

УДК 620.193.3

## **Лауриновая кислота, октадециламин, бензотриазол и его производные, а также смеси этих соединений как камерные ингибиторы коррозии стали**

**А.Ю. Лучкин,\* О.А. Гончарова, И.В. Цветкова, И.А. Кузнецов,  
О.С. Макарова и Н.Н. Андреев**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Ленинский проспект 31 к. 4, 119071 Москва, Российская Федерация*

*\*E-mail: [skay54@ya.ru](mailto:skay54@ya.ru)*

### **Аннотация**

Электрохимическими и коррозионными методами изучено защитное действие камерных ингибиторов коррозии стали на основе лауриновой кислоты. Установлено, что ее защитное действие может быть усилено добавками октадециламина, а также октадециламина и бензотриазола или его производных – толилтриазола и хлорбензотриазола. Механизм действия всех изученных композиций и их компонентов блокировочно – активационный, с доминированием активационного. Защитное действие изученных смесевых ингибиторов значительно превосходит защитное действие компонентов. Тем не менее, анализ взаимного влияния компонентов свидетельствует об отсутствии их синергетических взаимодействий. Эллипсометрическими методами показано, что адсорбция изученных ингибиторов тормозит или предотвращает рост оксида на стали при камерной обработке. При камерной обработке стали изученными ингибиторами на ее поверхности формируются наноразмерные адсорбционные пленки. Однозначная зависимость между их толщиной и защитным последствием камерных ингибиторов отсутствует, однако наиболее эффективные составы, характеризуются толщиной адсорбционных слоев от 10 и более нанометров.

**Ключевые слова:** атмосферная коррозия, камерные ингибиторы, лауриновая кислота, парофазная защита стали.

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.; После доработки 15.01.2023 г.; Принята к публикации 15.01.2023 г.

### **Введение**

Камерные ингибиторы коррозии (КИН) – новый перспективный класс парофазных ингибиторов, предназначенный для временной защиты металлов [1–5]. Использование КИН подразумевает обработку изделий в парах ингибиторов при

повышенной температуре, когда соединения с низким в обычных условиях давлением паров приобретают высокую летучесть. Такая обработка получила название камерной (КО). При ней пары ингибиторов адсорбируются на металле и формируют тонкие адсорбционные слои с высоким защитным последствием.

Камерная защита металлов обладает рядом существенных преимуществ относительно традиционной парофазной защиты металлов летучими ингибиторами (ЛИК). Во-первых, КИН не требуют герметизации объема, содержащего ингибитор и металлоизделия, на всё время консервации. КО проводится в герметичных камерах, однако ее продолжительность обычно не превышает часа. После этого металлические изделия извлекаются из камер. Во-вторых, камерная обработка более экономична. Фактически, ингибитор расходуется только на образование наноразмерных пленок на поверхности металлоизделий. В-третьих, КО характеризует высокая безопасность. КИН при консервации находятся только в рабочей камере и не имеют прямого контакта ни с лицами, занятыми в операциях по антикоррозионной защите, ни с окружающей средой.

В наших работах [11] показано, что камерным методом можно обеспечить эффективную защиту различных металлов и сплавов от атмосферной коррозии. При этом смесевые КИН в большинстве случаев обладают лучшими антикоррозионными свойствами, чем входящие в их состав индивидуальные соединения.

В [12] мы рассматривали возможность защиты стали и свойства КИН на основе смесей лауриновой кислоты (ЛК), уротропина (УР) и бензотриазолов–1,2,3–1Н–бензотриазола (БТА), толилтриазола (ТТА) и 5-хлор–1,2,3–1Н–бензотриазола (ХБТА). Целью данной работы была оценка защитных свойств аналогичных смесей при замене УР на октадециламин (ОДА). Отметим, что ОДА в соответствии с [2, 3, 7, 9] является перспективным КИН.

## Методика эксперимента

### 1.1 Образцы и электроды

При проведении экспериментов использовали образцы и электроды из стали Ст3, состав которой соответствует [13].

Плоские образцы, предназначенные для коррозионных опытов, имели размеры 30x50x3 мм и отверстие для крепления в испытательных ячейках и камерах. Цилиндрические электроды диаметром 10 мм имели на одном из торцов отверстие с резьбой для стержня–держателя. Электроды запрессовывали в обойму из тефлона, чтобы исключить взаимодействие боковых поверхностей с электролитом при проведении тестов. Рабочей поверхностью при этом служил нижний торец цилиндра.

Перед опытами рабочие поверхности образцов и электродов зачищали шлифовальной бумагой различной зернистости, обезжиривали ацетоном, тщательно отмывали водой и высушивали.

Образцы и электроды, подготовленные описанным выше образом, закрепляли в герметичных стеклянных сосудах ёмкостью 0,6 литра с навеской КИН (0,5 г) или без нее. Сосуды помещали в разогретый до 120°C сушильный шкаф SNOL 50/350. Время обработки металла составляло 1 час, в соответствии с источниками [3, 9, 12], такой температуры и продолжительности КО достаточно для формирования на стали защитных адсорбционных плёнок. После экспозиции в шкафу сосуды извлекали, остужали до комнатной температуры, вынимали образцы и электроды из атмосферы, содержащей пары КИН, и выдерживали их сутки при комнатных условиях.

## 1.2. Электрохимические исследования.

### 1.2.1 Вольтамперометрические тесты.

В вольтамперометрических опытах использовали потенциостат ИРС–рго (РФ) и стандартную трёхэлектродную ячейку с разделёнными электродными пространствами. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Потенциалы ( $E$ ) измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Опыты проводили в боратном буферном растворе с  $pH = 7,36$  и содержанием хлорида натрия 0,001 М. Электроды помещали в ячейку с электролитом, выдерживали 5 мин и поляризовали в анодную область от установившегося  $E$  ( $E_o$ ) со скоростью развертки 0,2 мВ/с. Защитные свойства КИН оценивали по значениям  $E$  питтингообразования ( $E_{no}$ ), а также  $E$  пробоя ( $E_{np}$ ) и противопиттингового базиса ( $\Delta E = E_{no} - E_o$ ). За  $E_{no}$  принимали  $E$ , при котором на поляризационных кривых появлялись токовые осцилляции или при их отсутствии,  $E_{np}$ .  $E_{np}$  считали  $E$ , соответствующий плотности анодного тока ( $i$ ) 5 мкА/см<sup>2</sup>.

