

Растительные экстракты как ингибиторы коррозии меди. Обзор. Часть 2

С. Билгич

Университет Анкары, факультет естественных наук, отдел химии, 06100, Анкара,
Турция

E-mail: bilgic@science.ankara.edu.tr

Аннотация

Один из методов предотвращения коррозии заключается в добавлении в агрессивную среду химических соединений, называемых ингибиторами. Ингибиторы могут представлять собой неорганические или органические соединения. Однако эти соединения могут быть опасны для здоровья человека и окружающей среды из-за своего токсичного действия. К тому же добыть их может быть сложно и дорого. По этой причине в последние годы предметом многих исследований являются нетоксичные, биосовместимые, безвредные для здоровья человека и окружающей среды ингибиторы коррозии, которые можно легко и дешево получить. Многие исследователи сосредоточились на новом классе ингибиторов, таких как растительные экстракты, экстракты фруктов и овощей и эфирные масла. Растительные экстракты представляют собой наиболее изученный класс этих ингибиторов, называемых зелеными ингибиторами. Защитное действие растительных экстрактов обусловлено адсорбцией их молекул на поверхности металла. Они обеспечивают металл защитной пленкой, блокируя активные центры. Формирование пленки обеспечивает металлической поверхности физический барьер от агрессивных сред и обеспечивает защитный эффект от коррозионных воздействий. Медь — благородный металл, и благодаря этому свойству она устойчива к коррозии. Однако определенные условия могут вызвать коррозию меди, например, загрязненный воздух, окисляющие кислоты, окисляющие соли тяжелых металлов, сернистый аммиак и некоторые соединения серы и аммиака. Поэтому исследование коррозии меди имеет важное значение. В данном обзоре обобщены исследования экстрактов растений, оказывающих ингибирующее действие на коррозию меди.

Ключевые слова: коррозия, медь, ингибитор, растительные экстракты.

Поступила в редакцию 22.10.2024 г.; После доработки 29.10.2024 г.; Принята к публикации 11.11.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-1-19](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-1-19)

Исследования в кислой среде

В сернокислотной среде

Авторы [1] сообщили об эффективности ингибирования коррозии меди экстрактом листьев *Azadirachta indica* в растворе 0,5 М H_2SO_4 . Ингибирующие свойства изучали с использованием методов потери веса и электрохимической поляризации. Установлено, что эффективность ингибирования Z увеличивается с повышением концентрации экстракта. Максимальная эффективность экстракта Z , определенная измерениями поляризационного сопротивления, составила 86,4%. Адсорбция *Azadirachta indica* на меди описывается уравнением изотермы Фрумкина. Кофеин [2] исследовался как ингибитор коррозии меди в 0,1 М растворах H_2SO_4 . Методами ПДП, СЭИ, измерения угла смачивания, СЭМ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) детально исследовано адсорбционное и ингибирующее действие кофеина на меди в аэрированных 0,1 М растворах H_2SO_4 . Согласно полученным данным, кофеин ведет себя как ингибитор катодного типа и адсорбируется на поверхности меди согласно изотерме Темкина. Максимальная эффективность ингибирования составила 71%.

Влияние экстракта растения конопли [3] на коррозию меди в 0,5 М H_2SO_4 было проиллюстрировано с использованием методов потери массы металла, оптической микрофотографии, ПДП и СЭИ. С помощью этих методов обнаружено, что эффективность ингибирования увеличивается с повышением концентрации экстракта. Потенциодинамическим методом определена максимальная эффективность $Z = 96,0\%$, а при СЭИ она была 91%. Было обнаружено, что изотермы Ленгмюра, Флори-Хаггинса и кинетическая термодинамическая модель применимы для соответствия данным адсорбции экстракта конопли на поверхности меди.

Бозорг и др. [4a], используя методы гравиметрии, ПДП, СЭИ, АСМ и СЭМ указали на ингибирующие свойства *Myrtus communis* в растворе H_2SO_4 по отношению к меди. Установлено, что эффективность ингибирования возрастает с повышением времени погружения в серную кислоту. Установлено, что адсорбция экстракта *Myrtus communis* на поверхности меди соответствует изотерме адсорбции Ленгмюра. Еще одно исследование *Myrtus communis*, который является эффективным ингибитором коррозии меди в сернокислой среде, было проведено Дахмани и др. [4b]. Влияние этого масла на коррозию меди было установлено экспериментальными исследованиями ПДП и СЭИ, а также завершились теоретическими расчетами. Эфирное масло *Myrtus communis* анализировали с помощью газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС). Кроме того, погруженная поверхность меди была идентифицирована с помощью СЭМ в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализом (СЭМ/ЭДС) и атомно-силовой микроскопии АСМ. Эффективность ингибирования увеличивалась с повышением $C_{\text{ин}}$. Максимальная эффективность ингибирования $Z = 93,5\%$ при $C_{\text{ин}} = 2,0$ г/л.

Каруппасами и др. [5] указали на ингибирующее действие *Phyllanthus amarus* и на коррозию меди и латуни в 2 М H_2SO_4 с использованием метода потери массы. Установлено, что скорость коррозии и эффективность ингибирования более благоприятны для *Aegle marmelos*. Самая высокая эффективность ингибирования $Z = 95,71\%$. Линейная зависимость уравнения Ленгмюра подтверждает адсорбцию ингибиторов на поверхности меди. Ингибирование коррозии меди экстрактом итальянского бессмертника в условиях имитации кислотных дождей определяли с помощью электрохимических методов [6]. Результаты показали повышение эффективности ингибирования коррозии при увеличении $C_{\text{ин}}$ экстракта этого бессмертника. Термодинамические расчеты показали, что адсорбцию имеет физическую природу и описывается изотермой Фрейндлиха.

Авторы [7] определили, что эфирное масло *Allium sativum* ингибирует коррозию Cu в 0,5 М H_2SO_4 . Были применены методы ПДП и СЭИ. Полученные результаты показали, что эффективность ингибирования зависит от $C_{\text{ин}}$ и температуры. Максимальная величина $Z = 97\%$ при $C_{\text{ин}} 1 \text{ г/л}$.

Newbouldia laevis [8a,b] была проиллюстрирована как ингибитор коррозии меди в среде H_2SO_4 . Океома [8a] объяснил влияние магнитных полей на процесс торможения с помощью химических квантовых расчетов. Показано увеличение эффективности ингибирования в присутствии магнитных полей. В другом исследовании экстракт листьев *Newbouldia laevis* и магнитное поле на коррозию меди в 0,5 М растворе H_2SO_4 были опубликованы Океомой в [8b] с использованием метода гравиметрии и теоретического квантово-химического расчета. Оказалось, что присутствие *Newbouldia laevis* и магнитного поля способствует снижению скорости коррозии. Эффективность защиты возрастала с повышением $C_{\text{ин}}$ экстракта. Магнитное поле вызывало большее увеличение Z . Его величина снижается с повышением температуры. Среди протестированных изотерм адсорбции лучше всего экспериментальные данные описываются уравнением Ленгмюра.

В таблице 4 показаны экстракты нескольких растений, которые эффективны как ингибиторы коррозии меди при разных концентрациях H_2SO_4 .

Таблица 4. Различные растительные экстракты как ингибиторы коррозии меди в средах H_2SO_4 .

Экстракт	Среда	Методы	Изотерма адсорбции	Максимальная Z , %	Литер. ссылка
<i>Morinda tinctoria</i>	0,25 М H_2SO_4	Гравиметрия, электрохимические	Фрейндлиха	64,5	[9]
<i>Alhagi maurorum</i>	0,5 М H_2SO_4	Гравиметрия, ПДП и СЭИ	Лэнгмюра, Флори - Хиггинса	79,8	[10]

Fenugreek	2,0 M H ₂ SO ₄	Гравиметрия, СЭМ, электрохимические	Лэнгмюра	85,6	[11]
Arghel	0,5 M H ₂ SO ₄	ПДП, СЭИ, СЭМ, измерение Θ_c и оценка поверхности	Лэнгмюра	93,3	[12]
Montelukast sodium	0,5 M H ₂ SO ₄	Гравиметрия, СЭМ, электрохимические, AFM, теор.расчеты	Лэнгмюра	99,5	[13]
Myrianthus arboreus	2,0 M H ₂ SO ₄	Гравиметрия	Фрейндли- ха, Темкина	97,67	[14]
Symphytum Officinale (Comfrey)	0,5 M H ₂ SO ₄	Гравиметрия, ПДП, термометрия, СЭИ	Лэнгмюра	94,0	[15]
Papaya leaves	0,5 M H ₂ SO ₄	ПДП, СЭИ, FT-IR, AFM	Темкина	95,5	[16]
Davidia involucrata	0,5 M H ₂ SO ₄	РФЭС, FT-IR, СЭМ, АЕМ, теоретич. расчеты	Темкина	95,65	[17]
Papain	0,5 M H ₂ SO ₄	Гравиметрия, элект- рохимическ., СЭМ, морфология повер- хности, AFM, РФЭС, теорет. расчеты	Темкина	91,10	[18]
Idesia polycarpa Maxim fruits	0,5 M H ₂ SO ₄	СЭИ, РФЭС, СЭМ, квантовохимич. расчеты	Лэнгмюра	80,58	[19]

Ву и др. [20] выявили эффективность ингибирования коррозии меди в 0,5 М H₂SO₄ экстрактом листьев Psidium guajava linn. При исследовании применялись электрохимические эксперименты, квантово-химические расчеты. Кроме того, для определения активных функциональных групп экстракта листьев Psidium guajava linn была проведена инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FT-IR). Электрохимические эксперименты показали, что антикоррозионная способность экстракта этих листьев возрастает с увеличением его концентрации в определенном интервале. Квантово-химические расчеты подтвердили экспериментальные результаты. Анализ топографии поверхности и моделирование молекулярной динамики (MDS) также показывают, что экстракт листьев Psidium guajava linn ингибирует коррозию меди.

Тан и др. [21] определили, что два пищевых ароматизатора являются экологически чистыми ингибиторами коррозии меди в 0,5 М H_2SO_4 . Проведены экспериментальные и теоретические исследования. Согласно электрохимическим данным, эти ингибиторы предотвращают коррозию меди на 99,0 – 99,5%. Адсорбция этих ингибиторов на границе раздела Cu /раствор соответствовала изотерме адсорбции Ленгмюра. Об ингибирующем эффекте эфирного масла корицы в 0,5 М H_2SO_4 сообщили авторы [22]. В этой работе использовали методы ПДП и СЭИ. Масло экстракта корицы анализировали методами газовой хроматографии (ГХ) и газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Установлено, что процесс растворения меди протекает под диффузионным контролем, а экстракт эфирного масла ведет себя как ингибитор катодного типа. Фэнг и др. [23] показали антикоррозионное действие экстракта корня *Veratrum* как зеленого ингибитора коррозии меди в H_2SO_4 . В этом исследовании проводили как электрохимические эксперименты, так и квантово-химические расчеты. Результаты электрохимических измерений показали, что экстракт корня *Veratrum* действует как смешанный ингибитор коррозии. При концентрации экстракта корня *Veratrum* 200 мг/л максимальная величина Z достигает 97%. Квантово-химические расчеты подтверждают экспериментальные результаты.

Сян и Хэ [24] проверили наличие ингибирующих свойств экстракта листьев *Citrus reticulata* в отношении коррозии меди в среде H_2SO_4 , используя экспериментальные методы и теоретические расчеты. Электрохимические испытания показали, что при концентрации экстракта листьев *Citrus reticulata* 500 мг/л $Z=97,3\%$. Ли с соавт. [25] изучили экстракт цветной капусты в качестве ингибитора коррозии меди в 0,5 М H_2SO_4 . Типичные эксперименты по электрохимии и метод сканирующих вибрирующих электродов (SVET) доказали, что этот экстракт является ингибитором коррозии меди в среде H_2SO_4 . Установлено, что самая высокая величина $Z=99\%$ через 48 часов испытаний. По результатам анализа состава поверхности на меди образуется защитная пленка экстракта цветной капусты.

Семена пальмы (*Phoenix dactylifera*) [26], экстракт листьев *Saccharum Officinarium* [27], экстракт листьев *Morinda citrifolia* Linn [28], экстракт листьев *Luffa cylindrica* Gaertn [29], экстракт листьев *Dimocarpus longan* Lour [30], *Passiflora edulis* Sims [31], экстракт плодов *Gardenia jasminoides* [32] и экстракт листьев *Rosa laevigata* [33] были изучены в качестве экологически чистых ингибиторов коррозии Cu в среде H_2SO_4 .

Защитные свойства экстракта *Leonurus japonicus* Houtt от коррозии меди в среде 0,5 М H_2SO_4 были выявлены авторами [34]. Электрохимические испытания и морфологические характеристики показали превосходные антикоррозионные свойства экстракта *Leonurus japonicus* Houtt. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) показали, что экстракт адсорбируется на границе раздела $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$ за счет химической связи. Электрохимические эксперименты показали, что эффективность

ингибирования экстракта с концентрацией 400 мг/л достигает 90% при 298, 308 и 318 К. Экстракт адсорбируется по изотерме Ленгмюра.

Дахмани и др. [35] опубликовали антикоррозионное действие экстракта *Pistacia lentiscus* на коррозию Cu в 0,5 М H₂SO₄. Авторы применили как электрохимические, так и теоретические исследования. Полученные результаты свидетельствуют о том, что экстракт *Pistacia lentiscus* действует как хороший ингибитор меди в 0,5 М H₂SO₄. Эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации экстракта и достигает 94% при C_{ин}=2 г/л. Погруженная поверхность меди была идентифицирована с помощью СЭМ/ЭДС, АФМ-спектроскопии и измерений угла смачивания капель воды Θ_c . Экспериментальные и спектроскопические исследования проводились с использованием теории функционала плотности (DFT) и молекулярно-динамического (MD) моделирования.

Авторы [36] определили эффективность ингибирования коррозии экстракта листьев с помощью электрохимических и теоретических методов. Информация о связи между функциональными группами и Cu после погружения в раствор H₂SO₄ была охарактеризована методами FTIR и РФЭС. Морфологию Cu исследовали методами СЭМ и АСМ. Антикоррозионный механизм экстракта листьев *Wood hibiscus* на Cu был определен теоретическими расчетами и моделированием Монте-Карло. Обнаружено, что эффективность ингибирования Z=92% при 298 К для экстракта с концентрацией 160 мг/л, а адсорбция экстракта соответствует изотерме Ленгмюра. Теоретические расчеты подтверждают экспериментальные результаты.

