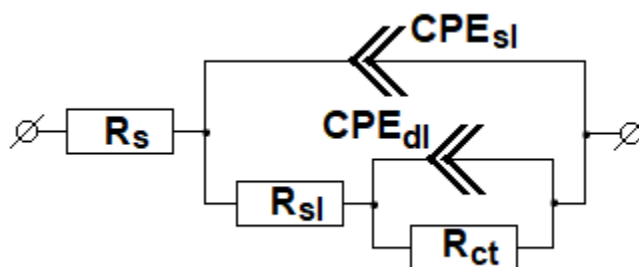
### Введение

Защита металлов и сплавов от атмосферной коррозии – важнейшая техническая задача [1–8]. Для ее решения широко используются ингибиторы [1, 9–14], в том числе парофазные. Среди них наибольшее распространение на практике получили летучие ингибиторы. Теории и практике их действия посвящено немало публикаций

[1, 10, 15–26]. Относительно новый тип парофазных ингибиторов – камерный (КИН) – пока менее изучен.

Камерная обработка (КО) – развивающийся последние годы метод парофазной защиты металлов. Она заключается в воздействии на металлоизделия паров малолетучих в обычных условиях ингибиторов в герметичной камере при повышенных температурах. Во время КО на металле из газовой фазы формируются наноразмерные адсорбционные слои КИН, способные длительное время после извлечения изделий из камеры предотвращать их атмосферную коррозию [27–31].

Как правило, в работах по изучению функциональных свойств и механизмов действия КИН используется комплекс методов – коррозионных (периодическая конденсация влаги, солевой туман, натурные испытания), электрохимических (потенциодинамическая поляризация, спектроскопия электрохимического импеданса) и физических (эллипсометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия и др.). Отметим, что спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в этих исследованиях отводится вспомогательная роль. Между тем, она даже в варианте *extra situ* – мощный исследовательский аппарат, способный дать важную информацию, а не только иллюстрировать выводы, полученные другими методами. Отметим, что во всех известных авторам опытах с различными КИН, металлами и режимами КО спектры СЭИ адекватно описывались модифицированной эквивалентной схемой Мансфельда [33–35], приведенной на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Модифицированная эквивалентная схема Мансфельда.

Здесь  $R_s$  – сопротивление объемного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки;  $R_{sl}$  – сопротивление оксидно-гидроксидного и адсорбционного поверхностных слоев;  $R_{ct}$  – сопротивление переноса заряда фарадеевской реакции, определяющей кинетику коррозионного процесса;  $CPE_{sl}$  – элемент постоянной фазы, характеризующий емкость поверхностных слоев,  $CPE_{dl}$  – элемент постоянной фазы, отражающий псевдоемкость фарадеевской реакции.

Цель настоящей работы: создание методологии анализа свойств и механизмов действия КИН по спектрам СЭИ, описываемым этой эквивалентной схемой.

Хотя статья имеет преимущественно теоретический характер, основные ее положения иллюстрируются ранее полученными фактическими материалами. Они касаются влияния на спектры СЭИ:

– давления паров ( $p$ ) октадециламина (ОДА) при КО им меди [31]. Диапазон изученных  $p_{\text{ОДА}}$  составлял от  $3,5 \cdot 10^{-10}$  до  $3,5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., температура КО –  $100^\circ\text{C}$ , ее продолжительность – 1 час, а время выдержки на воздухе ( $\tau_{\text{выд}}$ ) электродов после КО – 24 часа.

– КО низкоуглеродистой стали ОДА, бензотриазолом (БТА) и их смесями с различным соотношением компонентов [32]. Температура КО составляла  $120^\circ\text{C}$ , продолжительность – 1 час,  $\tau_{\text{выд}}$  – 24 часа.

–  $\tau_{\text{выд}}$  цинка на воздухе после КО этилгексановой кислотой (ЭГК) [29]. Температура КО –  $100^\circ\text{C}$ , продолжительность – 1 час.

Все спектры СЭИ снимали в боратном буферном растворе ( $\text{pH}=7,36$ ), содержащем  $0,001 \text{ M NaCl}$  после 24 часов выдержки.

### Теоретическая часть

Рассмотрим сначала некоторые положения, касающиеся формальной теории действия ингибиторов коррозии. Скорость коррозии металла ( $K$ ), как гетерогенного химического процесса, описывается уравнением:

$$K = b \cdot S \cdot \exp(-W_{\text{акт}} / RT), \quad (1)$$

где  $b$  – коэффициент, зависящий от концентрации коррозионных агентов в системе,  $S$  – активная поверхность металла,  $W_{\text{акт}}$  – эффективная энергия активации коррозии,  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $T$  – абсолютная температура.

Для металла в исходном состоянии ( $^{\text{ис}}$ ) запишем:

$$K^{\text{ис}} = b^{\text{ис}} \cdot S^{\text{ис}} \cdot \exp(-W_{\text{акт}}^{\text{ис}} / RT) \quad (2)$$

Пусть металл подвергается обработке – термической, ингибиторной или иной, повышающей его коррозионную стойкость. Для обработанного металла ( $^{\text{об}}$ ) запишем:

$$K^{\text{об}} = b^{\text{об}} \cdot S^{\text{об}} \cdot \exp(-W_{\text{акт}}^{\text{об}} / RT) \quad (3)$$

Очевидно, что торможение коррозии может происходить за счет:

– снижения  $b$ , т.е. концентрации коррозионных агентов в среде;  
– снижения  $S$ , т.е. блокировки, по крайней мере, части поверхности (блокировочное действие);

– увеличения  $W_{\text{акт}}$  на неблокированной поверхности (активационное действие).