### 1.2.2. Спектроскопия электрохимического импеданса.

Для получения спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали потенциостат ИРС–рго и анализатор частотного отклика FRA (РФ). Эксперименты проводили в ячейке, на электродах и при условиях, аналогичных использованным в поляризационных опытах. Диапазон изменения частот составлял 0,1–100000 Гц. При расчёте параметров электрохимического импеданса использовали эквивалентную схему (рисунок 1), широко применяемую для различных металлов и сплавов [2–3, 6–10].

Здесь  $R_s$ —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;  $Q_{sl}$  - элемент постоянной фазы, характеризующий ёмкость поверхностных оксидных и/или

адсорбционных слоёв;  $Q_{dl}$ —элемент постоянной фазы, отражающий ёмкость двойного электрического слоя.

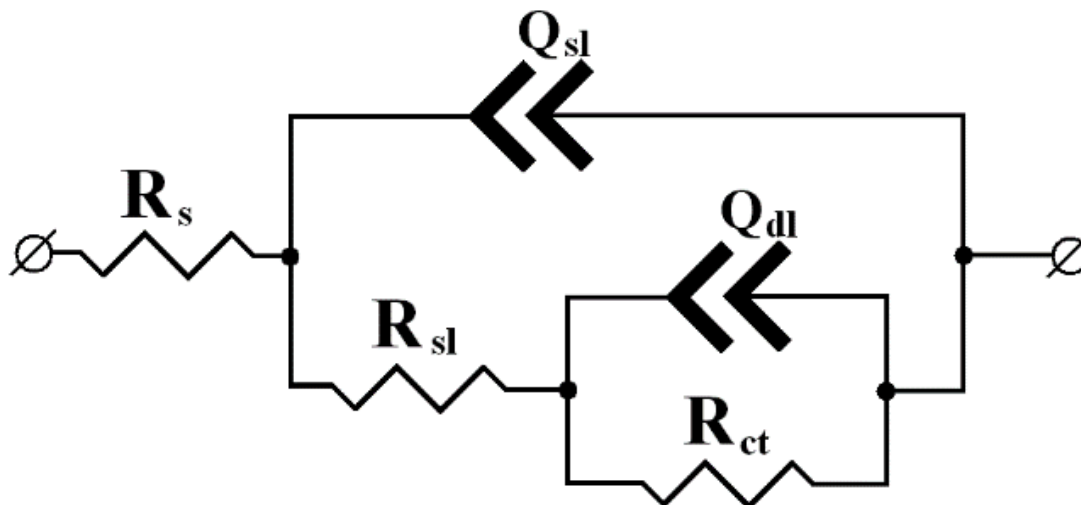


Рисунок 1. Эквивалентная схема.

Импеданс элемента постоянной фазы описывали уравнением:

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

где:  $A$ —фактор пропорциональности;  $j$ —мнимая единица;  $\omega$ —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*. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

Степень защиты стального электрода вычисляли по формуле:

$$Z = (R_{инг} - R_{фон}) / R_{инг} \cdot 100\%,$$

где:  $R_{фон}$  и  $R_{инг}$ —общее сопротивление межфазного взаимодействия металл—электролит, включающее  $R_{ct}$  и  $R_{sl}$ , после термообработки (ТО) электрода в отсутствие и в присутствии КИН, соответственно.

### 1.3 Коррозионные испытания.

Защитное последствие (ЗП) поверхностных слоев, сформированных при КО, оценивали в условиях 100%-ной относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги. Образцы крепили на специальных полимерных крючках к крышкам герметичных стеклянных ячеек таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом и стенками ячейки. Объём ячеек составлял 0,6 л. На дно каждой наливали 0,15 л горячей (50°C) воды, что вызывало обильную конденсацию влаги на образцах. После этого ячейки помещали в термостатируемый шкаф SNOL 50/350, где

поддерживали следующий температурный режим: 8 ч.—40°C, 16 ч.—20°C. Двое суток с начала испытаний образцы осматривали ежечасно, не открывая ячеек, в последующие время - раз в 6 ч. В ходе испытаний фиксировали время до появления на стали коррозионных поражений ( $\tau$ ).

#### 1.4. Эллипсометрия

Толщины ( $d$ ) пленок, формирующихся на металле при КО, определяли с помощью ручного эллипсометра Gartner с модуляцией светового пучка и усовершенствованным детектором света. В качестве источника излучения использовали твердотельный лазер LSM-S-111-10-NNP25 с диодной накачкой и длиной волны 540 нм. В ходе эксперимента измеряли эллипсометрические углы  $\Delta$  и  $\Psi$ . Их величины сравнивали со значениями, рассчитанными по программе Ellipsometry Calculation Spread Sheet [14] для различных показателей преломления и толщин поверхностных слоев. Методом подбора определяли толщины слоев, соответствующие наиболее близким значениям расчетных и экспериментальных  $\Delta$  и  $\Psi$ . При обсчете данных, полученных для стали, подвергавшейся КО, использовали приближение трехслойной модели (металл–оксидная пленка–адсорбционная пленка).

### Результаты и обсуждение

#### 2.1. Электрохимические исследования.

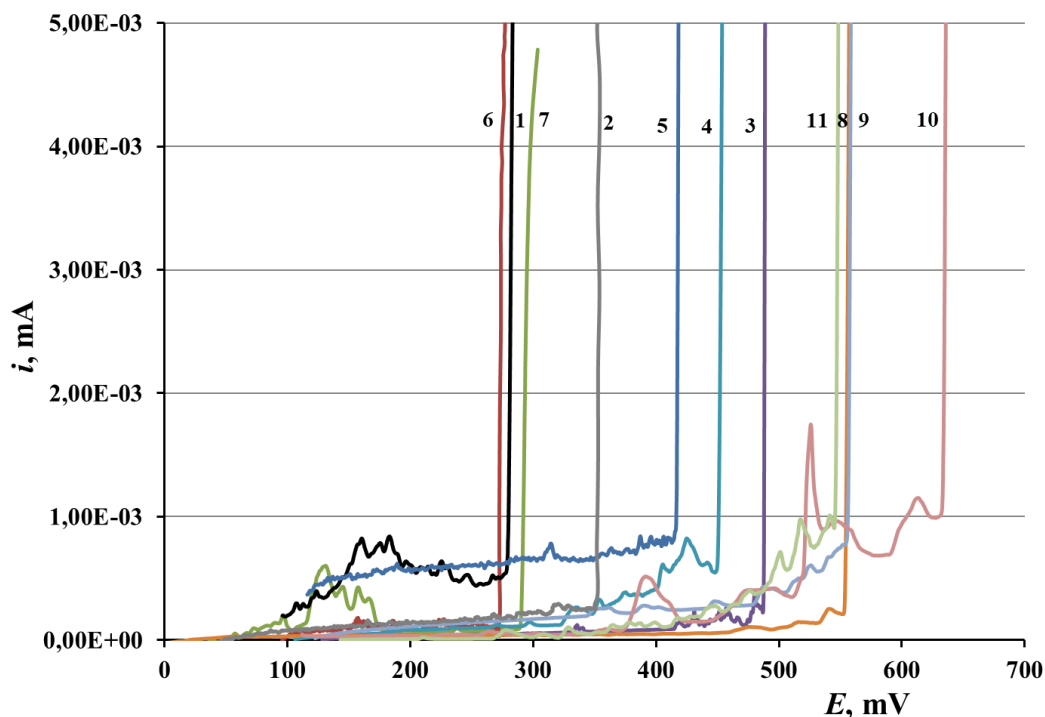
##### 2.1.1 Вольтамперометрические тесты.