Ингибирующая эффективность красных водорослей *Gelidium* против коррозии Cu в 1,0 М серной кислоте была определена авторами [37]. В этом исследовании были применены гравиметрический и электрохимические методы. Ингибирующая эффективность красных водорослей возрастает с увеличением их концентрации. Максимальная величина Z составила 93,75% при C_{ин}=1 М. Термодинамические и кинетические исследования позволяют предположить, что адсорбция протекает по типу изотермы Ленгмюра. Испытания с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR) и УФ-видимой спектроскопии показали наличие ингибиторных защитных слоев на поверхности Cu.

Сан и др. [38] экспериментальными методами и теоретическими исследованиями показали антикоррозионное действие экстракта жимолости на Cu в 0,5 М H₂SO₄. Для определения морфологии поверхности меди применялись различные методы, такие как FT-IR, РФЭС и СЭМ. Экспериментальные данные показывают, что наибольшая эффективность ингибирования коррозии Z=90%, а величина Z оставалось стабильной при различных температурах. Адсорбция экстракта жимолости описывается уравнением изотермы Ленгмюра.

Рачед и др. [39] опубликовали способность экстракта *Mentha Pulegium L* ингибировать коррозию меди в 0,5 М H₂SO₄. Для её определения авторы использовали методы ПДП и СЭИ. По потенциодинамическим поляризационным кривым максимальная эффективность ингибирования Z=91,0% для концентрации

экстракта 1,0 г/л. Эта величина, измеряемая при той же концентрации экстракта методом СЭИ, была немного ниже $Z = 90,4\%$. Изображения СЭМ и результаты микроанализа энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) подтверждают результаты электрохимических измерений.

В среде фосфорной кислоты

Мунир и др. [40a] исследовали экстракт масла полыни против коррозии меди в 2 М растворе H_3PO_4 , содержащем NaCl в различных концентрациях. Методы потери массы меди, электрохимической поляризации и СЭИ использовали при различных температурах для определения скорости коррозии без экстракта масла полыни и с ним. Полученные результаты показали, что скорость коррозии меди в H_3PO_4 увеличивается с повышением концентрации хлоридов от 10^{-3} до $3 \cdot 10^{-1}$ М. Установлено, что наиболее агрессивной средой является 2 М H_3PO_4 + $3 \cdot 10^{-1}$ М NaCl. Скорость коррозии меди снижалась в присутствии ингибитора. Влияние температуры на коррозионное поведение меди указывает на то, что эффективность ингибирования природного вещества несколько снижается с повышением температуры. Теми же авторами опубликовано влияние экстракта растения полыни [40b] на коррозию меди как ингибитора коррозии в 2 М H_3PO_4 , содержащем 0,3 М NaCl. Авторы использовали методы гравиметрический, ПДП и СЭИ. Значительное снижение скорости коррозии меди отмечено в присутствии экстракта растения полыни. По данным метода ПДП установлено, что экстракция относится к смешанному типу ингибиторов. Методы импеданса показали, что сопротивление переносу заряда увеличивается, а емкость двойного слоя уменьшается с повышением концентрации экстракта.

Мунир и др. [41] проверили действие масла Cosmotic Argan в качестве ингибитора коррозии меди в 2 М H_3PO_4 , содержащем 0,3 М NaCl. Они применяли методы измерения потери массы меди, ПДП и СЭИ. Было показано, что защита от коррозии маслом Cosmotic Argan увеличивается с $S_{\text{ин}}$ и Z достигает 97%.

Мунир и др. [42] определяли защитное действие трех ингибиторов (арганового масла, косметического арганового масла и экстракта аргановой шелухи) против коррозии меди в растворе 2 М H_3PO_4 , содержащем 0,3 М NaCl. Они для этого использовали методы гравиметрии, ПДП и СЭИ. Эффективность ингибирования увеличивается с добавлением всех этих ингибиторов с повышением $S_{\text{ин}}$. Поляризационные измерения показали, что все ингибиторы предотвращают растворение меди и действуют как ингибиторы коррозии смешанного типа. Максимальная эффективность ингибирования исследованных ингибиторов наблюдалась при концентрации 6 г/л и величины Z для выше указанных ингибиторов составили 89%, 72% и 90%, соответственно.

Фауда и др. [43] выявили ингибирующее действие экстракта Tamarix Boveana на коррозию меди в 1,0 М смеси HNO_3 + H_3PO_4 . В этой работе использовались методы потери массы, ПДП, СЭИ и электрохимической частотной модуляции (ЭЧМ). Эффективность ингибирования увеличивалась при повышении концентрации

экстракта, но снижалась при росте температуры, поэтому сделан вывод, что экстракт физически адсорбировался на поверхности меди. Эффективность ингибирования зависит от концентрации экстракта и достигает $Z = 73,59\%$ при 300 мг/л. Результаты ПДП показали, что экстракт действует как ингибитор смешанного типа. Анализ поверхности позволил сделать вывод, что компоненты экстракта адсорбируются на меди, образуя тонкую защитную пленку.

В нейтральной среде NaCl

Сцендо [44] проверил влияние концентрации пурина на коррозию меди в 1,0 М растворе NaCl (pH 6,8). В этой работе использовались несколько методов, таких как гравиметрия, методы электрохимического кварцевого микровзвешивания (EQCM) и СЭМ. Установлено, что эффективность ингибирования возрастает с повышением концентрации пуринового экстракта. Показано, что этот экстракт химически адсорбируется на поверхности меди, а его адсорбция описывается уравнением изотермы Лэнгмюра.

Рани и Сельварандж [45] проиллюстрировали ингибирующее действие *Vitis vinifera* (виноград) на коррозию меди в естественной морской воде в разное время, при разных температурах и концентрациях экстракта семян и кожицы винограда. Эффективность ингибирования возрастала с повышением $C_{ин}$, но снижалась с ростом температуры и продолжительности воздействия морской воды. Адсорбция экстракта семян и кожуры *Vitis vinifera* на меди соответствует изотерме адсорбции Лэнгмюра. Те же авторы [46] показали, что экстракт (AMLA) можно использовать в качестве ингибитора коррозии меди в природной морской воде. Они использовали метод потери массы в разное время и при различных температурах. Эффективность ингибирования возрастала с увеличением концентрации этого экстракта, но снижалась с повышением температуры и во времени. Согласно экспериментальным данным, ингибирование коррозии может быть обусловлено самопроизвольной физической адсорбцией растительных компонентов на поверхности меди. Адсорбция экстракта листьев *Emblica officinalis* может быть описана уравнением Лэнгмюра или Темкина.

С.Гудич и др. [47a], Фаллавена и др. [47b], Мессауди и др. [47c], авторы [48], Р. Ухриб и др. [49] и авторы [50] опубликовали ингибирующие эффекты кофеина [47a–c], натурального меда [48], шафрана [49], *mimurops elengi* [50], листьев оливы [51], листьев *Xanthosoma Spp* [52], *Azadirachta indica* [53], *Ziziphus Lotus* [54], чай мате [55] и *Rhizophora mucronata* [56] на коррозию меди в среде NaCl, соответственно.

Дуиби и др. [57] доказали антикоррозионное действие эфирных масел розмарина и мирта на медь в 3% NaCl. Для изучения обоих ингибиторов эфирного масла использовались методы измерения потенциала разомкнутой цепи, ПДП и СЭИ. Экстракты эфирных масел исследовали с помощью газовой хроматографии/масс-спектрологии (ГХ/МС) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR). Согласно экспериментальным данным, эфирное масло мирта действует как катодный ингибитор, и его эффективность увеличивается при добавлении эфирного

масла розмарина и дальнейшего повышения его концентрации. Эфирное масло розмарина имеет немного лучшие характеристики по сравнению с эфирным маслом мирта.

Эскевель-Лопес и др. [58] опубликовали ингибирующее действие экстракта стеблей хвоща полевого на коррозию меди. Электрохимические испытания проводились с использованием потенциодинамических поляризационных кривых, СЭИ и метода линейной поляризации сопротивления при комнатной температуре. Морфологические характеристики меди показаны без и с ингибитором с помощью СЭМ. Химический состав ингибитора определяли методами инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR) и газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Электрохимические результаты показали, что *Equisetum arvense* ведет себя как ингибитор смешанного типа. По измерениям СЭИ максимальная эффективность ингибирования $Z = 87,5\%$.

Возможность ингибирования биокоррозии меди экстрактом кожуры репы было указано Фекри с соавторами в статье [59]. Методы ПДП и СЭИ были использованы для определения коррозионной стойкости меди в 3,5% растворе NaCl. Анализ СЭМ-ЭДС был применен для демонстрации морфологии поверхности и идентификации элементов поверхности меди. Максимальный защитный эффект оказался почти 92%.

Касапович и др. [60] получили экстракт цветков малины (*Rubus idaeus* L.) в этаноле методом ультразвуковой экстракции. Значительное содержание полифона было определено в экстракте цветков малины методом УФ/ВИД-спектрометрического анализа. Результаты, полученные методами тафелевской экстраполяции, потенциодинамической поляризации и СЭИ, показали, что скорость коррозии снижается в присутствии экстракта цветков малины. Согласно поляризационным измерениям, наибольший защитный эффект был выявлен при концентрации экстракта $0,0332 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Однако при использовании метода СЭИ эта же величина была проиллюстрирована при концентрации экстракта $0,08033 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Активные антикоррозионные соединения, полученные из кожуры *Durio zibethinus* путем экстракции этанолом, были исследованы Лю с соавторами [61], которые доказали это экспериментально и теоретически, изучая коррозию меди в искусственной морской воде. Ингибирующее действие экстракта кожуры *Durio zibethinus* было подтверждено методами электрохимического и поверхностного анализа. По данным потенциодинамических экспериментов, экстракт кожуры *Durio zibethinus* уменьшает коррозию меди за счет замедления анодной и катодной реакций. Результаты измерения СЭИ выявили наличие усиления области пассивации меди. Самая высокая эффективность ингибирования $Z = 93,04\%$ при $C_{\text{ин}} = 0,9 \text{ г/л}$ и 298 К. Адсорбция экстракта кожуры *Durio zibethinus* на медной поверхности соответствует изотерме Лэнгмюра.

Здравкович и др. [62] опубликовали влияние экстракта листьев ежевики на коррозионное поведение меди в 0,5 М NaCl. Авторы использовали электрохимические методы, такие как ПДП, СЭИ и электрохимическая частотная

модуляция (ЭЧМ). Результаты экспериментов показали, что экстракт листьев ежевики действует как ингибитор смешанного типа при максимальной величине ингибирования $Z = 97,19\%$.

Алемнежад и др. [63] показали ингибирующие свойства экстракта листьев *Carpobrotus edulis* в отношении коррозии меди в 3,5 мас.% растворе NaCl. Исследователи изучили химический состав *Carpobrotus edulis* с помощью жидкостной хроматографии в сочетании с детектором масс-спектропии. Для измерения скорости коррозии меди в отсутствие и в присутствии экстракта были применены методы потери массы меди, электрохимической поляризации и СЭИ. Концентрацию экстракта выбирали в пределах 2,5–20 мас.%. Наивысшая эффективность ингибирования $Z = 87\%$ при измерении СЭИ и концентрации экстракта 20%. Обнаружено, что эта величина по методу гравиметрии составляет 90,37% при той же концентрации экстракта. Для оценки морфологии поверхности меди и проведения элементного анализа поверхности авторы использовали СЭМ и энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС). В исследовании влияния температуры в диапазоне 298–338 К (с шагом 10 К) определяли влияние температуры на эффективность ингибирования при оптимальной концентрации экстракта. Показано, что эта величина не превышает 57% при 338 К. Адсорбция экстракта на меди может быть описана уравнением изотермы Ленгмюра.

Шен с соавторами [64] определили ингибирующие свойства самоорганизующихся монослоев (САМ) экстракта *Ginkgo biloba* на меди в 3,0% растворе NaCl. Они использовали методы ПДП и СЭИ. Метод СЭМ проводили для определения эффективности ингибирования самоорганизующихся монослоев. Кроме того, для подтверждения экспериментальных результатов были проведены квантово-химические расчеты. Электрохимические результаты подтверждают, что САМ экстракта *Ginkgo biloba* демонстрируют хорошую ингибирующую способность, которая увеличивается с повышением концентрации экстракта, времени сборки и температуры. Предполагается, что пленка проявляет антикоррозионные свойства для медной подложки с наибольшей величиной $Z = 97,86\%$. Модель изотермы адсорбции САМ экстракта *Ginkgo biloba* на меди соответствует изотермам Ленгмюра и Темкина. Квантово-химические расчеты показывают превосходное согласованность с экспериментами.

В щелочных средах

Онен и др. [65] определили ингибирующее действие экстракта корня *Cassia siamea* Lam на коррозию меди в 0,5 М растворах NaOH. Авторы использовали метод разницы адсорбции при 30°C и 40°C. Установлено, что экстракт ингибирует коррозию меди в 0,5 М растворах NaOH, причем эффективность ингибирования увеличивается до максимума $78,3 \pm 2,3\%$ с повышением его концентрации, но снижается с ростом температуры. Адсорбция экстракта корня *Cassia siamea* Lam на поверхности меди описывается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра.

Навафле и др. [66] исследовали ингибирующее действие экстракта *Inula viscosa* на коррозию меди в 1,0 М NaOH. Метод гравиметрии применялся при температурах от 298 до 328 К. Полученные этим методом результаты доказали, что экстракт *Inula viscosa* является ингибитором коррозии меди в щелочной среде, а его эффективность возрастает с увеличением концентрации экстракта. Однако замечено, что величина Z снижается с повышением температуры при всех $C_{\text{ин}}$. Самая высокая эффективность ингибирования составила 86,49% при температуре 298 К. Адсорбция экстракта *Inula viscosa* соответствует уравнению изотермы Лэнгмюра.

Джарайаман и Энтони [67] сообщили о действии экологически чистого экстракта *Citrus reticulata* как ингибитора коррозии меди в растворе 1,0 М NaOH. Авторы использовали метод гравиметрии при различных температурах от 298 до 328 К и показали, что защитные свойства экстракта *Citrus reticulata* усиливаются с повышением $C_{\text{ин}}$.