Разделим (2) на (3) и получим:

$$K^{\text{ис}} / K^{\text{об}} = (b^{\text{ис}} / b^{\text{об}}) \cdot (S^{\text{ис}} / S^{\text{об}}) \cdot \left[ \exp(-W_{\text{акт}}^{\text{ис}} / RT) / \exp(-W_{\text{акт}}^{\text{об}} / RT) \right] \quad (4)$$

Отметим, что  $K^{ic}/K^{ob}$  – не что иное, как коэффициент торможения коррозии, часто обозначаемый в научной литературе буквой  $\gamma$ . При этом  $b^{ic}/b^{ob}$  – кратность снижения  $K$  за счет изменения концентрации в системе коррозивных веществ. Обозначим эту величину  $\gamma_{конц}$ .  $S^{ic}/S^{ob}$  – кратность снижения  $K$  за счет изменения площади активной поверхности металла, т.е. за счет блокировочного механизма или  $\gamma_{бл}$ . Соотношение  $\exp(-W_{акт}^{ic} / RT) / \exp(-W_{акт}^{ob} / RT)$  – кратность снижения  $K$  из-за роста энергии активации коррозии или  $\gamma_{акт}$ .

Учитывая введенные обозначения получаем:

$$\gamma = \gamma_{конц} \cdot \gamma_{бл} \cdot \gamma_{акт} \quad (5)$$

Здесь важен факт, что общий коэффициент торможения коррозии  $\gamma$  определяется произведением парциальных коэффициентов торможения  $\gamma_{конц}$ ,  $\gamma_{бл}$  и  $\gamma_{акт}$ .

Сказанное выше не претендует на новизну. Уравнения такого типа впервые были получены Л.И. Антроповым [12]. Поскольку работы этого выдающегося электрохимика и специалиста в области ингибиторной защиты не всегда доступны, мы привели упрощенный вывод уравнения (5), которое будем использовать ниже.

По определению [35] введение ингибитора в коррозивную среду или обработка им металла не влияет на содержание основных коррозивных продуктов и, следовательно, величину  $b$ . Таким образом, в случае ингибиторной защиты  $\gamma_{конц} = 1$ , а уравнение (5) упрощается к виду:

$$\gamma = \gamma_{бл} \cdot \gamma_{акт} \quad (6)$$

Рассмотрим влияние на металл КИН. В [28] предложено характеризовать парциальные коэффициенты торможения коррозии ингибитором для систем, спектры СЭИ которых описываются модифицированной схемой Мансфельда, выражениями:

$$\gamma_{бл} = R_{sl}^{ob} / R_{sl}^{ic}, \quad (7)$$

$$\gamma_{бл} = R_{ct}^{ob} / R_{ct}^{ic} \quad (8)$$

В отношении  $\gamma_{бл}$  такое приближение корректно и несет полезную информацию о механизме процесса защиты, в первую очередь о  $\Theta$  – степенях заполнения поверхности слоями, блокирующими ее. Действительно, при блокировке поверхности верно:

$$\Theta = 1 - 1 / \gamma_{бл} \quad (9)$$

Отметим, что блокировать поверхность могут адсорбционные (моно- или полимолекулярные) и/или оксидно-гидроксидные слои, формирующиеся при КО. В связи с этим отождествлять  $\Theta$  со степенью заполнения поверхности ингибитором в общем случае нельзя.

Уравнение (9) выведено для процесса ингибиторной защиты. Однако оно дает возможность расчета  $\Theta$  по  $\gamma_{\text{бл}}$  фактически для любых коррозионных систем, спектры СЭИ которых описываются схемой Мансфелда. Это уравнение позволяет вычислить степень блокировки поверхности металла при его обработке не только ингибитором, но также термической или иной, не влияющей на концентрацию основных коррозионных продуктов.

Сложнее обстоят дела с активационным механизмом торможения коррозии. Величина  $\gamma_{\text{акт}}$  учитывает изменение сопротивления переноса заряда фарадеевской реакции на всей поверхности. Таким образом, в нее уже входит изменение номиналов  $R_{\text{ct}}$  эквивалентной схемы, обусловленное блокировкой части поверхности КИН. Следовательно, сравнение величин  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}$ , вопреки выводам [28], не позволяет сделать однозначный вывод о доминировании блокировочного или активационного механизма ингибирования.

Для того, чтобы точнее оценить торможение процесса коррозии по активационному механизму, введем новую характеристику:  $\gamma_{\text{акт}}^*$  – истинный коэффициент торможения коррозии по активационному механизму, учитывающий сокращение активной поверхности при ее блокировке ингибитором. Его можно рассчитать, сравнив удельные сопротивления, относящиеся к поверхности, где протекает фарадеевский процесс:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = R_{\text{ct}}^{\text{об}*} / R_{\text{ct}}^{\text{ис}}, \quad (10)$$

здесь  $R_{\text{ct}}^{\text{об}*}$  – сопротивление переноса заряда на обработанном образце с учетом его активной поверхности  $(1-\Theta)$ , то есть:

$$R_{\text{ct}}^{\text{об}*} = (1 - \Theta) \cdot R_{\text{ct}}^{\text{об}} \quad (11)$$

Величина  $R_{\text{ct}}^{\text{ис}}$  относится к полной геометрической поверхности (нет блокировки), т.е. для нее корректировка не требуется.