Анодные поляризационные кривые образцов стали в исходном состоянии (ИС) и после обработки имеют форму, характерную для пассивного металла (рисунок 2).

Для образца, в ИС, т.е. не подвергавшегося ТО и КО, значение  $E_o$  составляло около 0,1В. Практически сразу с началом развертки потенциала в анодную область на поляризационных кривых возникали токовые осцилляции, что можно интерпретировать, как локальную депассивацию металла. Отсутствие резкого роста  $i$ , при этом, видимо, связано с репассивацией возникающих питтингов. Пробой пассивной пленки наблюдали при 0,27В.

ТО стального образца без КИН приводила к разблагораживанию  $E_o$  и  $E_{no}$  (таблица 1). Несмотря на это  $E_{np}$  смещался в анодную область. Рассчитанное значение  $\Delta E$  увеличивалось в 2 раза, что можно объяснить ростом поверхностного оксида при ТО.

Для стальных электродов, обработанных в парах ЛК, характерно облагораживание  $E_o$  на 0,03 В. Пленка, сформированная в парах ЛК, существенно тормозит анодное растворение стали. Металл остается пассивным вплоть до 0,43 В. По достижении этого  $E$  на поляризационных кривых появлялись осцилляции  $i$ .  $E_{np}$  защитной пленки лежал около 0,49 В.  $\Delta E$  при этом варианте КО стали составлял 0,31 В.



**Рисунок 2.** Анодные поляризационные кривые стального электрода в ИС -1, после ТО без КИН- 2 и КО в парах ЛК-3, ОДА-4, БТА-5, ТТА- 6, ХБТА-7, ЛК+ОДА - 8, ЛК+ОДА+БТА-9, ЛК+ОДА+ТТА-10, ЛК+ОДА+ХБТА-11.

**Таблица 1.** Характеристические значения  $E$  кривых анодной поляризации стали после различных вариантов КО.

| Обработка металла            | $E_o$ , В | $E_{no}$ , В | $E_{np}$ , В | $\Delta E$ , В |
|------------------------------|-----------|--------------|--------------|----------------|
| ИС                           | 0,10      | 0,12         | 0,27         | 0,02           |
| ТО без КИН                   | 0,05      | 0,09         | 0,35         | 0,04           |
| КО в парах ЛК                | 0,13      | 0,43         | 0,49         | 0,31           |
| КО в парах ОДА               | 0,11      | 0,33         | 0,45         | 0,32           |
| КО в парах БТА               | 0,12      | 0,13         | 0,42         | 0,01           |
| КО в парах ТТА               | 0,10      | 0,14         | 0,27         | 0,04           |
| КО в парах ХБТА              | 0,03      | 0,11         | 0,29         | 0,08           |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА      | 0,02      | 0,46         | 0,55         | 0,44           |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА+БТА  | 0,12      | 0,34         | 0,55         | 0,22           |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА+ТТА  | 0,11      | 0,37         | 0,63         | 0,26           |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА+ХБТА | 0,14      | 0,27         | 0,63         | 0,13           |

В качестве компонента, усиливающего защитное действие ЛК, рассматривали ОДА. Адсорбционная пленка, полученная в его парах, почти не влияла на значение  $E_o$ .

Оно было близко значению, фиксируемому для образца в ИС.  $E_{no}$  лежал в интервале 0,3–0,35 В. Величина противопиттингового базиса фактически совпадала со значением  $\Delta E$  для ЛК. Следует отметить, что влияние ОДА на анодное растворение стали близко влиянию на него уротропина, изученного в [12].

Исследованные бензотриазолы в меньшей по сравнению с ЛК и ОДА степени тормозили анодный процесс. Поляризационные кривые стали, обработанной в парах этих соединений, характеризовались меньшими значениями  $E_{no}$ ,  $E_{np}$  и  $\Delta E$ . Исключением являлся сам БТА,  $E_{np}$  которого (0,42 В) был близок величинами  $E_{np}$ , измеренными для ЛК и ОДА.

Пленка, сформированная на поверхности стального электрода в парах смеси ЛК и ОДА, существенно превосходила по защитному последствию индивидуальные соединения, обеспечивая  $\Delta E$  в 1,4 раза больше, чем отдельные компоненты. При этом смесь оказывала на характеристические величины поляризационных кривых влияние очень близкое влиянию на них смеси ЛК и УР [12].

Добавки БТА и его производных к бинарной смеси ЛК и ОДА слегка разблагораживали  $E_{no}$  и снижали противопиттинговый базис. БТА, фактически, не влиял на  $E_{np}$ . ТТА и ХБТА несколько смещали в  $E_{np}$  анодную сторону.

Таким образом, независимо от выбора критерия ( $E_{no}$ ,  $E_{np}$  или  $\Delta E$ ) смесь ЛК и ОДА не имеет относительно смеси ЛК и УР разительных преимуществ, однако превосходит по защитным свойствам ЛК и ОДА взятые по отдельности. Введение в композицию БТА и его производных существенного улучшения эффективности бинарного КИН ЛК + ОДА не вызывали.

Дополнительную информацию о защитном действии пленок КИН и его механизме можно получить, используя спектроскопию электрохимического импеданса.