Алию и Онъедикачи [68] доказали ингибирующее действие фенольного экстракта *Gnetum africana* на коррозию меди в 1,0 моль/л гидроксида аммония. Для определения параметров коррозии использовали методы гравиметрический (по потере веса) и ПДП. Показано, что эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации экстракта.

Как в кислой, так и в щелочной среде

Из анализа литературы видно, что существует только одно исследование, показывающее ингибирующее действие на коррозию меди как в кислой, так и в щелочной среде. Исследование было проведено Рагхавендра и Бхат [69] изучили ингибирующее действие экстракта зрелой шелухи ореха Арека на коррозию меди в средах 0,5 М HCl и 0,5 М NaOH. Они применяли химические и электрохимические методы для определения ингибирующих характеристик этого экстракта. Результаты исследования гравиметрическим методом показывают, что максимальная эффективность ингибирования коррозии меди экстрактами в кислой и в щелочной среде обнаружена при 303К с продолжительностью контакта образцов с этими растворами 1 час, $Z=97,75\%$ в 0,5 М HCl и $Z=90,00\%$ в 0,5 М NaOH. Адсорбционные характеристики экстракта соответствуют уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра. Это показывает образование монослоя ингибитора на поверхности электродов. Результаты изучения коррозии меди в 0,5 М растворе NaOH методом потенциодинамической поляризации подтверждают, что экстракт зрелой шелухи ореха арека действует как эффективный ингибитор анодного типа, но в остальных случаях он является ингибитором смешанного типа. Из результатов изучения СЭИ авторы сделали вывод, что увеличение площади вдавленного полукруга с повышением концентрации этого экстракта свидетельствует об ингибирующей роли растительных экстрактов на коррозию меди. Дальнейшие методы инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR) и СЭМ показали способность экстракта образовывать защитную пленку на поверхности меди.

В кислых, нейтральных и щелочных средах.

Ингибирующее действие плодов *Citrillus colocynthis* на коррозию меди в 1 М растворах H_2SO_4 , NaCl и NaOH было опубликовано Аль Докхейли и др. [70]. Авторы провели исследования с использованием методов гравиметрии и ПДП. Согласно результатам, экстракты являются эффективными и отличными ингибиторами в кислой, нейтральной и щелочной среде. Потенциодинамические кривые показали, что экстракты плодов *Citrillus colocynthis* действуют как ингибиторы смешанного типа на всех изученных средах. Экстракт плодов *Citrillus colocynthis* показал лучшую эффективность защиты в кислой среде, чем в щелочной и нейтральной среде. Например, экстраполяции Тафеля дали максимальную эффективность ингибирования $Z = 98,4\%$ для H_2SO_4 , $97,0\%$ для NaOH и $86,3\%$ для среды NaCl при 303 К и 0,075 г/л. Результаты эксперимента соответствовали изотерме адсорбции Лэнгмюра.

Выводы

В этом обзоре обобщены свойства и защитное действие различных растительных экстрактов на коррозию меди в различных кислых средах, таких как HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 , нейтральном растворе NaCl и щелочных средах, таких как NaOH и NH_4OH . Как можно понять из рассмотрения обзора, в высокой эффективности защиты от коррозии исследуемых растительных экстрактов важны такие параметры, как агрессивные среды, концентрация экстракта и температура. Однако необходимо провести гораздо больше исследований по использованию растительных экстрактов против коррозии в промышленных условиях.

Литература

1. L. Valek and S. Martinez, Copper corrosion inhibition by Azadirachta indica leaves extract in 0.5 M sulphuric acid, *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 148–151. doi: [10.1016/j.matlet.2006.04.024](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.04.024)
2. F.S. de Souza, C. Giacomelli, R.S. Gonçalves and A. Spinelli, Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper, *Mater. Sci. Eng.*, 2012, **32**, 2436–2444. doi: [10.1016/j.msec.2012.07.019](https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.019)
3. B.A. Abd-El-Nabey, A.M. Abdel-Gaber, M.E.L.S. Ail and S. El-Housseiny, Inhibition Action of Cannabis Plant Extract on the Corrosion of Copper in 0.5 M H₂SO₄, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, **8**, 5851–5865. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)14727-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14727-4)
4. a. M. Bozorg, T.S. Farahani, J. Neshati, Z. Chaghazard and G.M. Ziarani, Myrtus communis as a green inhibitor for copper corrosion in sulphuric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 4295–4303. doi: [10.1021/ie404056w](https://doi.org/10.1021/ie404056w); b. K.S. Dahmani, M. Galai, M. Ouakki, A. Elgendy, R. Ez-Zriouli R. Lachhab, S. Briche and M. Cherkaoui, Corrosion inhibition of copper in sulfuric acid via environmentally friendly inhibitor (Myrtus Communis): Combining experimental and theoretical methods, *J. Mol. Liq.*, 2021, **347**, 117982. doi: [10.1016/j.molliq.2021.117982](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117982)
5. P. Karupphasamy, M. Ganesan, T. Rajendran and V.K. Sivasubramanian, The Inhibition Effect of the Extract of Naturally Occuring Compounds on the Corrosion of Copper and Brass in Acid medium, *J. Appl. Chem.*, 2014, **3**, 1789–1796
6. Z. Pilic and I. Martinovic, Effect of Helichrysum italicum on the corrosion of copper in simulated acid rain solution, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 2019, **33**, 449–457. doi: [10.15255/CABEQ.2019.1614](https://doi.org/10.15255/CABEQ.2019.1614)
7. K. Mzioud, A. Habsaoui, M. Ouakki, M. Galai, S. El Fartah and M. Ebn Touhami, Inhibition of copper corrosion by the essential oil of Allium sativum in 0.5 M H₂SO₄ solution, *SN Appl. Sci.*, 2020, **2**, 1611. doi: [10.1007/s42452-020-03393-8](https://doi.org/10.1007/s42452-020-03393-8)
8. a. B.K. Okeoma, Computational and Experimental studies on the inhibitive effects of Newboildia laevis extract and magnetic fields on copper corrosion in aqueous acidic media, *Int. Lett. Chem., Phy. Astron.*, 2015, **54**, 135–142. doi: [10.56431/p-y44pia](https://doi.org/10.56431/p-y44pia) b. B.K. Okeoma, M.H. Bejeka, C.S. Akajiaku and C.F. Eze, Experimental and Computational studies on the inhibitive effects of Newbouldia laevis extracts and magnetic fields on copper corrosion in aqueous acidic media, *Adv. Environ. Geol. Sci. Eng.*, 2015, **8**, 384–392
9. K. Krishnaveni and J. Ravinchandran, A study on the inhibition of copper corrosion in sulphuric acid by aqueous extract of leaves of Morinda tinctoria, *J. Fail. Anal. Prev.*, 2015, **15**, 711–721. doi: [10.1007/s11668-015-0002-0](https://doi.org/10.1007/s11668-015-0002-0)
10. B.A. Abd-El-Nabey, S. El-Housseiny, G.A. El-Naggar, E.A. Matter and G. Esmail, Inhibitive Action of Alhagi maurorum plant Extract on the Corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄, *Physical Chemistry*, 2015, **5**, 49–62. doi: [10.5923/j.pc.20150503.01](https://doi.org/10.5923/j.pc.20150503.01)

11. M. Ali and H.A. Allehaibi, The inhibitive performance of Fenugreek for corrosion of copper and nickel in sulfuric acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, **11**, 953–966. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)15897-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15897-4)
12. A. Hefnawy and S.F. Abdellah, Arghel Extract: a Promising Green corrosion Inhibitor, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, **53**, 1120–1124
13. Tan, S. Zhang, Y. Qiang, L. Feng, C. Liao, Y. Xu and S. Chen, Investigation of the inhibition effect of Montelukast sodium on the copper corrosion in 0.5 mol/L H₂SO₄, *J. Mol. Liq.*, 2017, **248**, 902–910. doi: [10.1016/j.molliq.2017.10.111](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.111)
14. G.I. Udom, G.A. Cookey and A.A. Abia, Corrosion Inhibition and Adsorption Characteristics of Myrianthus arboreus Leaves Extract on Copper in Sulphuric Acid Solution, *Chem. Sci. Int. J.*, 2018, **23**, 1–13
15. B.U. Ugi and M.E. Obeten, Inhibitory Impact of Crude Physiochemical Compounds of Symphytum Officinale (Comfrey) Leaves on the Corrosion of Copper by Hydrogen Tetraoxosulphate (IV) H₂SO₄ Acid Solution, SSRG, *Int. J. Appl. Chem.*, 2018, **5**, 22–32.
16. B. Tan, B. Xiang, S. Zhang, Y. Qiang, L. Xu, S. Chen and J. He, Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **582**, 918–931. doi: [10.1016/j.jcis.2020.08.093](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.093)
17. X. Zhang, W. Li, X. Zuo, B. Tan, C. Xu and Sh. Zhang, Investigating the inhibitive effect of Davidia involucrata leaf extract as a biological eco-friendly inhibitor for copper in acidic medium, *J. Mol. Liq.*, 2020, **395**, 115214. doi: [10.1016/j.molliq.2020.115214](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115214)
18. L. Gao, S. Peng, X. Huang and Z. Gong, A combined experimental and theoretical study of Pccpain as a biological eco-friendly inhibitor for copper corrosion in H₂SO₄ medium, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **511**, 145446. doi: [10.1016/j.apsusc.2020.145446](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145446)
19. X. Zhang, W. Li, G. Yu, X. Zuo, W. Luo, J. Zhang, B. Tan, A. Fu and S. Zhang, Evaluation of Idesia polycarpa Maxim fruits extract as a natural green corrosion inhibitor for copper in 0.5 M sulfuric acid solution, *J. Mol. Liq.*, 2020, **318**, 114080. doi: [10.1016/j.molliq.2020.114080](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114080)
20. Y. Wu, L. Guo and Y. She, Insight on the corrosion inhibition performance of psidium guajava linn leaves extract, *J. Mol. Liq.*, 2022, **346**, 117858. doi: [10.1016/j.molliq.2021.117858](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117858)
21. B. Tan, S. Zhang, X. Cao and A. Fu, Insight into the anti-corrosion performance of two food flavors as eco-friendly and ultra-high performance inhibitors for copper in sulfuric acid medium, *J. Colloid Interface. Sci.*, 2021, **609**, 838–851. doi: [10.1016/j.jcis.2021.11.085](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.085)
22. K.S. Dahmani, M. Galai, M. Cherkaoui, A. Elhasnaoui and A. El Hessni, Cinnamon essential oil as a novel eco-friendly corrosion inhibitor of copper in 0.5 M Sulfuric acid medium, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2017, **8**, 1676–1689
23. Y. Feng, J. He, Y. Zhan, J. An and B. Tan, Insight into the anti-corrosion mechanism Veratrum root extract as a green corrosion inhibitor, *J. Mol. Liq.*, 2021, **334**, 116110. doi: [10.1016/j.molliq.2021.116110](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116110)

24. Q. Xiang and J. He, Combining theoretical and experimental researches to insight the anti-corrosion nature of Citrus reticulata leaves extract, *J. Mol. Liq.*, 2021, **325**, 115218. doi: [10.1016/j.molliq.2020.115218](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115218)
25. H. Li, S. Zhang and Y. Qiang, Corrosion retardation effect of a green cauliflower extract on copper in H₂SO₄ solution: Electrochemical and theoretical explorations, *J. Mol. Liq.*, 2021, **321**, 114450. doi: [10.1016/j.molliq.2020.114450](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114450)
26. E.A. Şahin, Y.A. Dursun, M. Tunç, I.H. Geçibesler and R. Solmaz, Investigation of the Inhibition Effect of Palm (Phoenix dactylifera) Seed to the Corrosion of Copper, *Turkish J. Natur. Sci.*, 2021, **10**, 258–264.
27. Z. Gao, P. Sun, L. Du, X. Zhang, J. Bai, H. Xing and Y. Yan, Saccharum Officinarum Leaf Extract as Corrosion Inhibitor of Copper Corrosion in Sulphuric Acid Solution: Experiments and Theoretical Calculations, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2021, **16**, 211126. doi: [10.20964/2021.11.16](https://doi.org/10.20964/2021.11.16)
28. J. He, D. Yu, Q. Xu, G. Li, G. Chen, J. An, J. Yang and W. Li, Combining experimental and theoretical researches to insight into the anti-corrosion property of Morinda citrifolia Linn leaves extracts, *J. Mol. Liq.*, 2021, **325**, 115145. doi: [10.1016/j.molliq.2020.115145](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115145)
29. S. Yu, Y. Qiang, A. Fu and B. Tan, Luffa cylindrica roem leaves extract as the environmental-friendly inhibitor for copper in sulfuric acid environment, *J. Mol. Liq.*, 2021, **343**, 117619. doi: [10.1016/j.molliq.2021.117619](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117619)
30. L. Cao, Dimocarpus longan Lour leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Copper in Sulfuric Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2022, **17**, 220743. doi: [10.20964/2022.07.42](https://doi.org/10.20964/2022.07.42)
31. B. Tan, W. Lan, S. Zhang, H. Deng, Y. Qiang, A. Fu, Y. Ran, J. Xiong, R. Marzouki and W. Li, Passiflora edulia Sims leaves extract as renewable and degradedable inhibitor for copper in sulfuric acid solution, *Colloids Surf., A.*, 2022, **645**, 128892. doi: [10.1016/j.colsurfa.2022.128892](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128892)
32. C. Xiu, W. Li, B. Tan, X. Zuo and S. Zhang, Adsorption of Gardenia jasminoides fruits extract on the interface of Cu/H₂SO₄ to inhibit Cu corrosion: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.*, 2022, **345**, 116996. doi: [10.1016/j.molliq.2021.116996](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116996)
33. X. Zhang, L. Yang, Y. Zhang, B. Tan, X. Zheng and W. Li, Combined electrochemical/surface and theoretical assessments of Rosa laevigata extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for copper in acidic medium, *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, 2022, **136**, 104408. doi: [10.1016/j.jtice.2022.104408](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104408)
34. C. Xu, B. Tan, S. Zhang and W. Li, Corrosion inhibition of copper in sulfuric acid by Leonurus japonicus Houtt extract as a green corrosion inhibitor: Combination of experimental and theoretical research, *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, 2022, **139**, 104532. doi: [10.1016/j.jtice.2022.104532](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104532)
35. K. Dahmani, M. Galai, A. Ech-Chebab, M. Ouakki, L. Kadiri, A. Elgendy, R. Ez-Zrioli and M. Cherkaoui, Pistacia lentiscus extract as a green inhibitor for copper corrosion in 0.5 M of H₂SO₄: electrochemical characterization and theoretical investigations, *J. Appl. Electrochem.*, 2022, **52**, 1629–1646. doi: [10.1007/s10800-022-01732-8](https://doi.org/10.1007/s10800-022-01732-8)