Подставляя  $R_{\text{ct}}^{\text{об}*}$  в уравнение (10), получим:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = (1 - \Theta) \cdot R_{\text{ct}}^{\text{об}} / R_{\text{ct}}^{\text{ис}} = (1 - \Theta) \cdot \gamma_{\text{акт}} \quad (12)$$

Комбинируя уравнения (9) и (12), получим:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = \gamma_{\text{акт}} / \gamma_{\text{бл}} \quad (13)$$

Величина  $\gamma_{\text{акт}}^*$  характеризует торможение коррозии на неблокированной в результате обработки металла поверхности. В связи с этим сопоставление  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}^*$  позволяет сделать вывод о механизме торможения коррозии, более корректный, чем при сравнении величин  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}$ , рассчитанному по уравнению (8).

Если  $\gamma_{\text{бл}} > \gamma_{\text{акт}}^*$ , то коррозия тормозится преимущественно по блокировочному механизму, если  $\gamma_{\text{бл}} < \gamma_{\text{акт}}^*$  – по активационному. Соизмеримые величины  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}^*$  свидетельствуют о смешанном механизме защиты.

При этом расчет общего коэффициента торможения коррозии надо проводить по уточненной формуле:

$$\gamma = \gamma_{\text{бл}} \cdot \gamma_{\text{акт}}^* = \gamma_{\text{бл}} \cdot \gamma_{\text{акт}} / \gamma_{\text{бл}} = \gamma_{\text{акт}} \quad (14)$$

Очевидно, что при подстановке в (14) уравнения (8) получается:

$$\gamma = R_{\text{ct}}^{\text{об}} / R_{\text{ct}}^{\text{ис}} \quad (15)$$

Другими словами, суммарный защитный коэффициент ингибитора определяется отношением сопротивлений фарадеевского процесса обработанного и исходного образцов одинаковой площади, непосредственно рассчитанных из эквивалентной схемы Мансфельда.

Сказанное выше меняет отношение и к расчету степени защиты металла за счет его обработки, в том числе ингибиторной –  $Z$ . В [27–30]  $Z$ , следуя рекомендациям [32–34], вычисляли по формуле:

$$Z = (R_{\text{ct}}^{\text{об}} + R_{\text{sl}}^{\text{об}} - R_{\text{ct}}^{\text{ис}} - R_{\text{sl}}^{\text{ис}}) / (R_{\text{ct}}^{\text{об}} + R_{\text{sl}}^{\text{об}}) \quad (16)$$

Рассчитанные таким образом значения степеней защиты дают возможность общей оценки антикоррозионной эффективности того или иного способа ингибиторной обработки металла. Однако сравнение эффективности различных ингибиторов, режимов обработки и т.д. требует использование несколько иной величины –  $Z^*$ , которая определяется следующим образом:

$$Z^* = 1 - 1 / \gamma = 1 - 1 / \gamma_{\text{акт}} = (R_{\text{ct}}^{\text{об}} - R_{\text{ct}}^{\text{ис}}) / R_{\text{ct}}^{\text{об}} \quad (17)$$

Существенно, что описанный выше подход может быть использован для оценки взаимного влияния компонентов смесевых КИН. Основной диагностический критерий аддитивности защитного действия компонентов смесевых ингибиторов в соответствии с [28, 37] определяется зависимостью:

$$\gamma_{\Sigma} = \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \dots \cdot \gamma_n, \quad (18)$$

где индекс  $\Sigma$  относится к смеси ингибиторов 1, 2, ...  $n^1$ .

Для бинарных смесей справедливо:

$$\gamma_{\Sigma} = \gamma_1 \cdot \gamma_2 \quad (19)$$

Учитывая (14), уравнение (19) преобразуется к виду:

$$\gamma_{\text{акт},\Sigma} = \gamma_{\text{акт},1} \cdot \gamma_{\text{акт},2} \quad (20)$$

<sup>1</sup> Уравнение (18) впервые выведено В.В. Экиликом в [37]. Учитывая важное значение (18) в трактовке механизмов действия ингибиторов и труднодоступность [37] для англоязычных читателей, мы повторили его в [28].

При этом выполнение неравенств  $\gamma_{\text{акт},\Sigma} > \gamma_{\text{акт},1} \cdot \gamma_{\text{акт},2}$  и  $\gamma_{\text{акт},\Sigma} < \gamma_{\text{акт},1} \cdot \gamma_{\text{акт},2}$  свидетельствуют о синергизме и антагонизме компонентов, соответственно. Эти неравенства позволяют судить о взаимном влиянии компонентов смесевых ингибиторов на основе спектров импеданса, если они описываются эквивалентной схемой Мансфельда.

В некоторых случаях о взаимном влиянии компонентов бинарных смесей удобнее судить по величинам  $Z^*$ . Преобразуем (17) к виду:

$$\gamma_{\text{акт}} = 1 / (1 - Z^*) \quad (21)$$

Комбинируя (20) и (21), получим основанное на этой величине  $Z^*$  критериальное уравнение:

$$Z_{\Sigma}^* = Z_1^* + Z_2^* - Z_1^* \cdot Z_2^*, \quad (22)$$

аналогичное выражению, предложенному К. Арамаки и Н. Хакерманом еще в 60-х годах прошлого столетия [38].

Неравенство  $Z_{\Sigma}^* > Z_1^* + Z_2^* - Z_1^* \cdot Z_2^*$  позволяет сделать вывод о синергизме защитного действия компонентов 1 и 2, а  $Z_{\Sigma}^* < Z_1^* + Z_2^* - Z_1^* \cdot Z_2^*$  – об их антагонизме.