### 2.1.2 Спектроскопия электрохимического импеданса.

Диаграммы Боде и Найквиста стального электрода в ИС приведены на рисунке 3. В соответствии с используемой эквивалентной схемой годограф можно разделить на 3 участка. Область частот 100000–1000 Гц характеризует электролит ( $R_s$ ); 1000–10 Гц – поверхностную пленку, представляющую собой воздушнообразованный оксид ( $R_{sl}$ ); область низких частот (5–0,1 Гц) – процессы, связанные с двойным электрическим слоем ( $R_{ct}$ ).

Согласно рассчитанным значениям (таблица 2) экспоненциальный множитель для  $Q_{sl}$  составляет 0,75. Это свидетельствует о неоднородности поверхностного оксидного слоя. Величина  $n_{dl}$  равна 1, что позволяет интерпретировать элемент постоянной фазы двойного слоя, как чистую емкость. Диффузионные процессы при этом отсутствуют. Основной вклад в общую коррозионную стойкость вносит  $R_{sl}$  – его значение почти в 2 раза превосходит величину  $R_{ct}$ .

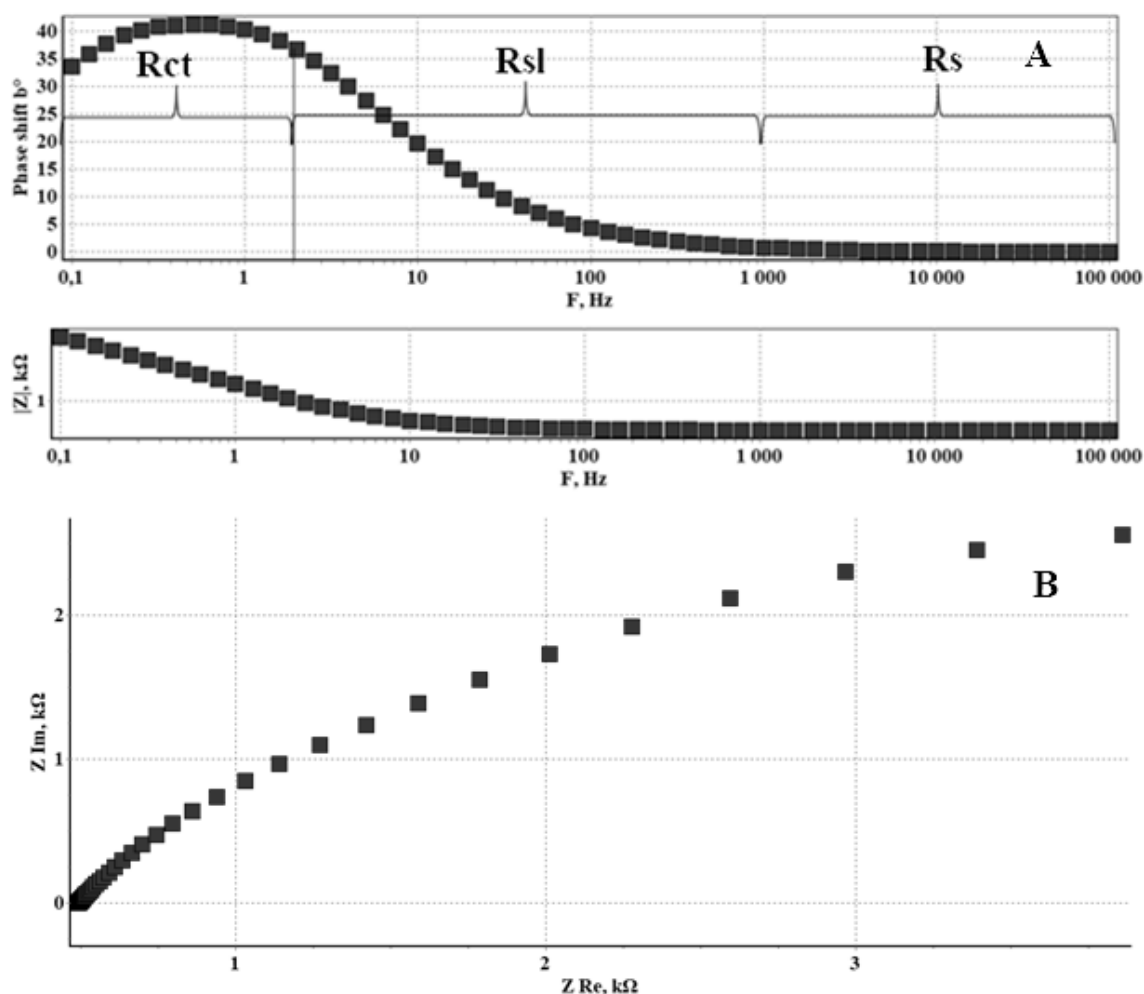


Рисунок 3. Диаграммы Боде (А) и Найквиста (В) стального электрода в ИС.

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы при различных вариантах обработки стального электрода.

| Обработка металла | $R_s$<br>$\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $Q_{sb}$<br>$\text{S s}^n/\text{cm}^2$ | $n_{sl}$ | $R_{sl}$<br>$\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $Q_{dl}$<br>$\text{S s}^n/\text{cm}^2$ | $n_{dl}$ | $R_{ct}$<br>$\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $Z, \%$ |
|-------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|----------|------------------------------------------------|----------------------------------------|----------|------------------------------------------------|---------|
| ИС                | 0,49                                        | $1,88 \cdot 10^{-4}$                   | 0,75     | 5,00                                           | $3,01 \cdot 10^{-4}$                   | 1        | 2,61                                           |         |
| ТО без КИН        | 0,61                                        | $6,75 \cdot 10^{-5}$                   | 0,87     | 11,8                                           | $5,46 \cdot 10^{-5}$                   | 0,95     | 10,33                                          | 65,5    |
| КО в парах ЛК     | 0,57                                        | $6,57 \cdot 10^{-6}$                   | 0,85     | 73,13                                          | $2,00 \cdot 10^{-5}$                   | 1        | 72,71                                          | 94,8    |
| КО в парах ОДА    | 0,44                                        | $1,94 \cdot 10^{-6}$                   | 1        | 54,95                                          | $8,86 \cdot 10^{-6}$                   | 1        | 167,1                                          | 96,6    |
| КО в парах БТА    | 0,39                                        | $5,64 \cdot 10^{-5}$                   | 0,85     | 17,54                                          | $5,60 \cdot 10^{-5}$                   | 1        | 15,55                                          | 76,8    |
| КО в парах ТТА    | 0,44                                        | $2,52 \cdot 10^{-5}$                   | 1        | 8,71                                           | $4,76 \cdot 10^{-5}$                   | 1        | 24,22                                          | 76,8    |