-
36. Z. Xu, B. Tan, S. Zhang, J. Chen and W. Li, Exploring of an ecological corrosion inhibitor of wood hibiscus leaf extract for the Cu/H₂SO₄ system based on experimental study and theoretical calculations, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2023, **143**, 104686. doi: [10.1016/j.jtice.2023.104686](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104686)
37. N. Rhazzane, A. Imiai, R. el Brychy and H. Zejli, Corrosion Inhibition Potential of a Green Inhibitor ‘‘Red Algae’’ for Copper in 1 M Sulfuric Acid Solution Determined by Electrochemical Measurement, Weight Loss Technique, UV-Visible, FTIR Spectroscopy and Complemented with Surface, *J. Bio- and Tribo-Corros.*, 2023, **9**, 31. doi: [10.1007/s40735-023-00747-8](https://doi.org/10.1007/s40735-023-00747-8)
38. Y. Sun, Y. Zhang, C. Xu, B. Tan, W. Li, X. Z Heng and A. Brahmia, Honeysuckle extract as an environment-friendly corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid medium, *Ind. Crops Prod.*, 2023, **197**, 116551. doi: [10.1016/j.indcrop.2023.116551](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116551)
39. S. Rached, K. Mzioud, A. Habsaoui, M. Galai, K. Dahmani, M. Ouakki, S. EL Fartah, N. Dkhireche and M.E. Tauhami, Inhibition of Copper Corrosion in Sulfuric Acid by Mentha Pulegium L, *Port. Electrochim. Acta*, 2024, **42**, 137–153. doi: [10.4152/pea.2023420205](https://doi.org/10.4152/pea.2023420205)
40. a. F. Mounir, S. El Issami, Lh. Bazzi, R. Salghi, L. Bammou, L. Bazzi, A. Ceddine and O. Jbara, Copper Corrosion Behaviour in Phosphoric Acid Containing Chloride and its Inhibition by Artemisia Oil, *Int. J. Res. Rev. App. Sci.*, 2012, **13**, 574–587 b. F. Mounir, S. El Issami and L. Bazzi, Inhibition Action of Artemisia Plant Extract on the Copper Corrosion in Phosphoric Acid, *J. Adv. Chem.*, 2014, **8**, 1692–1699. doi: [10.24297/jac.v8i3.6610](https://doi.org/10.24297/jac.v8i3.6610)
41. F. Mounir, S.El Issami, L. Bazzi and A.C. Eddine, Application of cosmetic Argan oil as green corrosion inhibitor for copper in phosphoric acid medium, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2014, **5**, 2478–2483
42. F. Mounir, S. El Issami, Lh. Bazzi, R. Salghi, N. Abidi, S. Jodeh, L. Bazzi and A.C. Eddine, Green Approach to Corrosion Inhibition of Copper by two Oils of Argania Spinosa (L) in Phosphoric acid, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2015, **6**, 2066–2075
43. A.S. Fouda, F.I. El-Dossoki and A. El-Hussein, Inhibition of Copper in Binary Acid Mixtures (HNO₃+H₃PO₄) Using Tamarix Boveana Plant Extract, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, 1173–1181. doi: [10.1134/S2070205119060133](https://doi.org/10.1134/S2070205119060133)
44. M. Scendo, The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, 373–390. doi: [10.1016/j.corsci.2006.06.022](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.022)
45. D. Rani and S. Selvaraj, Inhibitive Action of Vitis vinifera (Grape) on Copper and Brass in Natural Sea Water environment, *Rasayan J. Chem.*, 2010, **3**, 473–482.
46. D.Rani and S.Selvaraj, Emblica officinalis (AMLA) leaves extract as corrosion inhibitor for copper and its alloy (Cu-27Zn) in natural sea water, *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2010, **2**, 140–150.

-
47. a. S. Gudić, E.E. Oguzie, A. Radonic, L. Visalovic, L. Smoljko and M. Kliskic, Inhibition of copper corrosion in chloride solution by caffeine isolated from black tea, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, 2014, **33**, 13–25. doi: [10.20450/mjcce.2014.441](https://doi.org/10.20450/mjcce.2014.441); b. T. Fallavena, M. Antonow and R.S. Gonçalves, Caffeine as non-toxic inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, 566–571; c. H. Messaoudi, F.Djazi, M. Litim, B. Keskin, M. Slimane and D. Bekhiti, Surface analysis and adsorption behavior caffeine as an environmentally friendly corrosion inhibitor at the copper /aqueous chloride solution interface, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2020, **34**, 2216–2244. doi: [10.1080/01694243.2020.1756156](https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1756156)
48. M. Emad and M. Al-Rasheedi, Nigella Sativa and Natural Honey as Corrosion Inhibitors for Copper in Cooling Water System, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2014, **6**, 201–206.
49. R. Oukhrib, S. El Issami, A. Chaouay, K. El Mouaden, A. Jmiai, B. El Ibrahimi, L. Bazzi, L. Bammou and M. Hilali, The inhibitory effect of Saffron extract (*Crocus sativus*, L) on copper corrosion in seawater, *Chem. Sci. Rev. Lett.*, 2015, **4**, 241–251.
50. P. Deivanayagam, I. Malarvizhi, S. Selvaraj and P. Deeparani, Corrosion inhibition efficiency of ethanolic extract of mimusops elengi leaves (MEL) on copper in natural sea water, *Inter. Multidiscip. Res. Develop.*, 2015, **2**, 100–107.
51. C. Rahai, M. Masmoudi, R. Abdelhedi, R. Sabot, M. Jeannin, M. Bouaziz and P. Refait, Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: a study by voltammetry around OCP, *J. Electroanal. Chem.*, 2016, **769**, 53–61. doi: [10.1016/j.jelechem.2016.03.010](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.010)
52. G.H. Kalada, K.O. Okorosaye and O.J. Abosede, Corrosion Inhibition of Copper in Seawater by Xanthosoma Spp Leaf Extract (XLE), *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.*, 2016, **3**, 34–40. doi: [10.20431/2349-0403.0312005](https://doi.org/10.20431/2349-0403.0312005)
53. B.S. Swaroop, S.N. Victoria and R. Manivannan, Azadirachta indica leaves extract as inhibitor for microbial corrosion of copper by *Arthrobacter sulfureus* in neutral pH conditions-A remedy to blue green water problem, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, **64**, 269–278. doi: [10.1016/j.jtice.2016.04.007](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.007)
54. R. Oukhrib, El Issami, B.El Ibrahimi, K. El Mouaden, L. Bazzi, L. Bammou, A. Chaouay, A. Salghi, S. Jodeh, B. Hammouti and A. Amin-Hami, Ziziphus lotus as green inhibitor of copper corrosion in natural sea water, *Port. Electrochim. Acta*, 2017, **35**, 187–200. doi: [10.4152/pea.201704187](https://doi.org/10.4152/pea.201704187)
55. A.M. Derna, C.M. Mendez, L.M. Gassa and A.E. Ares, Green extract of Mate Tea as Corrosion Inhibitor of Copper and Aluminium, *In book: Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress*, 2017. doi: [10.1007/978-3-319-52132-9_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-52132-9_14)
56. A. Agi, R. Junin, M. Rasol, A. Gbadamosi and R.G. Gunaji, Treated *Rhizophora mucronata* tannin as a corrosion inhibitor in chloride solution, *PloS One*, 2018, **13**, e0200595. doi: [10.1371/journal.pone.0200595](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200595)
57. I. Dhouibi, F. Masmoudi, M. Bouaziz and M. Masmoudi, A study of the anti-corrosive effects of essential oils of rosemary and myrtle for copper in chloride media, *Arabian J. Chem.*, 2021, **14**, 102961. doi: [10.1016/j.arabjc.2020.102961](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102961)

-
58. A. Esquivel-Lopez, C. Cuevas-Arteaga and M.G. Valladares-Cisneros, Study of the corrosion inhibition of copper in synthetic seawater by Equisetum arvense as green corrosion inhibitor, *Rev. Mex. Ing. Quim*, 2020, **19**, 603–616. doi: [10.24275/rmiq/Mat629](https://doi.org/10.24275/rmiq/Mat629)
59. M. H. Fekri, F. Omidali, M.M. Alemnezhad and A. Ghaffarinejad, Turnip peel extract as green corrosion bio-inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2022, **286**, 126150. doi: [10.1016/j.matchemphys.2022.126150](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126150)
60. D. Kasapovic, F. Korai and F. Bikic, Testing the effectiveness of raspberry flower extract as an inhibitor of copper's corrosion in 3% NaCl, *Zast. Mater.*, 2022, **63**, 115–121. doi: [10.5937/zasmat2202115K](https://doi.org/10.5937/zasmat2202115K)
61. Y. Liu, Y. Hu, H. Hao and X. Zheng, Electrochemical and theoretical Studies of Corrosion Inhibition Effect of Durio zibethinus Peel Extract on Copper in the Artificial Seawater, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2022, **17**, 220343. doi: [10.20964/2022.03.27](https://doi.org/10.20964/2022.03.27)
62. M. Zdrackovic, V. Grekulavic, J. Suljagic, D. Stankovic, S. Savic, M. Radovanovic and U. Stamenkovic, Influence of blackberry leaf extract on the copper corrosion behavior in 0.5 M NaCl, *Bioelectrochemistry*, 2023, **151**, 108401. doi: [10.1016/j.bioelechem.2023.108401](https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2023.108401)
63. M.M. Alemnezhad, A. Ghaffarinejad and F. Omidali, Carpobrotus edulis leaf extract as green corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution, *J. Adhes. Sci. Techol.*, 2023. doi: [10.1080/01694243.2023.2203302](https://doi.org/10.1080/01694243.2023.2203302)
64. S. Chen, H. Zang, Y. Qiang, B. Tan, Y. Wu and S. Chen, Self Assembled monolayers of Ginkgo biloba exocarp extract for corrosion protection of copper, *J. Mol. Liq.*, 2023, **382**, 121941. doi: [10.1016/j.molliq.2023.121941](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121941)
65. A. Onen, B.T. Nwifo and E. Ebenso, The Effects of Cassia Siamea Lam Root Extract on the Corrosion and Kinetics of Corrosion Process on Copper in Alkaline Solutions, *E-J. Chem.*, 2011, **8**, 1708–1713. doi: [10.1155/2011/372903](https://doi.org/10.1155/2011/372903)
66. M. Nawafleh, M. Irshedat, T. Bataineh, R. Muhaidat, M.A. Al-Qudah and A. Alomary, The Effects of Inula viscosa Extract on corrosion of copper in NaOH Solution, *Res. J. Chem. Sci.*, 2012, **2**, 37–41.
67. Y. Jarayaman and N. Antony, Ecofriendly extract of Citrus reticulata as corrosion inhibitor for copper in NaOH Solution, *Int. J. Chem. Chem. Res.*, 2015, **91**, 102–106.
68. A. Aliyu and E. Onyedikachi, Corrosion Inhibition Effect of Phenolic Extract of Gnetum africana on copper in 1.0 mol/dm³ Ammonium Hydroxide, *Am. Chem. Sci. J.*, 2014, **4**, 952–962. doi: [10.9734/ACSJ/2014/11661](https://doi.org/10.9734/ACSJ/2014/11661)
69. N. Raghavendr and J.I. Bhat, Chemical components of mature areca nut husk extract as a potential corrosion inhibition for mild steel and copper in both acid and alkali media, *Chem. Eng. Commun.*, 2018, **205**, 145–160. doi: [10.1080/00986445.2017.1370709](https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1370709)
70. M.E. Al-Dcokheily, H.M. Kredy and R.N. L-Jakery, Inhibition of Copper Corrosion in H₂SO₄, NaCl and NaOH Solutions by Citrullus colocynthis Fruit Extract, *J. Nat. Sci. Res.*, 2014, **4**, 60–73.

Plant extracts as corrosion inhibitors against copper corrosion – An overview. Part II.

S. Bilgiç

Ankara University, Faculty of Science, Department of Chemistry, 06100, Ankara, Turkey

E-mail: bilgic@science.ankara.edu.tr

Abstract

One of the corrosion prevention methods is to add chemical compounds called inhibitors in corrosive environments. Inhibitors can be inorganic or organic compounds. However, these compounds are dangerous for human health and environment because of their toxicity effects. In addition to obtain them is difficult and expensive. For this reason, corrosion inhibitors that are non-toxic, biocompatible, not harmful to human health and the environment, and which can be obtained easily and cheaply, are the subject of many researches in recent years. Scientists have focused on a new class of inhibitors such as plant extracts, fruit and vegetable extracts and essential oils. Plant extracts are the most studied class of these inhibitors, called green inhibitors. The protection effects of plant extracts are due to the adsorption of their molecules on the metal surface. They provide the metal with a protective film by blocking the active sites. The formation of film provides the metal surface with a physical barrier from corrosive media, and supplies protection effects from corrosive attacks. Copper is noble metal and as a result of this property, it shows to resist against to corrosion. However, certain conditions can cause corrosion on copper, such as polluted air, oxidizing acids, oxidizing heavy metal salts, sulfur ammonia and some sulfur and ammonia compounds. Therefore, the investigation of copper corrosion is significant. In this review, studies are summarized with plant extracts, which have an inhibitory effect on the corrosion of copper.

Keywords: *corrosion, copper, inhibitor, plant extracts.*

УДК 620.197.3

Адсорбция и защитные свойства замещенных малонатов натрия на никеле в нейтральных водных растворах

М.О. Агафонкина,^{1*} Н.П. Андреева,¹ Ю.И. Кузнецов¹ и
Х.С. Шихалиев²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия
²ФГБОУ ВО «ВГУ» Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

Аннотация

Изучено адсорбционное и защитное действие малоната натрия и его алкилпроизводных (C₂ и C₉) на поверхности никеля в нейтральном буферном растворе. Получены изотермы адсорбции малоната и его алкилпроизводных на окисленной поверхности никеля и определены величины свободной энергии адсорбции $-\Delta G_a^0$, которые лежат в пределах от 51 до 79 кДж/моль. Выявлена зависимость величины защитного эффекта от гидрофобности алкилмалонатов. Чем выше гидрофобность соединения, тем выше величина защитного эффекта. Разработана композиция малоната и лаурата натрия в соотношении 4:1, которая обладает более высоким защитным действием, чем сами малонат и лаурат натрия в отдельности.