Анализ (19) с учетом (15) делает очевидным факт: если сопротивления для компонентов 1 и 2 бинарной смеси ( $R_{\text{ct}1}^{\text{об}}$  и  $R_{\text{ct}2}^{\text{об}}$  соответственно) измерены на образцах одинаковой поверхности по отношению к одному и тому же исходному состоянию  $R_{\text{ct}}^{\text{ис}}$ , то:

$$\gamma_{\Sigma} = \gamma_1 \cdot \gamma_2 = \left( R_{\text{ct}1}^{\text{об}} / R_{\text{ct}}^{\text{ис}} \right) \cdot \left( R_{\text{ct}2}^{\text{об}} / R_{\text{ct}}^{\text{ис}} \right) = \left( R_{\text{ct}1}^{\text{об}} \cdot R_{\text{ct}2}^{\text{об}} \right) / \left( R_{\text{ct}}^{\text{ис}} \right)^2 \quad (23)$$

Сказанное выше определяет алгоритм анализа спектров СЭИ применительно к исследованию ингибиторов коррозии. На первом этапе необходимо убедиться, что полученные спектры СЭИ адекватно описываются модифицированной схемой Мансфельда. Далее следует рассчитать параметры эквивалентной схемы, отнесенные к геометрической поверхности образца ( $R_{\text{sl}}$  и  $R_{\text{ct}}$ ) для исходного и обработанного ингибитором образцов.

Дальнейший анализ экспериментальных данных следует продолжить так:

- по формуле (7) на основании величин  $R_{\text{sl}}^{\text{об}}$  и  $R_{\text{sl}}^{\text{ис}}$  оценить парциальный коэффициент торможения коррозии за счет блокировочного механизма ( $\gamma_{\text{бл}}$ );
- определить по формуле (9) из величин  $\gamma_{\text{бл}}$  и степени блокировки исходной поверхности  $\Theta$  слоями, формирующимися при обработке металла;
- рассчитать по формуле (10) с учетом (11) на основании величин  $R_{\text{ct}}^{\text{об}}$ ,  $R_{\text{ct}}^{\text{ис}}$  и  $\Theta$  истинный коэффициент торможения коррозии по активационному механизму ( $\gamma_{\text{акт}}^*$ ), учитывающий сокращение активной поверхности при ее блокировке;
- сопоставить величины  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}^*$  и сделать вывод о механизме торможения коррозии;

– рассчитать по формуле (17) на основании значений  $\gamma_{\text{акт}}$  степени защиты металла за счет его обработки ингибитором ( $Z^*$ );

– сопоставить величины  $\gamma_{\text{акт}}$  смеси ингибиторов и произведения  $\gamma_{\text{акт}}$  составляющих ее соединений или (для бинарных смесей ингибиторов 1 и 2) сравнить величины  $Z^*$  смеси и выражения  $Z_1^* + Z_2^* - Z_1^* \cdot Z_2^*$  и сделать вывод о взаимном влиянии компонентов.

Следует отметить, что разработанный подход к анализу СЭИ целесообразно использовать не только для камерной защиты металлов. Он дает возможность:

- оценки степени защиты металла ингибитором;
- оценки степени заполнения поверхности блокирующими коррозию слоями;
- определения доминирующего механизма торможения коррозии на основании спектров СЭИ до и после введения в систему ингибитора фактически для любых коррозионных объектов. Импедансометрические изменения при этом могут проводиться как *extra situ*, так и *in situ*. Необходимым и достаточным условием его применимости является возможность адекватного описания спектров СЭИ эквивалентной схемой Мансфельда.

Возвращаясь к КИН, проиллюстрируем возможности предложенного алгоритма анализа спектров СЭИ, относящихся к КО меди ОДА.

### Анализ спектров СЭИ меди при ее камерной обработке ОДА

Опустим описание диаграмм Найквиста и Боде меди, обработанной ОДА при различных  $p$  ингибитора. Отметим лишь, что все спектры СЭИ адекватно (с точностью не менее 97%) описывались модифицированной схемой Мансфельда. Ее параметры для различных вариантов обработки электрода приведены в таблице 1.

Характеристические значения защитного действия ОДА, рассчитанные по данным таблицы 1, приведены в таблице 2.

Отметим, что величины  $\gamma_{\text{бл}}$  при термообработке меди составляет 3,39. Введение в камеру ОДА приводит к изменению  $\gamma_{\text{бл}}$ . С ростом  $p_{\text{ОДА}}$  в камере этот параметр сначала падает до 1,3, а затем возрастает до 5606.

Величины  $\Theta$  также меняются в зависимости от режима КО. Данные таблицы 2 свидетельствуют, что при  $p_{\text{ОДА}}$  ниже  $3,5 \cdot 10^{-10}$  мм рт. ст.  $\Theta$  лежит в пределах 0,70–0,75. Надо полагать, этот уровень блокировки поверхности обусловлен формированием на ней оксидно-гидроксидных слоев. С ростом  $p_{\text{ОДА}}$  величины  $\Theta$  сначала снижаются, а затем растут. Видимо, ОДА, адсорбируясь на поверхности при  $p_{\text{ОДА}}$  в диапазоне от  $3,5 \cdot 10^{-10}$  до  $3,5 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст., сам блокирующих слоев еще не формирует, но уже тормозит термическое окисление меди. Способность ОДА тормозить термическое окисление меди отмечалась нами в [39].