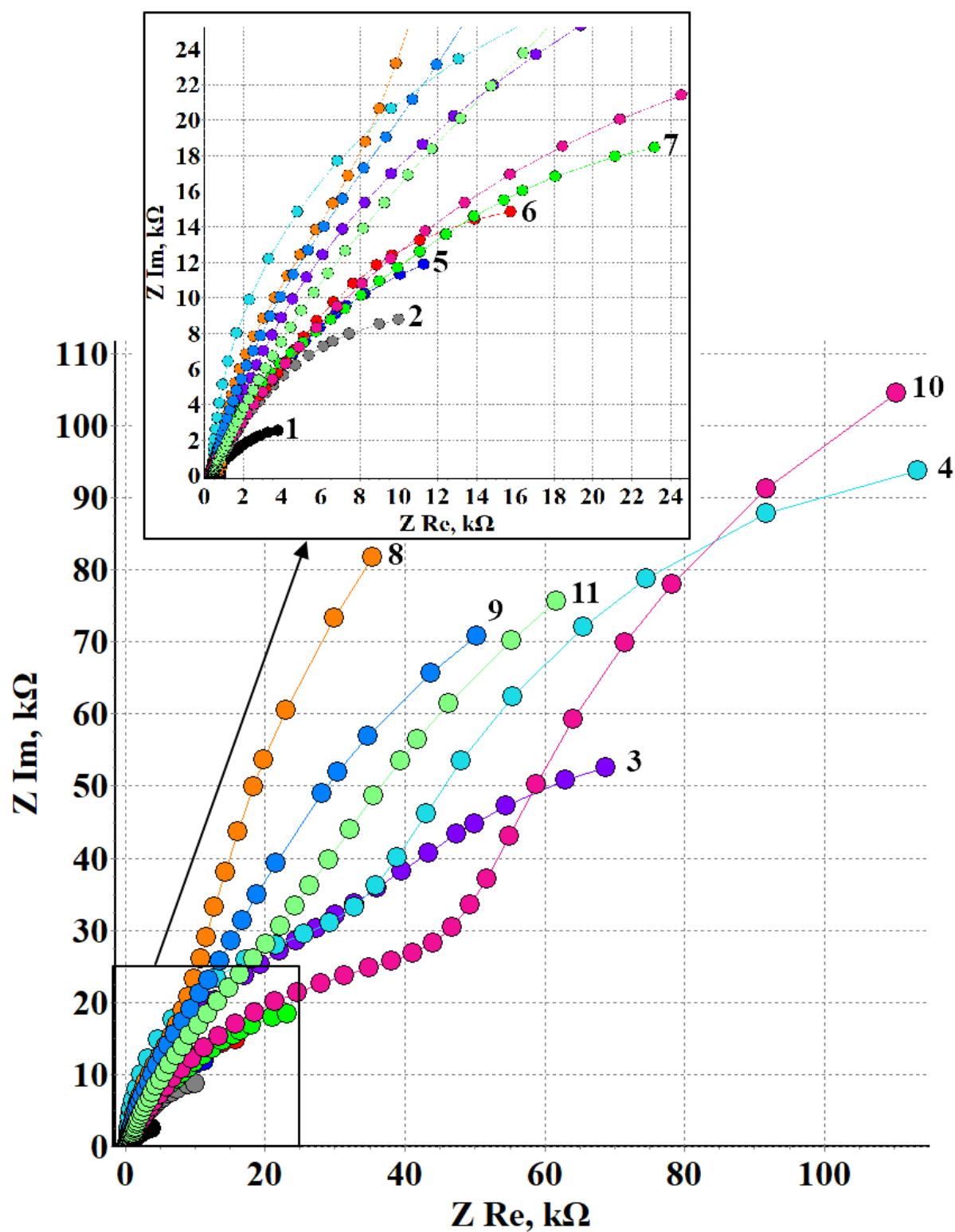
Продолжение таблицы 2.

| Обработка<br>металла            | $R_s$<br>КΩ·см | $Q_{sl}$<br>С s <sup>n</sup> /см <sup>2</sup> | $n_{sl}$ | $R_{sl}$<br>КΩ·см | $Q_{dl}$<br>С s <sup>n</sup> /см <sup>2</sup> | $n_{dl}$ | $R_{ct}$<br>КΩ·см <sup>2</sup> | Z, % |
|---------------------------------|----------------|-----------------------------------------------|----------|-------------------|-----------------------------------------------|----------|--------------------------------|------|
| КО в парах<br>ХБТА              | 0,46           | $1,90 \cdot 10^{-5}$                          | 0,9      | 18,51             | $3,96 \cdot 10^{-5}$                          | 0,86     | 32,81                          | 85,1 |
| КО в парах смеси<br>ЛК+ОДА      | 0,83           | $8,58 \cdot 10^{-6}$                          | 1        | 35,98             | $9,87 \cdot 10^{-6}$                          | 1        | 257,23                         | 97,6 |
| КО в парах смеси<br>ЛК+ОДА+БТА  | 0,46           | $6,81 \cdot 10^{-6}$                          | 1        | 34,25             | $1,15 \cdot 10^{-5}$                          | 1        | 140,3                          | 95,6 |
| КО в парах смеси<br>ЛК+ОДА+ТТА  | 0,19           | $2,32 \cdot 10^{-6}$                          | 0,7      | 75,96             | $8,55 \cdot 10^{-6}$                          | 1        | 256,7                          | 97,7 |
| КО в парах смеси<br>ЛК+ОДА+ХБТА | 0,41           | $8,65 \cdot 10^{-6}$                          | 0,77     | 96,15             | $8,4 \cdot 10^{-6}$                           | 1        | 188,75                         | 97,3 |

ТО стального электрода не меняет форму годографа (рисунок 4), однако существенно увеличивает резистивные характеристики электрода. Рост сопротивления переносу заряда, предположительно связан с окислением металла и уменьшением электрохимически активной площади поверхности электрода. Это подтверждается снижением величин  $Q_{dl}$ . При этом неоднородность поверхностной оксидной пленки несколько снижается ( $n_{sl}=0,87$ ).