Ключевые слова: никель, малонат натрия, алкилпроизводные малоната натрия, пассивность, потенциал питтингообразования, свободная энергия адсорбции, эллипсометрия.

Поступила в редакцию 29.11.2024 г.; После доработки 1.12.2024 г.; Принята к публикации 3.12.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-20-33](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-20-33)

Введение

Широкое промышленное применение никеля в виде покрытий, либо как компонента нержавеющей сталей и сплавов во многом связано с его пассивностью, которая протекает в широкой области pH [1]. Пассивные пленки (без осаждения на них гидроокиси) никеля очень тонкие 0,9–1,2 нм и их толщина d практически не зависит от приложенного потенциала.

Анализируя результаты многочисленных исследований Г. Штреблов [2] пришел к выводу, что пассивная пленка на поверхности никеля состоит из двух слоев: внутреннего NiO и внешнего Ni(OH)₂, который при увеличении анодного потенциала переходит в NiOOH. Однако Ni(OH)₂ не существует на поверхности в том же виде как в объемной фазе с ее гексагональной решеткой, а скорее является некоторой модификацией структуры NiO [3–5]. При любой модели пассивной пленки на никеле она включает лишь Ni²⁺, тогда как на железе ее образуют Fe²⁺, Fe³⁺ и возможно даже катионы большей валентности. Вероятно, по этой причине никель является хорошей моделью исследования начальных стадий депассивации металла и его ингибирования [6–8].

При исследовании пассивации никеля в водных средах наиболее информативными оказываются оптические методы, которые могут применяться одновременно с электрохимическими измерениями. Одним из таких методов является отражательная эллипсометрия. По-видимому, впервые пассивация никеля исследована эллипсометрическим методом в кислых сульфатных растворах (pH 3,15) [9]. Позже Н. Сато и К. Кудо [10] использовали эллипсометрический и кулонометрический методы для изучения пассивных пленок на никеле в боратном буфере pH 8,2. В нейтральных и щелочных растворах поведение никелевого электрода исследовалось эллипсометрическим методом в работах [11–15].

Пассивирующие свойства 1,2,3-бензотриазола (БТА) на никеле из водного нейтрального раствора изучены в [16]. На сплаве медь–никель защитные пленки, образованные БТА, исследованы в [17]. Ингибирование анодного растворения меди, никеля и железа проводили с помощью снятия анодных и катодных поляризационных кривых, а взаимодействие БТА с поверхностью этих металлов методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Авторы работы предположили, что БТА может существовать в виде нейтральной молекулы в комплексе с атомом никеля [Ni–БТА], поскольку частота валентного колебания в тригональной плоскости 1025 см⁻¹ близка к частоте нейтральной молекулы (1021 см⁻¹). Учитывая, что такой комплекс с никелем образуется из нейтральных молекул БТА, взаимодействие ингибитора с поверхностью должно быть слабым, а пленка [Ni–БТА], сформированная на поверхности никеля, не является такой же компактной, как в случае меди и железа. Этим и объясняется слабый ингибирующий эффект БТА на никеле.

Усиление адсорбционной способности БТА на окисленной поверхности никеля удалось достигнуть введением в 5-ое положение триазольного кольца атома хлора [18]. Адсорбция 5-хлорБТА по сравнению с БТА начинается при меньших концентрациях как на восстановленной, так и на окисленной поверхности никеля в нейтральном буферном растворе. Она характеризуется повышенной величиной стандартной свободной энергии адсорбции $-\Delta G_a^0$, превышающей в слабощелочных растворах 60 кДж/моль, что позволяет предположить хемосорбцию триазола на

оксиде никеля. Также стабилизация пассивного состояния никеля раствором 5-хлор-БТА в боратном буферном растворе pH 7,4–9,1 с 0,01 М хлорида натрия эффективнее, чем самим БТА.

Помимо соединений класса триазолов на никеле проводилось изучение адсорбционных и пассивирующих свойств порфиринов. В частности, димегина – динатриевой соли протопорфирина [19]. Проводили адсорбционные и поляризационные исследования при введении добавок димегина при $C_{\text{ин}} = 10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л. Проведенные электрохимические эксперименты доказали высокую эффективность димегина противостоять локальной депассивации никеля в хлоридном растворе: 5 мкмоль/л димегина сдвигает потенциал питтингообразования $E_{\text{пт}}$ на 0,1 В по сравнению с фоновой кривой, 10 мкмоль/л – на 0,13 В, 20 мкмоль/л – 0,17 В, 50 мкмоль/л – 0,19 В. Необходимо отметить, что добавки димегина на 3 порядка ниже, чем концентрация хлорида в боратном буфере. Из этих результатов можно сделать вывод о способности димегина образовывать с поверхностными ионами металла комплексы, противостоящие агрессивным хлорид-ионам в буфере. Адсорбция димегина происходит при меньших концентрациях на восстановленной поверхности никеля при $E = -0,65$ В с величиной $-\Delta G_a^0 = 75,3$ кДж/моль. Была выявлена также плоская ориентация аниона порфирина на поверхности никеля и вычислена толщина условного монослоя $d = 0,6$ нм.

В литературе приводится большое количество исследований органических ингибиторов коррозии в нейтральном водном хлоридном растворе на никеле, на его сплаве 30Ni–70Cu или латуни [20–32]. Изучено влияние 3-метил-4-амино-1,2,4-триазола (МАТА) на коррозионное поведение медно-никелевого сплава 70–30 (монель) в 3% растворе NaCl гравиметрическими, поляризационными и импедансометрическими методами. Поляризационные измерения показали, что МАТА является ингибитором смешанного типа (действует на анодную и катодную реакции), ингибируя коррозию монеля путем блокирования активных центров поверхности металла. Изменения емкости двойного слоя связаны с адсорбцией органического ингибитора на поверхности металла, что приводит к образованию защитной пленки. Толщина этой пленки растет с увеличением времени экспозиции.

Ранее в [33] мы исследовали адсорбцию и защитные свойства натриевых солей алкилмалоновых кислот по отношению к меди и показали, что увеличение энергии адсорбции от малоната (47,7 кДж/моль) до нонилмалоната (83,9 кДж/моль) коррелирует с увеличением количества атомов углерода в алкиле и, следовательно, с увеличением гидрофобности молекул или анионов. В настоящей работе продолжили исследование адсорбции натриевых солей малоновой и алкилмалоновой кислот из боратного буферного раствора на поверхности никеля. Для усиления ингибирующей и защитной способности были разработаны композиции малоната натрия с лауратом натрия.

Материалы и методы

Рабочие электроды для поляризационных и эллипсометрических измерений изготовлены из никеля марки Ni (99,99%). В исследованиях использовали малонат натрия и его 2-замещенные алкилмалонаты натрия $\text{NaOOCCH}(R)\text{COONa}$ с длиной алкила R : 2, 4, 7 и 9 атомов углерода, 1,2,3-бензотриазол (БТА) и лаурат натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{Na}$ (ЛН). Фоновый электролит – боратный буферный раствор pH 7,4. В этом растворе все изучаемые соединения хорошо растворимы при комнатной температуре.

Для эллипсометрических измерений применяли растворы с $C_{\text{ин}} = 10^{-6} - 10^{-9}$ М, для электрохимических исследований – концентраты 0,05 М. Для проведения эллипсометрических исследований металлический электрод из Ni шлифуется на оптическом стекле наждачными бумагами, постепенно уменьшая степень ее зернистости до получения зеркального блеска. Полируется на фетре, пропитанном взвесью окиси алюминия. Поверхность электрода обезжирена, если на ней при промывке дистиллированной водой удерживается капля влаги. Электрод с каплей влаги помещается в специально сконструированную тефлоновую ячейку с кварцевыми окнами для проведения одновременно эллипсометрических и электрохимических измерений.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности никеля проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный от потенциостата потенциал электрода и измерять эллипсометрический угол сдвиг фаз Δ . Точность в определении угла $\pm 0,05^\circ$. Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Воздушно образованную пленку оксида удаляли поляризацией при $E = -0,65$ В в течение 0,5 часа. Затем потенциал смещали к $E = 0,2$ В и электрод выдерживался при этом потенциале 2 часа для стабилизации оксидной пленки на электроде.

Чтобы получить изотерму адсорбции соединения, в ячейку с боратным буфером pH 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого вещества. Для каждой $C_{\text{ин}}$ угол Δ уменьшается во времени и через 60–80 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу между начальным значением угла (Δ_0) и после введения определенной порции ингибитора (Δ): $(-\delta\Delta) = \Delta - \Delta_0$. Эта разность нужна для построения зависимости $(-\delta\Delta)$ от логарифма $C_{\text{ин}}$. Экспериментальная зависимость изменения угла Δ от $\lg C_{\text{ин}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\theta = f(\ln C)$ и рассчитывается величина $-\Delta G_a^0$.

Адсорбция изученных соединений адекватно описывается полным уравнением Темкина [34]:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + C \cdot B_{\max}}{1 + C \cdot B_{\min}} \quad (1)$$

где f – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; $B_{\max}$ и $B_{\min}$ – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции. Величина B связана со свободной энергией адсорбции $-\Delta G_a^0$ соотношением:

$$B_{\max, \min} = \exp[-\Delta G_{a, \max(\min)}^0 / RT] \quad (2)$$

При определении $-\Delta G_{a, \max}^0$ и $-\Delta G_{a, \min}^0$, коэффициента f , $B_{\max}$ и $B_{\min}$ использовали методику, описанную ранее в [34].

Электрохимические исследования заключались в получении анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с добавлением 0,01 М NaCl и определенных концентраций ОИК. Их получали на электродах из никеля в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 180–1000 и обезжиривали ацетоном.

Проводили две серии опытов: с катодным удалением воздушнообразованной оксидной пленки и без него.

В первой серии опытов удаление воздушнообразованной плёнки оксидов на образце (выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E = -0,65$ В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор органического ингибитора коррозии, ОИК снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0,2 мВ/с.

Потенциал локальной депассивации электрода хлорид-ионами $E_{\text{пт}}$ определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой, с дальнейшей визуальной идентификацией питтинга на поверхности. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ составляет 0,01 В. Защитный эффект ОИК на никеле оценивали по величине возрастания $E_{\text{пт}}$, вызванного введением его в фоновый раствор, т.е. $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$.

Во второй серии опытов никелевый электрод погружали в боратный буфер с 0,01 М NaCl на 15 мин, после установления $E_{\text{кор}}$, вводили ОИК и снова ожидали 15 мин, после установления нового $E_{\text{кор}}$, задавали запись анодной поляризационной кривой.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Адсорбционные измерения

Процесс формирования защитной пленки на никеле начинается с адсорбции ОИК на его поверхности из раствора или газовой фазы. В нашем случае, процесс формирования условного монослойного заполнения анионами ОИК на окисленной поверхности никеля проводили при постоянном наложении потенциала $E=0,2$ В в боратном буферном растворе pH 7,4.

Адсорбция малоната натрия начинается в области концентраций $\lg C = -7,3$ и уже при $\lg C = -6,8$ наблюдается полное заполнение поверхности, т.н. условный монослой (Рисунок 1а, 1б). Изменение эллипсометрического угла Δ составляет $0,21^\circ$. Расчет свободной энергии адсорбции по полной изотерме Тёмкина дает $-\Delta G_{a,\max}^0 = 51,6$ кДж/моль. Это величина близка к $-\Delta G_{a,\max}^0$ на меди, но ниже, чем на медном сплаве МНЖ5-1.

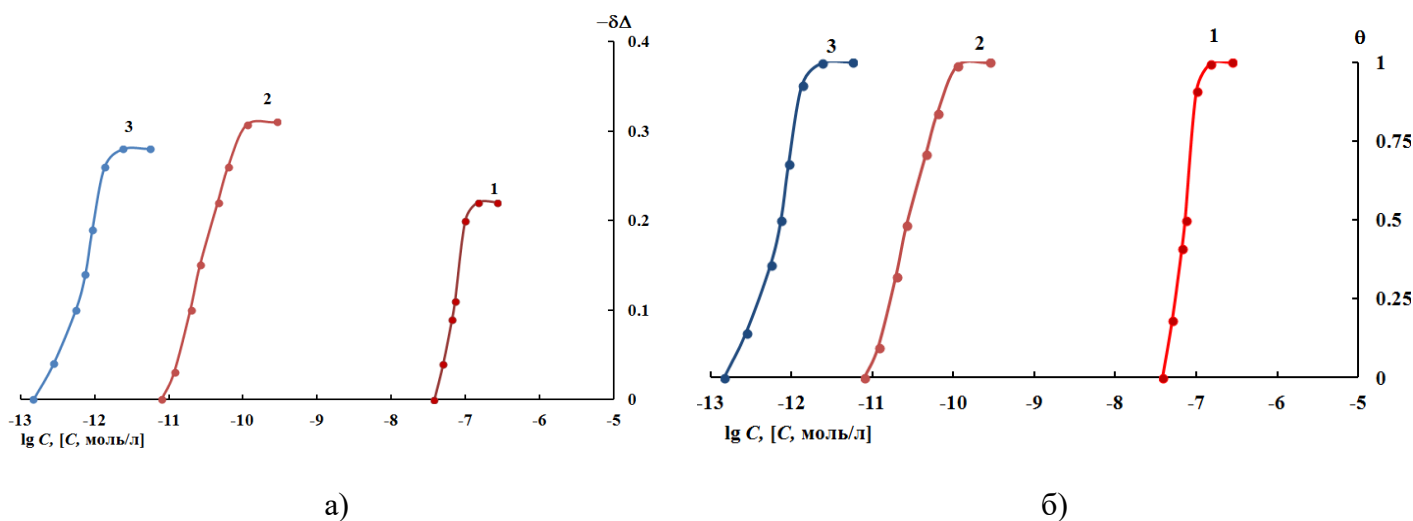


Рисунок 1. Зависимость изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) (а) и степени заполнения поверхности (б) от концентрации натриевых солей дикарбоновых кислот: 1 – малоновой, 2 – этилмалоновой (C_2), 3 – нонилмалоновой (C_9) в боратном буферном растворе pH 7,4 на окисленной поверхности никеля при $E=0,2$ В.