**Таблица 1.** Параметры эквивалентной схемы при различных вариантах обработки медного электрода.

Условия обработки	$R_s$ , к $\Omega \cdot \text{см}^2$	$CPE_{sl}$ , Ss <sup>n</sup> /см <sup>2</sup>	$n_{sl}$	$R_{sl}$ , к $\Omega \cdot \text{см}^2$	$CPE_{dl}$ , Ss <sup>n</sup> /см <sup>2</sup>	$n_{dl}$	$R_{ct}$ , к $\Omega \cdot \text{см}^2$
ИС	0,51	$7,72 \cdot 10^{-6}$	0,87	2,69	$5,78 \cdot 10^{-5}$	0,83	3,03
ТО без КИН	0,47	$3,79 \cdot 10^{-6}$	0,85	9,11	$3,49 \cdot 10^{-5}$	0,72	24,37
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст	0,43	$3,63 \cdot 10^{-6}$	0,86	11,52	$6,82 \cdot 10^{-5}$	0,58	38,27
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст	0,45	$9,06 \cdot 10^{-6}$	0,82	3,50	$14,4 \cdot 10^{-5}$	0,64	17,77
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст	0,27	$1,15 \cdot 10^{-5}$	0,68	4,89	$1,94 \cdot 10^{-7}$	1	4,52
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст	0,36	$2,23 \cdot 10^{-6}$	0,90	7,60	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,79	6,64
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст	0,46	$4,61 \cdot 10^{-6}$	0,77	20,85	$4,51 \cdot 10^{-5}$	1	28,09
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст	0,41	$4,33 \cdot 10^{-6}$	0,76	24,76	$4,11 \cdot 10^{-5}$	1	19,20
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст	0,43	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,81	92,70	$1,31 \cdot 10^{-5}$	1	69,30
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст	0,56	$2,19 \cdot 10^{-7}$	0,93	794,75	$8,77 \cdot 10^{-7}$	1	1000
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст (насыщенные пары)	0,48	$2,09 \cdot 10^{-7}$	1	1506,41	$9,37 \cdot 10^{-7}$	1	11113

**Таблица 2.** Характеристические значения защитного действия ОДА, рассчитанные по данным таблицы 1.

Условия обработки	$\gamma_{\text{бл}}$	$\gamma_{\text{акт}}$	$\gamma_{\text{акт}}^*$	$\Theta$	$Z^*$
ИС	–	–	–	–	–
ТО без КИН	3,39	8,03	2,37	0,70	0,87
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст	4,29	12,61	2,94	0,76	0,92
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст	1,30	5,85	4,50	0,23	0,82
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст	1,82	1,49	0,82	0,45	0,33
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст	2,83	2,19	0,77	0,65	0,54
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст	7,76	9,26	1,19	0,87	0,89
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст	9,21	6,33	0,69	0,89	0,84
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст	34,45	22,84	0,66	0,97	0,96
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст	295,78	359,60	1,22	0,997	0,997
$\rho_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст (насыщенные пары)	5606,29	367,02	0,07	0,999	0,997

Большие концентрации ОДА в воздухе камеры ( $p_{\text{ОДА}} > 3,5 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст.) ведут к постепенному росту  $\Theta$  за счет формирования адсорбционных слоев.  $p_{\text{ОДА}} > 3,5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. обеспечивает блокировку, фактически, всей поверхности. При этом  $\Theta$  стремится к единице.

$\gamma_{\text{акт}}^*$  при всех вариантах обработки меди не превышала 4,5. Характерно, что переход от формального расчета  $\gamma_{\text{акт}}$  к вычислению значения  $\gamma_{\text{акт}}^*$ , учитывающего активную поверхность, дает существенное различие в понимании механизма торможения коррозии. В первом случае можно было ошибочно предположить смешанный механизм ингибирования. Сопоставление же  $\gamma_{\text{бл}}$  и истинного  $\gamma_{\text{акт}}^*$  позволяет сделать вывод о выраженном блокировочном механизме торможения коррозии меди ОДА. Значения  $\gamma_{\text{бл}}$  значительно превышают  $\gamma_{\text{акт}}^*$  при  $p_{\text{ОДА}} > 3,5 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст.

Величины степеней защиты  $Z^*$  увеличиваются симбатно  $\Theta$ , достигая значения 0,997 при такой же степени блокировки поверхности.

Таким образом, анализ спектров СЭИ меди при ее обработке парами ОДА свидетельствует о чисто блокировочном механизме защиты. При  $p_{\text{ОДА}} = 3,5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. поверхность, фактически, полностью заполнена адсорбционными слоями, предотвращающими коррозию, а механизм фарадеевской реакции окисления металла на неблокированной части поверхности существенно не меняется.

Теперь используем ту же методологию при анализе спектров СЭИ, относящихся к КО стали ОДА, БТА и их смесями [32].

### **Анализ спектров СЭИ стали при ее камерной обработке ОДА, БТА и их смесями**

Как и в описанном выше случае, все приведенные в [32] спектры СЭИ адекватно (с точностью не менее 96%) описывались модифицированной схемой Мансфельда. Ее параметры для различных вариантов обработки электрода приведены в таблице 3.

Характеристические значения защитного действия ОДА, БТА и их смесей при различном соотношении компонентов, в отношении стали, рассчитанные по данным таблицы 3. приведены в таблице 4.