КО в парах индивидуальных КИН, как и ТО без КИН, увеличивала значения  $R_{sl}$  и  $R_{ct}$ . Форма годографа при этом существенно не менялась. Неоднородность поверхностного слоя уменьшалась по сравнению с фоном. Заметный рост комплексного сопротивления системы для образцов, обработанных в парах ОДА, ТТА, ХБТА происходил из-за значительного увеличения величин  $R_{ct}$ , по сравнению с  $R_{sl}$ . Возможно, это связано с взаимодействием этих КИН с поверхностными оксидами. При КО электродов ЛК и БТА вклад  $R_{ct}$  и  $R_{sl}$  в комплексное сопротивление был примерно одинаков.

Значения  $Q_{sl}$  и  $Q_{dl}$  при КО всеми индивидуальными КИН, за исключением БТА, уменьшались, что является следствием адсорбции КИН на поверхности стали. В случае БТА величина  $Q_{dl}$  при КО оставалась почти неизменной.  $Q_{sl}$  становилась, фактически, чистой емкостью для поверхностных слоев, сформированных в парах ОДА и ТТА.  $Q_{dl}$  во всех случаях, кроме пленок, сформированных в парах ХБТА, являлась чистой емкостью двойного электрического слоя. При исследовании пленки ХБТА наблюдали уменьшение  $n_{dl}$ , связанное с неоднородностью оксидно-ингибиторного слоя. Расчет величин Z свидетельствует, что из изученных индивидуальных соединений наиболее эффективны при камерной защите стали ОДА (96,6%) и ЛК (94,8%). При этом ОДА значительно превосходит УР, изученный в [12]. (84,8%). БТА и его производные эффективной защиты не обеспечивали.



**Рисунок 4.** Диаграммы Найквиста стального электрода в ИС -1, после ТО без КИН- 2 и КО в парах ЛК-3, ОДА-4, БТА-5, ТТА- 6, ХБТА-7, ЛК+ОДА - 8, ЛК+ОДА+БТА-9, ЛК+ОДА+ТТА-10, ЛК+ОДА+ХБТА-11.

На годографах, относящихся к смесевым КИН, становились более различимы участки, отвечающие за поверхностные слои и поляризационное сопротивление.

КО стали смесью ЛК с ОДА приводила к значительному увеличению радиуса годографа преимущественно за счет резкого роста  $R_{ct}$ , величина которого существенно превосходила  $R_{ct}$  у индивидуальных соединений. Примечательно, что  $R_{sl}$  при этом становилось несколько меньше, чем у компонент смеси.  $Q_{sl}$  пленки смесового КИН была сопоставима с величиной  $Q_{sl}$  пленок ОДА.

Значение  $Q_{dl}$  для смеси ЛК+ОДА существенно меньше  $Q_{dl}$  для ЛК, однако несколько превосходит  $Q_{dl}$  для ОДА. При этом  $n_{sl}$  и  $n_{dl}$  равны 1, что свидетельствует о равномерности поверхностной пленки и электродных процессах в двойном слое, не осложненных диффузией.

Величина  $Z$  для бинарной смеси ЛК+ОДА (97,6%) превосходила  $Z$  ее компонентов и фактически совпадала с  $Z$  смеси ЛК+УР (96,9%) [12].

Добавки ТТА и ХБТА к бинарной смеси ЛК+ОДА вели к возрастанию  $R_{sl}$ , более выраженному в случае ХБТА.  $R_{ct}$  в тройных смесях был существенно больше  $R_{sl}$ . При этом ТТА, фактически, не влиял на  $R_{ct}$  смесового КИН, а БТА и ХБТА несколько снижали его величины.

Введение триазолов в состав смесового ингибитора приводило к уменьшению величин  $Q_{sl}$  в случае БТА и ТТА и практически не влияло на  $Q_{sl}$  при добавке ХБТА.  $n_{sl}$  в случае БТА показывал высокую однородность формируемой поверхностной пленки.  $n_{sl}$  пленок, формируемых в тройных смесевых КИН содержащих ТТА и ХБТА был менее 0,8, что свидетельствует о неоднородности защитных поверхностных пленок.

Величины  $Q_{dl}$  пленок, сформированных в тройных смесях, близки по значениям  $Q_{dl}$  бинарной композиции ЛК + ОДА. Величины  $n_{dl}$  позволяют утверждать, что элемент постоянной фазы пленок таких смесевых КИН представляет собой чистую емкость.

Расчет величин  $Z$  свидетельствует, что добавки БТА и ХБТА к смеси ЛК + ОДА, не улучшают эффективности защиты, а ТТА—улучшает незначительно. При этом исследованные здесь тройные композиции не имели ощутимых преимуществ относительно тройных смесей, описанных в [12].

Таким образом, электрохимические опыты не выявили ощутимых преимуществ композиций, содержащих ОДА, над аналогичными смесями, включающими УР.

Результаты спектроскопии электрохимического импеданса позволяют сделать некоторые первичные выводы и о механизме действия изученных КИН. В [3, 7, 12] показана возможность оценки вклада блокировочного и активационного механизмов ингибирования коррозии в защитное действие препаратов, спектры электрохимического импеданса которых описываются использованной эквивалентной схемой.

Коэффициенты торможения коррозии за счет блокировки поверхности ( $\gamma_{sl}$ ), предложено оценивать отношением сопротивлений  $R_{sl}$  образца после КО ( $R_{sl}^{KO}$ ) и в исходном состоянии ( $R_{sl}^{ИС}$ ):

$$\gamma_{sl} = R_{sl}^{KO} / R_{sl}^{ИС}.$$

Аналогично коэффициенты торможения коррозии за счет изменения кинетики электрохимических процессов (активационные эффекты,  $\gamma_{ct}$ ) можно оценивать соотношением:

$$\gamma_{ct} = R_{ct}^{KO} / R_{ct}^{ИС}.$$

Рассчитанные таким образом значения  $\gamma_{sl}$  и  $\gamma_{ct}$  приведены в таблице 3. Их анализ свидетельствует о смешанном блокировочно - активационном механизме действия всех изученных КИН. Однако активационный механизм явно доминирует. Значения  $\gamma_{ct}$  в разы превосходили величины  $\gamma_{sl}$ .

Результаты импедансометрических опытов, таким образом, хорошо коррелируют с вольтамперометрическими измерениями. Однако более точную информацию о защитных свойствах пленок КИН можно получить, используя прямые коррозионные методы. К тому же коррозионные опыты позволяют количественно оценить взаимное влияние компонентов смесевых ингибиторов.