Введение этильного алкила в малонат натрия сдвигает начало адсорбционного слоя на 3,5 порядка в область более низких концентраций. Начало адсорбционной зависимости в области $\lg C = -11,05$ и уже при $\lg C = -9,7$ формируется условный монослой. Величина $-\Delta G_{a,\max}^0 = 70$ кДж/моль сопоставима с $-\Delta G_{a,\max}^0$ на меди и на 8 кДж/моль ниже, чем на медном сплаве (Таблица 1).

При удлинении алкила до нонила происходит дальнейшее смещение начала адсорбционной зависимости в область низких концентраций, аналогично тому, как

это происходило ранее на окисленной поверхности меди при $E=0,0$ В в нейтральном буферном растворе. На никеле при $E=0,2$ В адсорбция нонилмалоната натрия начинается при $\lg C=-12,9$ кДж/моль. Это почти на 5 порядков ниже, чем незамещенный малонат натрия. Значение $-\Delta G_{a,\max}^0 = 79,9$ кДж/моль немного выше $-\Delta G_{a,\max}^0$ на меди и на 10 кДж/моль ниже, чем на медном сплаве (Рисунок 1, Таблица 1).

Таблица 1. Адсорбционные характеристики изотерм для малоната, этилмалоната и нонилмалоната натрия на поверхности меди и медного сплава МНЖ5-1 при потенциале $E=0,0$ В, никеля при $E=0,2$ В: минимальные и максимальные значения B , $-\Delta G_{a,\max}^0$ и фактора f .

Ингибитор	Металл	$B_{i,\max}$ л/моль	$B_{i,\min}$ л/моль	$-\Delta G_{a,\min}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{a,\max}^0$, кДж/моль	f
Малонат натрия	Медь	$0,43 \cdot 10^7$	$0,08 \cdot 10^7$	43,6	47,7	1,65
	МНЖ5-1	$1,8 \cdot 10^{11}$	$8,11 \cdot 10^{10}$	72,1	74,1	0,78
	Никель	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	49,9	51,6	0,71
Этил- малонат натрия	Медь	$0,28 \cdot 10^{11}$	$0,14 \cdot 10^{11}$	67,6	69,4	0,70
	МНЖ5-1	$9,06 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$	76,6	78,1	0,59
	Никель	$3,47 \cdot 10^{10}$	$5,86 \cdot 10^9$	65,6	70,0	1,77
Нонил- малонат натрия	Медь	$9,0 \cdot 10^{10}$	$2,77 \cdot 10^{10}$	69,5	72,4	1,17
	МНЖ5-1	$8,5 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	86,3	89,4	1,22
	Никель	$1,85 \cdot 10^{12}$	$5,55 \cdot 10^{11}$	76,9	79,9	1,21

Поляризационные измерения никеля в присутствии алкилмалонатов натрия

В процессе формирования защитного слоя анионами алкилмалонатов образуется барьер, способный противостоять действию агрессивных хлорид-анионов из нейтрального боратного буфера pH 7,4 с добавкой 0,01 М хлорида натрия. В [35] нами изучались защитные свойства малоната натрия и его алкилпроизводных на меди. Показано, что для всех соединений при 3 ммоль/л имеет место небольшое увеличение $E_{\text{кор}}$, наиболее заметное для C_9 . Ингибирующий эффект в области активного растворения наблюдается для всех алкилмалонатов, что выражается в снижении плотности тока пассивации. При этом наиболее гидрофильные малонат и этилмалонат слабо препятствуют локальной депассивации меди. Установлено, что гидрофобность молекул алкилмалонатов закономерно увеличивается с ростом длины углеводородной цепи. (Таблица 2). С ростом гидрофобности поверхностная активность алкилмалонатов увеличивается и, следовательно, увеличивается их ингибирующее действие.

Аналогичная картина наблюдается на никеле: чем больше гидрофобность алкилмалоната, тем выше $E_{пт}$ на никеле. Эти значения получены из серии поляризационных измерений, полученных при предварительном восстановлении никеля в течение 15 мин при $-0,85$ В. Однако снижения токов активного растворения не наблюдается, так как никель изначально находится в пассивном состоянии. При $C_{ин}=5$ ммоль/л для самого малоната защитный эффект при локальной депассивации электрода не велик $\Delta E=0,02$ В, но с увеличением длины алкила он растет. Для этилмалоната $\Delta E=0,04$ В, а для нонилмалоната $\Delta E=0,16$ В.

Для сравнения защитного действия на никеле, обусловленного алкилмалонатами, дополнительно проводилось изучение 1,2,3-бензотриазола (БТА) и лаурата натрия. БТА со своей гидрофобностью $\lg P=1,29$ располагается в интервале ее величин между этил- и бутилмалоната натрия. ΔE для БТА составляет $0,08$ В, что в пределах ошибки измерения адекватно вписывается в зависимость защитного эффекта от гидрофобности соединения.

Для лаурата натрия значение коэффициента гидрофобности самое высокое и, следовательно, защитный эффект также максимальный, который удалось получить на никеле при $C_{ин}=5$ ммоль/л.

Таблица 2. Гидрофобные характеристики малоната натрия и его производных ($\lg P$, $\lg D$), а также величины $E_{кор}$ и $E_{пт}$, взятые из анодных поляризационных кривых никеля, полученных в боратном буфере pH 7,4, содержащем $0,010$ моль/л NaCl и $0,005$ М ОИК после предварительного восстановления образованной на воздухе оксидной пленки на электроде. Величины $\lg D$ и $\lg P$ рассчитаны с помощью программы ACD Labs.

Вещество	$\lg P$	$\lg D$	$E_{кор}, \text{ В}$ $C_{ин}=5 \text{ ммоль/л}$	$E_{пт}, \text{ В}$	$\Delta E, \text{ В}$
Фон	–	–	0,02	0,41	–
Малонат натрия	–0,56	5,26	0,07	0,46	0,05
Этилмалонат натрия	0,32	4,38	0,09	0,48	0,07
Бутилмалонат натрия	1,38	3,27	0,12	0,49	0,08
Гептилмалонат натрия	2,98	1,68	0,14	0,59	0,18
Нонилмалонат натрия	4,04	0,62	0,16	0,62	0,21
Лаурат натрия	5,03	2,44	0,06	0,82	0,41
1,2,3-бензотриазол	1,29	1,50	0,02	0,57	0,16

Вторая серия поляризационных измерений это отсутствие катодного восстановления никеля перед введением ОИК (Рисунок 2). Важно отметить, что в этом случае фоновая кривая никеля имеет 2 ярко выраженных пика активного растворения, что не наблюдалось при предварительном катодном восстановлении.

Уже введение 5 ммоль/л алкилмалонатов натрия способствует самопроизвольной пассивации никелевого электрода и облагораживает $E_{пт}$ на 0,05 В для нонилмалоната натрия (Рисунок 2). Для БТА располагается между бутил и гептилмалонатом натрия, что снова подчиняется зависимости защитного эффекта от коэффициента гидрофобности. Максимальная защита никеля достигается лауратом натрия и составляет 0,11 В.

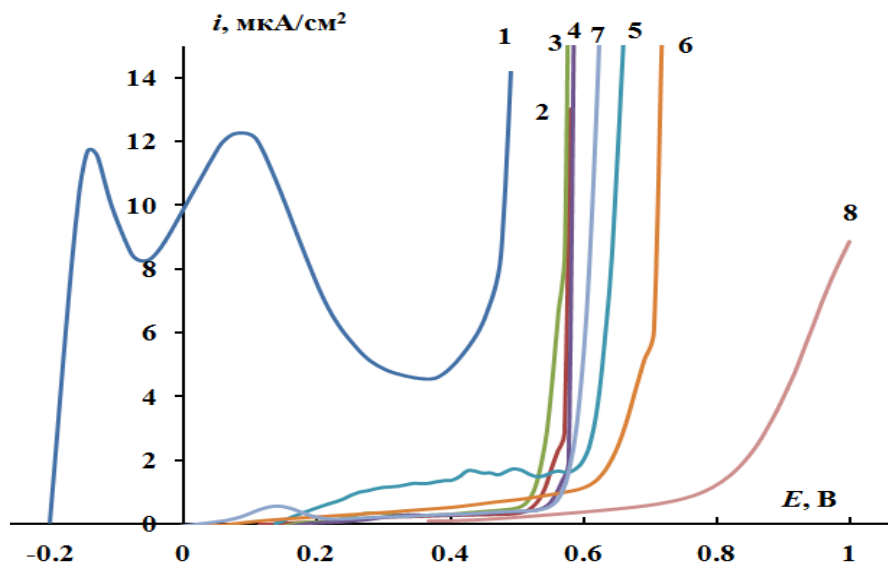


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые никеля без предварительного его восстановления в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl (1) с добавкой натриевых солей малоновой кислоты (2) и ее замещенных при $C_{ин} = 5$ ммоль/л: этил (3), бутил- (4), гептил- (5), нонил- (6), БТА (7) и лаурата натрия (8).

Для снижения токсичного воздействия на окружающий мир и природную воду, нами предложена композиция на основе нетоксичного малоната натрия в смеси с лауратом натрия при их разных соотношениях. Величины $E_{пт}$ для никеля (без предварительного восстановления его оксида) измерялись на анодных поляризационных кривых, полученных в боратном буферном растворе с 0,01 М NaCl (Рисунок 3). Как видно из рисунка сам малонат натрия обеспечивает $E_{пт} = 0,46$ В, а лаурат натрия $E_{пт} = 0,82$ В. При их смешивании 4 ммоль/л малоната натрия + 1 ммоль/л лаурата натрия $E_{пт}$ становится 1,1 В, что является лучшим результатом. Если использовать соотношение наоборот, 4 ммоль/л лаурата натрия и 1 ммоль/л малоната натрия, то $E_{пт} = 0,89$ В, что всего на 0,07 В выше самого лаурата натрия. Другие соотношения лаурата и малоната натрия в композиции не обладают взаимным влиянием компонентов, как это наблюдалось выше.

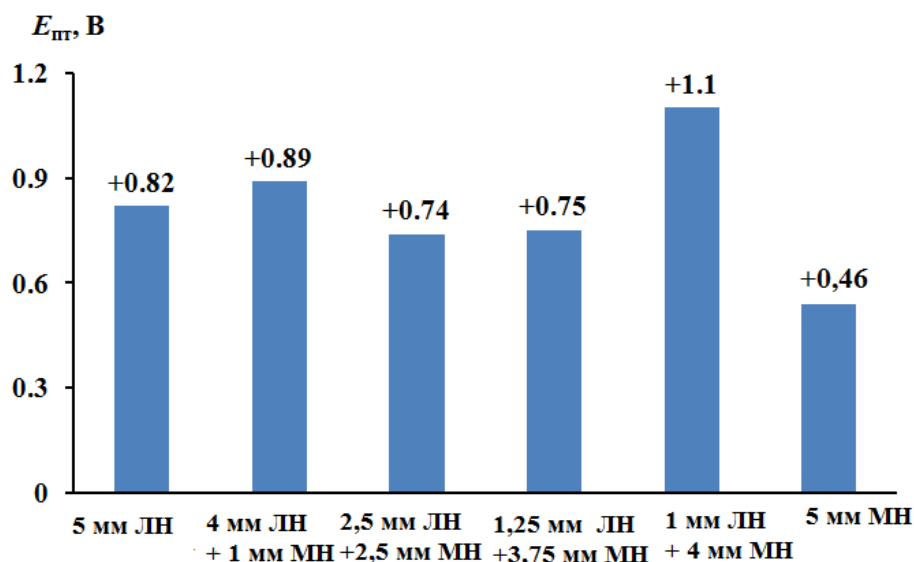


Рисунок 3. Зависимость величины защитного эффекта ΔE от соотношения малоната натрия (МН) и лаурата натрия (ЛН) в их смеси на пассивной поверхности никеля в нейтральном буферном растворе с 0,01 М хлорида натрия.

Выводы

1. Адсорбция малоната и его алкилпроизводных изучена на окисленной поверхности никеля в нейтральном боратном буферном растворе. Получены изотермы адсорбции, которые рассчитаны по полной изотерме Темкина с величинами $-\Delta G_{a, \max}^0$, указывающим даже для самого малоната (51,6 кДж/моль) а тем более для этилмалоната (70 кДж/моль) и нонилмалоната натрия (79,9 кДж/моль) на хемосорбционное взаимодействие анионов алкилмалонатов с поверхностью никеля.
2. Выявлена зависимость величины защитного эффекта ΔE от числа атомов углерода в структуре алкилмалоната: он возрастает с ростом длины алкила.
3. Разработана композиция малоната и лаурата натрия в соотношении 4:1, которая обладает более высоким защитным действием, чем малонат и лаурат натрия по отдельности.

Список литературы

1. *Коррозия*, Справочник под ред. Л.Л. Шрайера, Пер. с английского под ред. В.С. Синявского, 1981, М.: Металлургия, С. 632.
2. Н.Н. Strehblow, *In book: Surface and Interface Characterization in Corrosion*, 1994, Houston, NACE International, 179.
3. B. MacDougall and J.M. Graham, *In book: Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, Ed.: P. Marcus and J. Oudar, 1995, N.-Y.: Marcel Dekker, 143.