Величина  $\gamma_{\text{бл}}$  уже при термообработке меди без ингибитора составляет 9,79. Введение в камеру ОДА, БТА приводит к росту  $\gamma_{\text{бл}}$ . При этом  $\gamma_{\text{бл}}$  ОДА (26,79) почти в два раза превышает аналогичное значение после введения в камеру БТА (13,59). Наибольшим значением  $\gamma_{\text{бл}}$  характеризуется смесь, содержащая 75% ОДА (71,15).  $\gamma_{\text{бл}}$  для остальных смесей было соизмеримо с  $\gamma_{\text{бл}}$  ОДА.

Величины  $\Theta$  также меняются в зависимости от условий обработки стали. Отметим, что степень блокировки поверхности во всех случаях, включая термообработку металла без ингибитора, превышала 0,9. Максимальное значение  $\Theta$  характеризует смесь ОДА 75% + БТА 25% (0,99).

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

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

**Таблица 4.** Характеристические значения защитного действия КИН, рассчитанные по данным таблицы 3.

Условия обработки	$\gamma_{bl}$	$\gamma_{акт}$	$\gamma_{акт}^*$	$\Theta$	$Z^*$
ИС	–	–	–	–	–
ТО без КИН	9,79	1,31	0,13	0,90	0,23
БТА 100%	13,59	6,93	0,51	0,92	0,86
ОДА 100%	26,79	7,60	0,28	0,96	0,87
ОДА 25% + БТА 75%	22,95	10,14	0,44	0,96	0,90
ОДА 50% + БТА 50%	26,54	15,97	0,60	0,96	0,94
ОДА 75% + БТА 25%	71,15	49,66	0,70	0,99	0,98

$\gamma_{акт}^*$  как индивидуальных соединений, так и их смесей было ниже 1, т.е. все варианты обработки стали по сути дела слегка активировали фарадеевские реакции окисления металла, и только блокировка поверхности ингибитором обеспечивала защиту от коррозии. Неудивительно, что сопоставление  $\gamma_{bl}$  и  $\gamma_{акт}^*$  позволяет сделать вывод о чисто блокировочном механизме торможения коррозии меди всеми изученными в работе КИН. Отметим, что сравнение величин  $\gamma_{bl}$  и  $\gamma_{акт}$  привело авторов [31] к ошибочному выводу о смешанном блокировочно-активационном механизме действия ингибиторов.

Величина  $Z_{ОДА}^* + Z_{БТА}^* - Z_{ОДА}^* \cdot Z_{БТА}^*$ , вычисленная по данным таблицы 4, составляет 0,98. Несмотря на то, что  $Z^*$  изученных смесей выше значений  $Z^*$  компонентов, расчет свидетельствует об их антагонизме для ингибиторов ОДА 25% +

+БТА 75% ( $Z^*=0,90$ ) и ОДА 50%+БТА 50% ( $Z^*=0,94$ )<sup>2</sup>. Лишь в случае смеси ОДА 75%+БТА 25% ( $Z^*=0,98$ ) взаимное влияние компонентов мало. Вывод об отсутствии синергетического взаимодействия ОДА и БТА при камерной защите стали согласуется с данными [31], полученными в ходе длительных и трудоемких, не очень точных коррозионных испытаний.

Резюмируя сказанное в настоящем разделе, отметим, что данные СЭИ позволяют внести поправки в данные [31] и констатировать чисто блокировочный механизм торможения коррозии. Важным является также факт быстрого изучения взаимного влияния компонентов смесевых ингибиторов. Результаты СЭИ, конечно, не заменяют прямых коррозионных исследований, но, предшествуя им, могут значительно сократить объем работ.

Теперь используем ту же методологию при анализе спектров СЭИ, относящихся к КО цинка этилгексановой кислотой (ЭГК) [29].

### **Анализ спектров СЭИ цинка после ее камерной обработки ЭГК**

Все приведенные в [29] спектры СЭИ адекватно (с точностью не менее 97%) описывались модифицированной схемой Мансфельда. Ее параметры для различных вариантов обработки электрода приведены в таблице 5.

Характеристические значения защитного действия ЭГК, рассчитанные по данным таблицы 5 приведены в таблице 6.

Термообработка цинка в отсутствие ЭГК не сопровождается заметной блокировкой поверхности – значения  $\gamma_{\text{бл}}$  при ней близки 1. После КО электрода торможение коррозии за счет блокировочного эффекта усиливается. Величины  $\gamma_{\text{бл}}$  возрастают в десятки раз. При этом в течение первых суток выдержки электрода на воздухе  $\gamma_{\text{бл}}$  увеличивается до 49,7. Продление  $\tau_{\text{выд}}$  до 3 суток усилением защиты, в том числе по блокировочному механизму, не сопровождалось.

Симбатно значениям  $\gamma_{\text{бл}}$  менялись величины  $\Theta$ . Анализ эффектов своеобразной «самоорганизации» поверхностных пленок, фиксируемой авторами [29] свидетельствует о том, что нарастание защиты сопровождается увеличением степени блокировки поверхности. Если при  $\tau_{\text{выд}}=1$  час значение  $\Theta$  составляло 0,92, то при  $\tau_{\text{выд}}=5, 24$  и 72 часа степень блокировки поверхности достигала 0,97, 0,98 и 0,99, соответственно.

---

<sup>2</sup> Подчеркнем, что здесь нет противоречия. В [28] теоретически показано, что защитное действие смесевых КИН в отсутствие взаимодействий составляющих должно превышать защитное действие компонентов. В некоторых случаях это возможно и при антагонизме защитного действия.