**Таблица 3.** Степени защиты стали КИН по блокировочному ( $\gamma_{sl}$ ) и активационному ( $\gamma_{ct}$ ) механизмам.

| Обработка металла            | $\gamma_{sl}$ | $\gamma_{ct}$ |
|------------------------------|---------------|---------------|
| ИС                           | —             | —             |
| ТО без КИН                   | 2,4           | 3,9           |
| КО в парах ЛК                | 14,6          | 27,9          |
| КО в парах ОДА               | 11,0          | 64,0          |
| КО в парах БТА               | 3,5           | 6,0           |
| КО в парах ТТА               | 1,7           | 9,3           |
| КО в парах ХБТА              | 3,7           | 12,6          |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА      | 7,2           | 98,6          |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА+БТА  | 6,9           | 53,8          |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА+ТТА  | 15,2          | 98,4          |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА+ХБТА | 19,2          | 72,3          |

## 2.2 Коррозионные испытания.

Результаты коррозионных испытаний стали при различных вариантах обработки ее поверхности представлены в таблице 4.

На образцах, не подвергавшихся ТО, первые коррозионные поражения развивались уже после получаса экспозиции в условиях опыта. ТО без КИН не влияла на коррозионную стойкость стали. В обоих случаях коррозия носила общий характер.

КО в парах ЛК увеличивала время полной защиты в 144 раза, т.е. до 72 часов. Коррозионные поражения имели вид темных точек. Примечательно, что они не увеличивались в размерах в течение, по крайней мере, 2 недель экспозиции образцов в коррозивной среде. ОДА полностью предотвращал коррозию стали в условиях эксперимента на протяжении 96 часов. БТА и его производные (ТТА и ХБТА) незначительно увеличивали время полной защиты по сравнению с фоновыми образцами. Через 2 – 4 часа экспозиции металла в условиях опыта на поверхности металла появлялись пятна продуктов коррозии, площадь которых со временем увеличивалась. В случае ХБТА на поверхности возникали темные точки, количество которых быстро возрастало.

Бинарная смесь ЛК + ОДА существенно дольше (216 часов) защищала стальные образцы. Из тройных композиций наиболее длительную защиту металла (696 часов) смесь ЛК+ОДА+ТТА. Смеси ЛК+ОДА+БТА и ЛК+ОДА+ХБТА преимуществ относительно двойной композиции не демонстрировали.

Отметим, что защитные свойства смесевых КИН значительно превосходили защитные свойства их компонентов. Однако, об их синергетическом взаимодействии речь, по-видимому, не идет. Такое явление наблюдалось нами ранее в [3, 7]

Согласно [7] при оценке защитных свойств ингибиторов по  $\tau$ , критерием синергетического взаимодействия компонентов смеси является неравенство:

$$\tau_{\Sigma, \text{изм.}} > \tau_{\Sigma, \text{расч.}},$$

где  $\tau_{\Sigma, \text{изм.}}$  – сроки полной защиты металла смесевым ингибитором, определенные экспериментально;  $\tau_{\Sigma, \text{расч.}}$  – значение  $\tau$ , рассчитанное из предположения об отсутствии взаимного влияния соединений  $n$ -компонентной смеси.  $\tau_{\Sigma, \text{расч}}$  вычисляется по формуле:

$$\tau_{\Sigma, \text{расч}} = \tau_1 \tau_2 \dots \tau_n / \tau_0^{n-1}.$$

Здесь величины  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  характеризуют защитные свойства индивидуальных соединений, составляющих  $n$ -компонентную смесь, а  $\tau_0$  – холостой опыт.

Как следует из данных таблицы 4, для анализируемых смесей приведенное выше неравенство не соблюдается. Время полной защиты стали бинарной смесью ЛК+ОДА существенно меньше значения  $\tau_{\Sigma, \text{расч}} = \tau_{\text{ЛК}} \tau_{\text{ОДА}} / \tau_0$  (13824 часов). То же справедливо и для всех тройных смесей.

Таким образом, компоненты анализируемых смесей ингибиторов не только не характеризуются синергизмом защитного действия, но антагонистичны друг другу. Такой антагонизм может быть обусловлен снижением давления паров композиций за счет взаимодействия основания (ОДА) и кислот (ЛК, БТА, ТТА, ХБТА).

**Таблица 4.** Время полной защиты стали индивидуальными КИН ( $\tau$ ) и их смесями ( $\tau_{\Sigma, \text{изм.}}$ ), а также значения  $\tau_{\Sigma, \text{расч.}}$ , рассчитанные на основании предположения об отсутствии взаимного влияния компонентов смесевых КИН.

| Обработка металла              | $\tau$ ( $\tau_{\Sigma, \text{изм.}}$ ), час. | $\tau_{\Sigma, \text{расч.}}$ , час. |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|
| ИС                             | 0.5                                           | —                                    |
| ТО без КИН                     | 0.5                                           | —                                    |
| КО в парах ЛК                  | 72                                            | —                                    |
| КО в парах ОДА                 | 96                                            | —                                    |
| КО в парах БТА                 | 3                                             | —                                    |
| КО в парах ТТА                 | 4                                             | —                                    |
| КО в парах ХБТА                | 2                                             | —                                    |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА        | 216                                           | 13824                                |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА+БТА    | 216                                           | 82944                                |
| КО в парах смеси ЛК+ ОДА +ТТА  | 696                                           | 110592                               |
| КО в парах смеси ЛК+ ОДА +ХБТА | 216                                           | 55296                                |

Тем не менее, защитное последствие смесевых КИН значительно превосходит последствие составляющих их компонентов. Это еще раз подтверждает вывод [3, 7] о том, что при создании эффективных смесевых ингибиторов синергетическое взаимодействие компонентов является желательным, однако не обязательным условием.

### 2.3. Эллипсометрия

Показательно, что защитное действие изученных КИН связано с формированием на поверхности стали наноразмерных пленок. Об этом свидетельствуют данные, приведенные в таблице 5.

При ТО стали в отсутствие КИН толщина оксидной пленки на стали возрастала в среднем на 7 нм. Введение в камеру исследованных индивидуальных ингибиторов заметно тормозило, а в случае ОДА останавливало рост оксида. При этом на металле формировались адсорбционные пленки толщиной от 2,5 (ТТА) до 11 (ОДА) нм.

Все изученные смесевые КИН предотвращали рост оксида и приводили к формированию на стали адсорбционных пленок толщиной от 10,5 (ЛК+ОДА+ТТА) до 20 (ЛК+ОДА+БТА) нм. Для серии смесевых КИН корреляция между защитным последствием пленок и их толщиной отсутствовала. Тем не менее, все смесевые ингибиторы формировали на поверхности адсорбционные слои, толщиной более 10 нм.