-
4. E. Sikora and D.D. Macdonald, Nature of the passive film on nickel, *Electrochim. Acta*, 2002, **48**, no. 1, 69–77. doi: [10.1016/S0013-4686\(02\)00552-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00552-2)
 5. E.E. Abd and El Aal, Anodic oxide films on nickel electrode in borate solutions, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, no 1, 641–658. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00135-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00135-X)
 6. Ю.И. Кузнецов и О.А. Лукьянчиков, Реакционная способность карбоксилсодержащих анионов при локальном растворении металлов, *Доклады АН СССР*, 1986, **291**, № 4, 894–898.
 7. Ю.И. Кузнецов и О.А. Лукьянчиков, О влиянии солей замещенных бензойных кислот на локальное растворение металлов, *Электрохимия*, 1987, **23**, № 9, 1225–1231.
 8. Ю.И. Кузнецов и О.А. Лукьянчиков, О депассивации никеля в нейтральных растворах аминокислот, *Защита металлов*, 1988, **24**, № 6, 930–937.
 9. J.O. Bockris, A.K.N. Reddy and B. Rao, An Ellipsometric Determination of the Mechanism of Passivity of Nickel, *J. Electrochem. Soc.*, 1966, **113**, no. 11, 1133–1144. doi: [10.1149/1.2423775](https://doi.org/10.1149/1.2423775)
 10. N. Sato and K. Kudo, An ellipsometric study of anodic passivation of nickel in borate buffer solution, *Electrochim. Acta*, 1974, **19**, no. 8, 461–470. doi: [10.1016/0013-4686\(74\)87025-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(74)87025-8)
 11. З.И. Кудрявцева, Л.А. Буркальцева и А.Г. Пшеничников, Применение эллипсометрического метода для исследования поверхностных свойств никелевых электродов в щелочном электролите, *Электрохимия*, 2004, **40**, № 11, 1409–1415.
 12. А.Г. Пшеничников, З.И. Кудрявцева, Л.А. Буркальцева, Н.А. Жучкова и Н.А. Шумилова, Исследование состояния поверхности никелевого электрода эллипсометрическим и потенциодинамическим методами, *Электрохимия*, 1980, **16**, № 2, 161–165.
 13. J.L. Ord, An Ellipsometric Study of the Anodic Oxidation of Nickel in Neutral Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, no. 11, 1714–1719. doi: [10.1149/1.2133142](https://doi.org/10.1149/1.2133142)
 14. З.И. Кудрявцева, В.А. Опенкин, Н.А. Жучкова, Е.И. Хрущева и Н.А. Шумилова, Исследование адсорбции кислорода на никеле в щелочных электролитах эллипсометрическим и электрохимическим методами, *Электрохимия*, 1975, **11**, № 10, 1488–1492.
 15. W. Visscher, Ellipsometry of nickel-oxides and -hydroxides in alkaline electrolyte, *Le Journal de Physique Colloques*, 1983, **44**, no. (C10), 213–216. doi: [10.1051/jphyscol:19831044](https://doi.org/10.1051/jphyscol:19831044)
 16. P.G. Cao, J.L. Yao, J.W. Zheng, R.A. Gu and Z.Q. Tian, Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions As Observed with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Langmuir*, 2002, **18**, no. 1, 100–104. doi: [10.1021/la010575p](https://doi.org/10.1021/la010575p)

-
17. J.M. Maciel, R.F.V.V. Jaimes, P. Corio, J.C. Rubim, P.L. Volpe and A.A. Neto, The characterisation of the protective film formed by benzotriazole on the 90/10 copper–nickel alloy surface in H_2SO_4 media, 2008, *Corros. Sci.*, **50**, no. 3, 879–886. doi: [10.1016/j.corsci.2007.10.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.10.011)
 18. Н.П. Андреева, Ю.Я. Андреев, Л.И. Есина и Ю.И. Кузнецов, Стабилизация пассивного состояния никеля адсорбцией 1,2,3-бензотриазолов в нейтральном растворе, *Коррозия: материалы, защита*, 2013, № 1, 13–19.
 19. O.Y. Grafov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazanskii and Y.I. Kuznetsov, Adsorption of Depocolin and Dimegin on Nickel from Neutral Aqueous Solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, **55**, no. 7, 1304–1310. doi: [10.1134/s2070205119070074](https://doi.org/10.1134/s2070205119070074)
 20. T. Chieb, K. Belmokre, M. Benmessaoud, S.El Hassane Drissi, N. Hajjaji and A. Srhiri, The Inhibitive Effect of 3-Methyl 4-Amino 1,2,4-Triazole on the Corrosion of Copper-Nickel 70–30 in NaCl 3% Solution, *Mater. Sci. Appl.*, 2011, **2**, 1260–1267. doi: [10.4236/msa.2011.29170](https://doi.org/10.4236/msa.2011.29170)
 21. B. Jiang, S.L. Jiang, X. Liu, A.L. Ma and Y.G. Zheng, Corrosion Inhibition Performance of Triazole Derivatives on Copper-Nickel Alloy in 3.5 wt.% NaCl Solution, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2015, **24**, no. 12, 4797–4808. doi: [10.1007/s11665-015-1759-8](https://doi.org/10.1007/s11665-015-1759-8)
 22. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, I. Skugor, and Z. Grubac, Copper-Nickel Alloys Modified with Thin Surface Films: Corrosion Behaviour in the Presence of Chloride Ions, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 1, 347–352. doi: [10.1016/j.corsci.2010.09.041](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.041)
 23. M. Elbakri, R. Tourir, M.E. Touhami, A. Srhiri, and M. Benmessaoud, Electrosynthesis of Adherent Poly(3-Amino-1,2,4-Triazole) Films on Brass Prepared in Nonaqueous Solvents, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no. 6, 1538–1545. doi: [10.1016/j.corsci.2008.02.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.014)
 24. R.J.K. Wood, S.P. Hutton, and D.J. Schiffrin, Mass-Transfer Effects of Noncavitating Seawater on the Corrosion of Cu and 70Cu-30Ni, *Corros. Sci.*, 1990, **30**, no. 12, 1177–1201. doi: [10.1016/0010-938X\(90\)90198-E](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90198-E)
 25. X.L. Zhu and T. Lei, Characteristics and Formation of Corrosion Product Films of 70Cu-30Ni Alloy in Seawater, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 1, 67–79. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00041-5)
 26. S.J. Yuan and S.O. Pehkonen, Surface Characterization and Corrosion Behaviour of 70/30 Cu–Ni Alloy in Pristine and Sulfide-Containing Simulated Seawater, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no. 3, 1276–1304. doi: [10.1016/j.corsci.2006.07.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.07.003)
 27. R.S. Goncalves, D.S. Azambuja, and A.M.S. Lucho, Electrochemical Studies of Propargyl Alcohol as Corrosion Inhibitor for Nickel, Copper, and Copper/Nickel (55/45) Alloy, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 3, 467–479. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00069-5)

-
28. Z. Mountassir and A. Srhiri, Electrochemical Behaviour of Cu–40Zn in 3% NaCl Solution Polluted by Sulphides: Effect of Aminotriazole, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no. 3, 1350–1361. doi: [10.1016/j.corsci.2006.07.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.07.001)
29. M.M. Antonijevic, S.M. Milic, S.M. Serbula, and G.D. Bogdanovic, The Influence of Chloride Ions and Benzotriazole on the Corrosion Behaviour of Cu37Zn Brass in Alkaline Medium, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, no. 18, 3693–3701. doi: [10.1016/j.electacta.2005.01.023](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.023)
30. W.A. Badawy, K.M. Ismail, and A.M. Fathi, Corrosion Control of CuNi Alloys in Neutral Chloride Solutions by Amino Acids, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, no. 20, 4182–4189. doi: [10.1016/j.electacta.2005.11.037](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.037)
31. I. Milošev and M. Metikoš-Huković, Passive films on 90Cu-10Ni alloy: The Mechanism of Breakdown in Chloride Containing Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 61–67.
32. F. Mohamed Mahgoub and A. Mohamed Hefnawy, Inhibition Mechanism of Pitting Corrosion of Nickel in Aqueous Medium by Some Macrocyclic Compounds, *Open J. Phys. Chem.*, 2012, **2**, no. 4, 221–227. doi: [10.4236/ojpc.2012.24030](https://doi.org/10.4236/ojpc.2012.24030)
33. I.A. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and Yu.A. Kovygin, Protection of copper against corrosion in neutral solutions by salts of 2-alkylmalonic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1401–1417. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-29](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-29)
34. М.О. Агафонкина, Н.П. Андреева, Ю.И. Кузнецов, С.Ф. Тимашев, Замещенные бензотриазолы как ингибиторы коррозии меди в буферном боратном растворе, *Журнал физической химии*, 2017, **91**, № 8, 1294–1301. doi: [10.7868/S0044453717080027](https://doi.org/10.7868/S0044453717080027)
35. И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина, Адсорбция анионов 2-алкилмалоновых кислот на меди и защита ее от коррозии в хлоридных растворах, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, № 2, 81–94. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94)

Adsorption and protective properties of substituted sodium malonates on nickel in neutral aqueous solutions

M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev

The adsorption and protective action of sodium malonate and its alkyl derivatives (C₂ and C₉) on the surface of nickel in a neutral buffer solution was studied. Adsorption isotherms of malonate and its alkyl derivatives on the oxidized surface of nickel were obtained and the values of free energy of adsorption $-\Delta G_a^0$ were determined, which lie in the range from 51 to 79 kJ/mol. The dependence of the protective effect on the hydrophobicity of alkylmalonates was revealed. The higher the hydrophobicity of the compound, the higher the protective effect. A composition of sodium malonate and laurate in a ratio of 4:1 has been developed, which has a higher protective effect than sodium malonate and laurate alone.

Keywords: *nickel, sodium malonate, alkyl derivatives of sodium malonate, passivity, pitting potential, free energy of adsorption, ellipsometry.*

УДК 620.197.3

О влиянии соотношения октадециламина и 1,2,3-бензотриазола на защитные свойства их смеси при камерной обработке стали. 2. Раздельное внесение компонентов

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

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

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

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

Аннотация

В работе коррозионными и электрохимическими методами изучена камерная защита углеродистой стали октадециламином, 1,2,3-бензотриазолом и бинарными ингибиторами на их основе. Показано, что антагонизм защитного действия октадециламина и 1,2,3-бензотриазола при введении их в камеру в виде гомогенизированной смеси, связан в основном с взаимодействием компонентов в навеске ингибитора. С точки зрения практического использования, раздельное введение октадециламина и 1,2,3-бензотриазола в камеру предпочтительнее по сравнению с использованием их гомогенизированной смеси. Оптимальным для защиты углеродистой стали является введение в камеру равных по массе количеств октадециламина и 1,2,3-бензотриазола. Механизм действия бинарного ингибитора блокировочный. При этом, защитное действие изученных камерных ингибиторов связано со стабилизацией пассивного состояния стали.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, углеродистая сталь, камерный ингибитор, октадециламин, бензотриазол, вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса.

Поступила в редакцию 22.10.2024 г.; После доработки 08.11.2024 г.; Принята к публикации 29.11.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-34-44](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-34-44)

Введение

Одним из эффективных методов защиты металлов от атмосферной коррозии является применение парофазных ингибиторов – летучих [1–13] или камерных (КИН) [14–17]. Метод камерной обработки (КО), основанный на использовании

КИН, разработан в ИФХЭ РАН несколько лет назад. Он подразумевает воздействие на металлоизделия паров малолетучих в обычных условиях соединений в герметично закрытой камере при повышенных температурах [14]. В течение КО на поверхности металла из газовой фазы адсорбируются наноразмерные слои ингибиторов, защищающие изделия от атмосферной коррозии после его извлечения из камеры.

Ранее описан эффективный КИН атмосферной коррозии стали – смесь октадециламина (ОДА) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) [15]. Однако авторы не анализировали влияние соотношения компонентов смеси на эффективность защиты, полагая, что ОДА и БТА не взаимодействуют друг с другом. Отметим, что в отсутствии взаимодействия компонентов, состав паров смесевых КИН, определяющий эффективность защиты, не зависит от их соотношения. При этом защитное действие смеси выше, чем у компонентов. Тем не менее, исключить взаимодействие слабых основания – ОДА и кислоты – БТА в объеме ингибитора, в газовой фазе и адсорбционных слоях нельзя.

Экспериментальной проверке наличия взаимодействий ОДА и БТА посвящена работа [17]. В ней изучали влияние соотношения компонентов этого КИН на его защитное последствие (ЗП) при введении ОДА и БТА в камеру в виде гомогенизированной смеси. Установлено, что при таком введении ЗП ингибитора зависит от соотношения компонентов. Наилучшие результаты демонстрировал ингибитор, содержащий 75% масс. ОДА. При этом компоненты характеризовались антагонизмом защитного действия. Ответ на вопрос является ли такой антагонизм следствием взаимодействия ОДА и БТА в навеске ингибитора могли дать результаты эксперимента с отдельным (в 2 бюксах) введением этих веществ в камеру.

В связи с этим в настоящей работе исследовали влияние соотношения ОДА и БТА на защитные свойства их смеси при отдельном введении этих соединений в камеру.

Методика эксперимента

Методики подготовки образцов и электродов, условия их КО, проведения коррозионных опытов, поляризационных и импедансометрических измерений аналогичны описанным ранее в [17]. Основным отличием было отдельное введение ОДА и БТА в камеру.

Отметим некоторые различия в обработке результатов спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Все диаграммы Найквиста, как и ранее, описывали эквивалентной схемой Мансфелда (Рисунок 1)¹.

¹ Соответствие экспериментальных данных расчетным составляло не менее 98%.

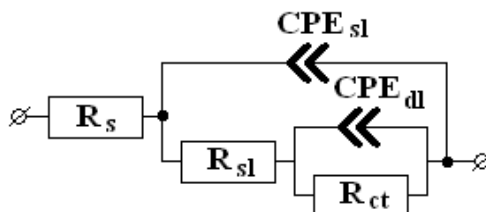


Рисунок 1. Модифицированная эквивалентная схема Мансфельда.

На основе ее номиналов в соответствии с рекомендациями [18] вычисляли парциальные коэффициенты защиты по блокировочному ($\gamma_{\text{бл}}$) и активационному ($\gamma_{\text{акт}}^*$) механизмам, степени блокировки поверхности (Θ) и степени защиты стального электрода (Z^*):

$$\gamma_{\text{бл}} = \frac{R_{\text{sl}}^{\text{об}}}{R_{\text{sl}}^{\text{ис}}} \quad (1)$$

$$\Theta = 1 - \frac{R_{\text{sl}}^{\text{ис}}}{R_{\text{sl}}^{\text{ис}}} \quad (2)$$

$$\gamma_{\text{акт}}^* = (1 - \Theta) \cdot \frac{R_{\text{ct}}^{\text{ис}}}{R_{\text{ct}}^{\text{об}}} \quad (3)$$

$$Z^* = \frac{(R_{\text{ct}}^{\text{об}} - R_{\text{ct}}^{\text{ис}})}{R_{\text{ct}}^{\text{об}}} \quad (4)$$

Здесь индексы ^{об} и ^{ис} относятся к обработанной стали и стали в исходном состоянии.