**Таблица 5.** Параметры эквивалентной схемы при различных вариантах обработки цинкового электрода.

Условия обработки	$R_s$ , к $\Omega \cdot \text{см}^2$	$CPE_{sl}$ , $Ss^n/\text{см}^2$	$n_{sl}$	$R_{sl}$ , к $\Omega \cdot \text{см}^2$	$CPE_{dl}$ , $Ss^n/\text{см}^2$	$n_{dl}$	$R_{ct}$ , к $\Omega \cdot \text{см}^2$
ИС	0,1	$5,19 \cdot 10^{-6}$	1	0,99	$6,66 \cdot 10^{-5}$	1	0,68
ТО без КИН	0,1	$2,37 \cdot 10^{-6}$	0,92	1,13	$1,94 \cdot 10^{-5}$	0,81	0,77
ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 1$ ч	0,42	$3,51 \cdot 10^{-6}$	1	13,24	$2,19 \cdot 10^{-5}$	1	18,34
ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 5$ ч	0,42	$1,68 \cdot 10^{-6}$	1	30,37	$1,15 \cdot 10^{-5}$	1	20,99
ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 24$ ч	0,49	$1,10 \cdot 10^{-6}$	1	49,21	$6,88 \cdot 10^{-6}$	1	45,49
ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 72$ ч	0,37	$1,48 \cdot 10^{-6}$	1	48,99	$6,92 \cdot 10^{-6}$	1	45,31

**Таблица 6.** Характеристические значения защитного действия КИН, рассчитанные по данным таблицы 5.

Условия обработки	$\gamma_{\text{бл}}$	$\gamma_{\text{акт}}$	$\gamma_{\text{акт}}^*$	$\Theta$	$Z^*$
ИС	–	–	–	–	–
ТО без КИН	1,14	1,13	0,99	0,12	0,11
ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 1$ ч	13,4	27,0	2,00	0,92	0,963
ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 5$ ч	30,7	30,8	1,00	0,97	0,967
ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 24$ ч	49,7	67,5	1,36	0,98	0,985
ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 72$ ч	49,5	56,6	1,14	0,99	0,982

Выдержка цинковых электродов на воздухе после КО изменениями  $\gamma_{\text{акт}}^*$  не сопровождалось. Рассчитанные значения  $\gamma_{\text{акт}}^*$  независимо от условий обработки цинка лежали в пределах от 1 до 2.

Сопоставление величины  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}^*$  позволяет сделать вывод о чисто блокировочном, а не смешанном, как предполагалось в [29], механизме нарастания защиты в процессе выдержки электродов на воздухе после камерной обработки ЭГК. Отметим, что  $Z^*$  при такой выдержке увеличивался с 0,96 ( $\tau_{\text{выд}} = 1$  час) до 0,98 ( $\tau_{\text{выд}} = 24$  часа).

Основной вывод настоящего раздела, который дополняет выводы, сделанные ранее в [29]: химические превращения в адсорбционных слоях ЭГК при выдержке цинковых электродов на воздухе после КО, сопровождающиеся повышением коррозионной стойкости металла, связаны с ростом степени блокировки поверхности. При этом на оставшейся активной поверхности металла кинетика коррозионного процесса по сравнению с опытами без ингибитора немало изменяется.

## Заключение

Предложена методология анализа свойств и механизмов действия ингибиторов коррозии по спектрам электрохимического импеданса.

Разработанный подход дает возможность:

- оценки коэффициента и степени защиты металла ингибитором;
- оценки степени заполнения поверхности блокирующими коррозияю слоями;
- определения доминирующего механизма торможения коррозии по спектрам электрохимического импеданса до и после введения в систему ингибитора для широкого круга коррозионных объектов.

Необходимым и достаточным условием применимости предложенной методологии является адекватное описание спектров электрохимического импеданса эквивалентной схемой Мансфельда.

Возможности подхода иллюстрируются на примере данных по влиянию на спектры электрохимического импеданса:

- давления паров октадециламина при камерной обработке им меди;
- камерной обработки стали октадециламином, бензотриазолом и их смесями с различным соотношением компонентов;
- времени выдержки цинка на воздухе после камерной обработки этилгексановой кислотой.

## Список литературы:

1. А.А. Михайлов, Ю.А. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов, Изд-во Р.В. Першина, 2016, 555 с.
2. И.Л. Розенфельд, *Атмосферная коррозия металлов*, Москва, Изд-во АН СССР, 1960, 372 с.
3. Ю.Н. Михайловский, *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты*, Москва, Металлургия, 1989, 102 с.
4. В.Д. Вуй, *Атмосферная коррозия металлов в тропиках*, Москва, Наука, 1994, 240 с.
5. S.K. Chawla and J.H. Payer, *Atmospheric corrosion: A comparison of indoor vs. outdoor*, Proceedings 11th Int. Corros. Congr., 1990, 2–17.
6. C. Leygraf, I.O. Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, New Haven, CT, USA, 2016, 152 pp.
7. C. Leygraf and T. Graedel, *Atmospheric corrosion*, John Wiley & Sons, 2000, 187 pp.
8. K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion. Theories and Methods*, John Willey & Sons, 1976, 194 pp.
9. C. Leygraf, *Atmospheric corrosion*, Corros. Mech. Theory Pract., Inc. New York-Basel-Hong Kong, 1995, 421–455.
10. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*, Москва, Наука, 1985, 277 с.