**Таблица 5.** Изменение толщин оксидной пленки и адсорбционных слоев КИН при различных вариантах обработки стальных образцов.

| Обработка металла              | $\Delta d$ оксидной пленки, нм | $\Delta d$ адсорбционной пленки КИН, нм |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|
| ИС                             | –                              | –                                       |
| ТО без КИН                     | 7,0                            | –                                       |
| КО в парах ЛК                  | 3,5                            | 4,0                                     |
| КО в парах ОДА                 | 0                              | 11,0                                    |
| КО в парах БТА                 | 2,5                            | 5,5                                     |
| КО в парах ТТА                 | 1,5                            | 2,5                                     |
| КО в парах ХБТА                | 3,5                            | 4,0                                     |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА        | 0                              | 15,0                                    |
| КО в парах смеси ЛК+ОДА+БТА    | 0                              | 20,0                                    |
| КО в парах смеси ЛК+ ОДА +ТТА  | 0                              | 10,5                                    |
| КО в парах смеси ЛК+ ОДА +ХБТА | 0                              | 11,0                                    |

## Выводы

1. Действие лауриновой кислоты при камерной защите стали может быть усилено добавками октадециламина, а также октадециламина и бензотриазола или его производных: толилтриазола, хлорбензотриазола.

2. Механизм действия всех изученных КИН блокировочно–активационный, с доминированием активационного.

3. Защитное действие изученных смесевых камерных ингибиторов значительно превосходит защитное действие компонентов. Тем не менее, анализ взаимного влияния компонентов свидетельствует об отсутствии их синергетических взаимодействий.

4. Адсорбция изученных смесевых ингибиторов тормозит, а в случае октадециламина и смесевых КИН предотвращает рост оксида на стали при КО.

5. При КО стали изученными ингибиторами на ее поверхности формируются наноразмерные адсорбционные пленки. Однозначная зависимость между их толщиной и защитным последствием КИН отсутствует, однако наиболее эффективные ингибиторы, характеризуются толщиной адсорбционных слоев от 10 и более нанометров.

## Список литературы

1. Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов и А.Ю. Лучкин, Метод защиты металлов от атмосферной коррозии. Патент РФ 2649354, 02.04.2018.
2. O.A. Goncharova; N.N. Andreev, A.Y. Luchkin; Y.I. Kuznetsov; N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Protection of copper by treatment with hot vapors of octadecylamine, 1, 2, 3-benzotriazole, and their mixtures. *Mater. Corros.*, 2018, **70**, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366).
3. A.Y. Luchkin, O.A. Goncharova; N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely; Y.I. Kuznetsov and N.N. Andreev, Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2021, **14**, 7181. doi: [10.3390/ma14237181](https://doi.org/10.3390/ma14237181).
4. H.-L. Zhang, T.-F. Ma, L.-X. Gao, D.-Q. Zhang, G.-A. Wei, H.-B. Yan and S.-L., Vapor phase assembly of urea-amine compounds and their protection against the atmospheric corrosion of carbon steel. *J. Coat. Technol. Res.*, 2020, **17**, 503–515. doi: [10.1007/s11998-019-00301-7](https://doi.org/10.1007/s11998-019-00301-7)
5. H.-L. Zhang, D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, Y.-Y. Liu, H.-B. Yan, S.-L. Wei and T F. Ma, Vapor phase assembly of benzotriazole and octadecylamine complex films on aluminum alloy surface *J. Coat. Technol. Res.*, 2021, **18**, 35–446. doi: [10.1007/s11998-020-00405-5](https://doi.org/10.1007/s11998-020-00405-5)
6. O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva and D.S. Kuznetsov, A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **3**, 340–351. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-5)
7. O.A. Goncharova; A.Y. Luchkin; N.P. Andreeva; V.E. Kasatkin; S.S. Vesely; Y.I. Kuznetsov and N.N. Andreev, Mutual Effect of Components of Protective Films Applied on Copper and Brass from Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, **15**, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541);
8. A. Luchkin, O. Goncharova, I. Arkhipushkin, N. Andreev and Y. 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).
9. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **2**, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
10. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, N.N. Andreev, I.A. Arkhipushkin, L.P. Kazanskiia and Yu.I. Kuznetsov, 5-Chloro-1,2,3-benzotriazole as a Chamber Corrosion Inhibitor for the MA8 Magnesium Alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, **57**, 1319–1327. doi: [10.1134/S2070205121070108](https://doi.org/10.1134/S2070205121070108)

- 
11. 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)
  12. I.V. Tsvetkova, A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, S.S. Veselyi and N.N. Andreev, Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, 107–119. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-1-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-6)
  13. ГОСТ 380-2005. *Сталь углеродистая обыкновенного качества, Марки.*, М.: Стандартиформ, 2008. 8 с.
  14. E. Kondoh, ELLIPSHEET: Spreadsheet Ellipsometry (Excel Ellipsometer). [https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~kondoh/ellips\\_e.html](https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~kondoh/ellips_e.html)

---

## **Lauric acid, octadecylamine, benzotriazole and its derivatives, as well as mixtures of these compounds as chamber corrosion inhibitors of steel**

**A.Yu. Luchkin\*, O.A. Goncharova, I.V. Tsvetkova, I.A. Kuznetsov,  
O.S. Makarova and N.N. Andreev**

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

*\*E-mail: [skay54@ya.ru](mailto:skay54@ya.ru)*

### **Abstract**

The protective effect of chamber steel corrosion inhibitors based on lauric acid has been studied by electrochemical and corrosion methods. It has been established that its protective effect can be enhanced by additives of octadecylamine, as well as octadecylamine and benzotriazole or its derivatives-tolyltriazole and chlorobenzotriazole. The mechanism of action of all studied compositions and their components is blocking-activating, with a predominance of activation. The protective effect of the studied mixture inhibitors considerably exceeds the protective effect of the components. Nevertheless, an analysis of the mutual influence of the components indicates the absence of their synergistic interactions. It was shown by ellipsometric methods that adsorption of the studied inhibitors inhibits or prevents oxide growth on steel during chamber treatment. During chamber treatment of steel with the studied inhibitors nanosized adsorption films are formed on its surface. There is no unambiguous correlation between their thickness and the protective effect of chamber inhibitors, but the most effective compositions are characterized by the thickness of the adsorption layers of 10 nanometers or more.

**Keywords:** *atmospheric corrosion, chamber inhibitors, lauric acid, vapor phase protection of steel.*