11. P.D. Donovan, *Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986, 228 p.
12. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев, Техніка, 1981, 183 с.
13. J.I. Bregman, *Corrosion inhibitors*, New York, Macmillan, 1963, 320 pp.
14. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, New York, Plenum Press, 1996, 283 pp.
15. O.I. Golyanitsky, *Volatile corrosion inhibitors for ferrous metals*, Chelyabinsk, Chelyabinsk book publishing house, 1958, 75 pp. (in Russian).
16. C. Fiaud, Theory and practice of vapour phase inhibitors, *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*, London, The Institute of Materials, 1994, 1–11.
17. A. Subramanian, M. Natesan, V.S. Muralidharan, K. Balakrishnan and N. Vasudevan, An Overview: Vapor Phase Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 2000, **56**, no. 2, 144–155. doi: [10.5006/1.3280530](https://doi.org/10.5006/1.3280530)
18. Yu.I. Kuznetsov, Fundamental and Practice of Volatile Corrosion Inhibitors of Atmospheric Corrosion of Metals, *Proceedings of 6th All Polish Corrosion Conference KORROZJA '99*, 1999, p. 425.
19. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Progress in the Fundamental of Volatile Inhibitors of Atmospheric Corrosion of Metals, *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*, 2004, **3**, NACE International, Houston, P.II-1-18.
20. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile Corrosion Inhibitors: a review, *Anti-corros. Methods Mater.*, 2005, **52**, no. 2, 71–77. doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
21. A.I. Altsybeeva, V.V. Burlov, N.S. Fedorova, T.M. Kuzinova and G.F. Palatik, Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. I. Physical and chemical aspects of selection of starting reagents and synthetic routes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, **1**, no. 1, 51–64. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-1-051-064](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-051-064)
22. A.I. Altsybeeva, V.V. Burlov, N.S. Fedorova, T.M. Kuzinova and G.F. Palatik, Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. II. Prediction of the efficiency of volatile inhibitors of atmospheric corrosion of steel (with Schiff and Mannich bases as examples), *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, **1**, no. 2, 99–106. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-2-099-106](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-2-099-106)
23. 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)
24. S. Gangopadhyay and P.A. Vahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, **15**, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
25. Yu.I. Kuznetsov, The Role of Irreversible Adsorption in the Protection Action of Volatile Corrosion Inhibitors, *CORROSION'98*, NACE International, Houston, San Diego, USA, 1998, no. 242, 1–9.

- 
26. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Beltran, Technological Applications of Volatile Corrosion Inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, **36**, no. 3, 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
  27. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva, and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 2, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
  28. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2021, **14**, no. 23, 7181. doi: [10.3390/ma14237181](https://doi.org/10.3390/ma14237181)
  29. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, O.Yu. Grafov, O.S. Makarova, I.A. Kuznetsov and S.S. Vesely, Chamber Protection of Zinc with Ethylhexanoic Acid. *Materials*, 2023, **16**, no. 10, 3679. doi: [10.3390/ma16103679](https://doi.org/10.3390/ma16103679)
  30. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 657–672. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12)
  31. A.Yu. Luchkin, I.A. Kuznetsov, N.N. Andreev, O.A. Goncharova and S.S. Vesely, Surface layers formed upon chamber treatment of copper with octadecylamine, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 3, 1715–1723. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-3-21](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-3-21)
  32. A.V. Karaulova, A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova and N.N. Andreev, Features of steel protection by chamber inhibitors based on a mixture of octadecylamine and benzotriazole, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 2, 671–682. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-2)
  33. F. Mansfeld, Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies, *Corrosion*, 1981, **37**, no. 5, 301–307. doi: [10.5006/1.3621688](https://doi.org/10.5006/1.3621688)
  34. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, 187–202. doi: [10.1007/BF00262955](https://doi.org/10.1007/BF00262955)
  35. E. Barsoukov and J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons, 2018, 560 pp.
  36. ISO 8044-1989, *Corrosion of metals and alloys, Vocabulary*, <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:8044:ed-5:v1:en>
  37. V.V. Ekilik and O.V. Chikov, Diagnostic criteria of the mutual effect of inhibitors of acid corrosion of metals, *Prot. Met.*, 1991, **27**, no. 1, 59–68.
  38. K. Aramaki and N. Hackerman. Inhibition mechanism of medium-sized polymethylenimine. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, no. 5, 568–574. doi: [10.1149/1.2411965](https://doi.org/10.1149/1.2411965)

- 
39. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Mutual effect of components of protective films applied on copper and brass from octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole vapors, *Materials*, 2022, **15**, no. 4, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541)

---

## Chamber corrosion inhibitors and electrochemical impedance spectroscopy

**A.Yu. Luchkin, V.E. Kasatkin, N.N. Andreev,\* O.A. Goncharova 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](mailto:n.andreev@mail.ru)*

### **Abstract**

A methodology for analyzing the properties and mechanisms of action of chamber corrosion inhibitors using electrochemical impedance spectra, adequately described by the equivalent Mansfeld circuit, has been developed. The suggested approach makes it possible:

- to estimate the coefficient and degree of metal protection by the inhibitor;
- to estimate the degree of surface coverage with corrosion-blocking layers;
- to determine the predominant mechanism of corrosion inhibition.

The informative value of the approach was illustrated by data on the effect on the electrochemical impedance spectra:

- of octadecylamine vapor pressure used in the chamber treatment of copper;
- of chamber treatment of steel with octadecylamine, benzotriazole and their mixtures with different ratios of the components;
- of time of zinc exposure in air after chamber treatment with ethylhexanoic acid.

**Keywords:** *chamber corrosion inhibitors, electrochemical impedance spectra.*