Результаты и их обсуждение

Коррозионные испытания

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

На образцах стали в ИС и подвергавшихся термообработке (ТО) в отсутствии КИН, время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{\text{защ}}$) в условиях периодической конденсации влаги составляло 0,5 часа. КО в атмосфере паров БТА приводила к замедлению процесса коррозии в 6 раз (до 3 часов). Камерная обработка ОДА увеличивала сроки полной защиты металла до 120 часов.

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

Условия обработки	$\tau_{\text{защ}}, \text{ч}$	α
ИС	0,5	–
ТО без КИН	0,5	–
БТА 100%	3	–
ОДА 100%	120	–
ОДА 0,25 г//БТА 0,75 г	144	0,8
ОДА 0,5 г//БТА 0,5 г	193	1,1
ОДА 0,75 г//БТА 0,25 г	192	1,1

Защитное последствие (ЗП) смесового КИН при всех условиях обработки стали превосходило последствие ОДА и БТА. Сроки защиты металла от коррозии при раздельном введении компонентов в камеру были больше, чем у гомогенизированных смесей. С ростом содержания к камере ОДА от 0 до 50% величины $\tau_{\text{защ}}$ увеличивались от 3 до 193 часов. Дальнейшее увеличение содержания ОДА в смесевом ингибиторе не оказывало влияния на его эффективность. Взаимное влияние компонентов КИН оценивали коэффициентом α , расчёт которого описан в [17]. Величины α близки к единице и существенно выше аналогичных значений для опытов, описанных в [17].

Таким образом, антагонизм защитного действия, отмеченный в [17], связан в основном с взаимодействием ОДА и БТА при их смешении. Тем не менее, зависимость $\tau_{\text{защ}}$ от соотношения ОДА и БТА при их раздельном введении в камеру подразумевает наличие взаимодействий компонентов в газовой фазе и/или на поверхности металла. С точки зрения практического использования раздельное введение ОДА и БТА в камеру предпочтительнее по сравнению с использованием их гомогенизированной смеси. Оптимальным для защиты стали является введение в камеру равных по массе количеств ОДА и БТА.

Потенциодинамические исследования

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

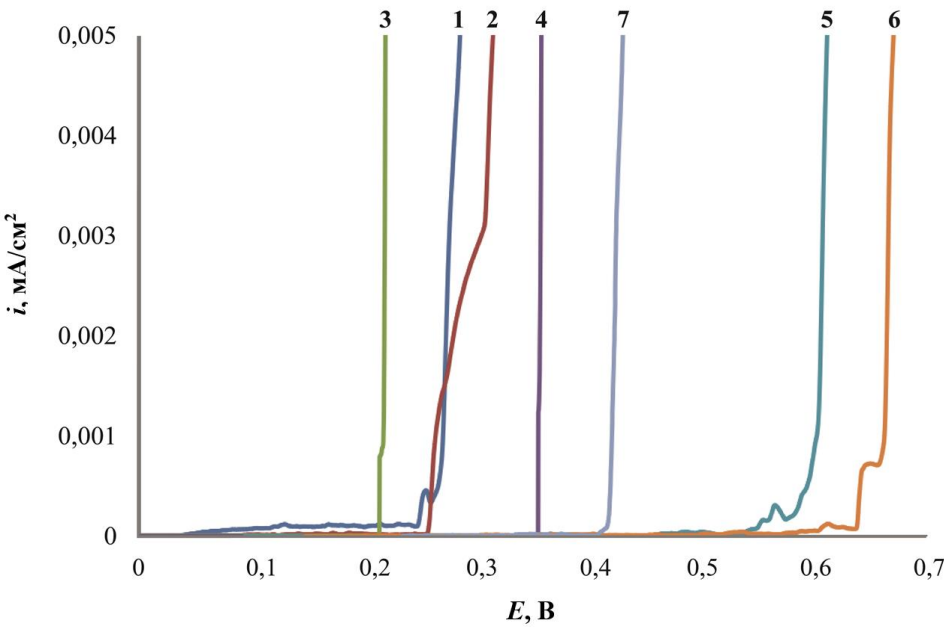


Рисунок 2. Кривые анодной поляризации стали в боратном буферном растворе (ББР) (рН 7,36; 1 мМ NaCl) при различных вариантах ее обработки: 1 – ИС, 2 – ТО без КИН, 3 – БТА, 4 – ОДА, 5 – ОДА 25%/БТА 75%, 6 – ОДА 50%/БТА 50%, 7 – ОДА 75%/БТА 25%.

Стационарный потенциал электродов (E_0) в ИС был равен 0,035 В (Таблица 2). При поляризации электродов в анодную сторону, на кривых практически сразу появлялись токовые осцилляции. Пробой пассивной плёнки происходил при $E_{пр}=0,250$ В. Локальный характер нарушения пассивности подтверждался при осмотре электродов по окончании опытов. На их поверхности наблюдались одна или несколько темных точек – питтингов.

ТО без КИН незначительно увеличивала характеристические значения E .

Таблица 2. Влияние обработки стали в парах КИН на характеристики анодных поляризационных кривых в ББР (рН 7,36, 1 мМ NaCl).

Условия обработки	E_0 , В	$E_{пр}$, В
ИС	0,035	0,250
ТО без КИН	0,070	0,280
БТА 100%	–0,085	0,210
ОДА 100%	–0,130	0,345
ОДА 0,25 г//БТА 0,75 г	0,093	0,538
ОДА 0,5 г//БТА 0,5 г	0,145	0,636
ОДА 0,75 г//БТА 0,25 г	0,233	0,416

КО стали с навеской БТА смещала значения E_0 в катодную сторону. В результате такой обработки величина $E_{пр}$ была меньше, чем $E_{пр}$ для стали в ИС и стали, термообработанной без КИН.

Обработка стали в парах ОДА также приводит к разоблагораживанию E_0 . Пассивное состояние стали при такой обработке заметно стабилизировалось: величина $E_{пр}$ составляла 0,35 В.

ЗП адсорбционных пленок возрастало при введении в камеру одновременно ОДА и БТА. При этом наилучшая защита, как и в серии коррозионных опытов, наблюдалась при равном массовом соотношении компонентов ингибитора в камере ($E_{пр}=0,636$ В).

Отметим, что отдельный способ введения компонентов смеси обеспечивал лучшую защиту стали по сравнению с введением в камеру ОДА и БТА в виде гомогенизированной смеси [17].

Таким образом, данные вольтамперометрии подтверждают выводы предыдущего раздела о преимуществах отдельного введения в камеру ОДА и БТА и оптимальном соотношении компонент ингибитора. При этом защитное действие изученных КИН связано со стабилизацией пассивного состояния стали.

Спектроскопия электрохимического импеданса

Дополнительные данные о защитных свойствах плёнок, сформированных при отдельном внесении ОДА и БТА в камеру, получали методом СЭИ.

Диаграммы Найквиста, полученные в этой серии опытов, приведены на Рисунке 3, а параметры эквивалентной схемы, описывающей эти диаграммы, в Таблице 3. Характеристические значения защитного действия различных вариантов обработки стали собраны в Таблице 4.

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

Условия обработки	R_s , $k\Omega \cdot cm^2$	CPE_{sl} , $S \cdot s^n / cm^2$	n_{sl}	R_{sl} , $k\Omega \cdot cm^2$	CPE_{dl} , $S \cdot s^n / cm^2$	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega \cdot cm^2$
ИС	0,95	$3,41 \cdot 10^{-5}$	1,00	7,80	$4,39 \cdot 10^{-5}$	0,89	58,00
ТО без КИН	0,46	$6,87 \cdot 10^{-6}$	0,88	76,4	$2,62 \cdot 10^{-5}$	1,00	76,00
БТА 100%	0,47	$9,02 \cdot 10^{-7}$	0,91	106	$6,87 \cdot 10^{-6}$	0,67	402,00
ОДА 100%	0,59	$9,71 \cdot 10^{-7}$	0,85	209	$4,27 \cdot 10^{-6}$	1,00	441,00
ОДА 0,25 г//БТА 0,75 г	0,49	$1,08 \cdot 10^{-6}$	1,00	216,4	$2,30 \cdot 10^{-6}$	1,00	446,44
ОДА 0,5 г//БТА 0,5 г	0,29	$1,09 \cdot 10^{-6}$	0,79	352	$2,76 \cdot 10^{-6}$	1,00	643,52
ОДА 0,75 г//БТА 0,25 г	0,51	$1,08 \cdot 10^{-6}$	0,82	293,6	$2,56 \cdot 10^{-6}$	1,00	740,79

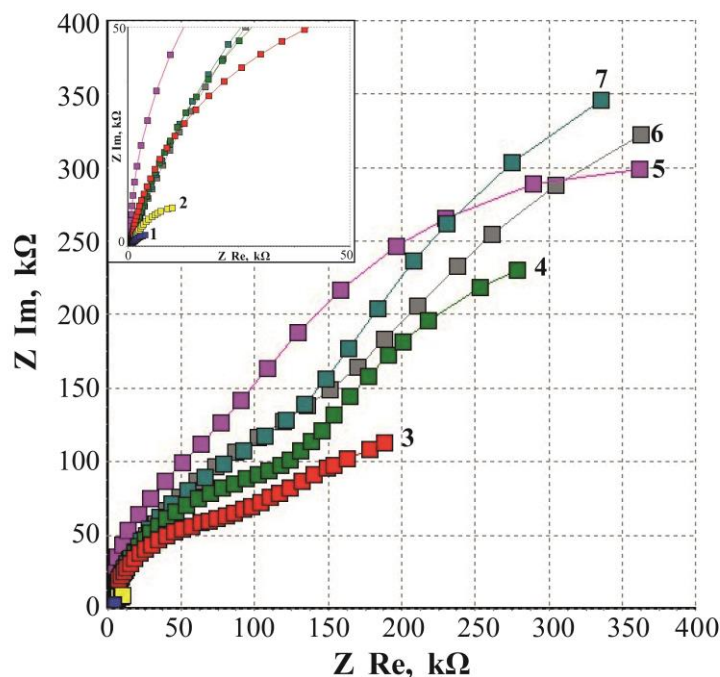


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста стальных электродов в ББР (pH 7,36; 1 mM NaCl) при различных вариантах их обработки: 1 – ИС, 2 – ТО без КИН, 3 – БТА, 4 – ОДА, 5 – ОДА 0,25 г//БТА 0,75 г, 6 – ОДА 0,5 г//БТА 0,5 г, 7 – ОДА 0,75 г//БТА 0,25 г.

ТО стальных электродов без КИН приводила к увеличению сопротивления поверхностных слоёв (R_{sl}) почти на порядок. Кроме того, такой вид обработки вёл к снижению емкости границы раздела металл-электролит (CPE_{sl}) вследствие роста толщины оксидного слоя на поверхности. Анализ значений параметра CPE_{dl} до и после термообработки электрода указывает на уменьшение электрохимически активной поверхности. В результате ТО сопротивление R_{ct} увеличилось в 1,3 раза. Значения n_{sl} и n_{dl} фактически не изменились после ТО, что говорит об однородности оксидной плёнки и отсутствии диффузионных ограничений при протекании электродных процессов в двойном слое. Эффективность ТО для стали составила 24%.

Камерная обработка электродов парами БТА сопровождалась формированием адслоя на металле, о чём свидетельствует снижение параметра CPE_{sl} . Такая обработка приводит к увеличению сопротивления поверхностных слоёв по сравнению с поверхностными слоями на стали в ИС и после ТО. Значения CPE_{dl} уменьшались на порядок и поляризационное сопротивление возрастало примерно в 7 раз. Степень защиты для такой обработки составляет 86%.

Камерная обработка стали ОДА приводила к снижению значений параметров CPE_{sl} и CPE_{dl} . Блокирующее действие плёнки ОДА выше, чем у плёнки БТА, о чём свидетельствует значение R_{sl} . Степень защиты стали ОДА составила 87%.

Обработка в парах бинарного ОДА//БТА также приводит к снижению CPE_{sl} и CPE_{dl} , а также существенному росту R_{sl} и R относительно стали в ИС и термообработанных без КИН. В случае CPE_{sl} его величины практически не зависят от соотношения компонентов и близки к таковым у пленок ОДА. Величины R_{sl} зависят от соотношения компонентов смеси и имеют максимальное значение для комбинации ОДА 0,5 г//БТА 0,5 г. Доля электрохимически активной поверхности снижается сильнее, чем при обработке стали в парах ОДА. Этот вывод можно сделать из сравнения величин CPE_{dl} . Причем существенной разницы в значениях CPE_{dl} при различном соотношении компонентов не наблюдали. Величины R_{ct} , рассчитанные для пленок, полученных в парах бинарных ингибиторов, превосходят таковые для индивидуальных КИН. С ростом содержания ОДА в КИН растёт величина R_{ct} . Степени защиты для системы ОДА//БТА лежат в пределах 87–92%.

Сопоставление величин γ_{bl} и $\gamma_{акт}^*$ свидетельствует о блокировочном механизме действия ингибиторов. Более того процессы коррозии на неблокированных участках поверхности стали слегка ускорялись при всех рассмотренных вариантах обработки электродов. Значения $\gamma_{акт}^*$ были существенно ниже единицы. Блокировка поверхности для композитных ингибиторов была выше 95% и максимальна ($\Theta = 98\%$) для смеси равных весовых частей ОДА и БТА.

Таблица 4. Характеристические значения защитного действия различных вариантов обработки стали.

Условия обработки	γ_{bl}	$\gamma_{акт}^*$	Θ , %	Z^* , %
ТО без КИН	9,82	0,13	90	24
БТА 100%	13,62	0,51	93	86
ОДА 100%	26,85	0,28	96	87
ОДА 0,25 г//БТА 0,75 г	27,81	0,28	96	87
ОДА 0,5 г//БТА 0,5 г	45,23	0,24	98	92
ОДА 0,75 г//БТА 0,25 г	37,73	0,34	97	92

Таким образом, данные СЭИ подтверждают наибольшую эффективность защиты при введении в камеру равных по массе количеств ОДА и БТА. Механизм действия бинарного ингибитора блокировочный.

Выводы

Наиболее эффективную защиту стали обеспечивает обработка ОДА и БТА при их равном массовом содержании в камере. Взаимодействие компонентов КИН при их введении в камеру в виде гомогенизированной смеси ведёт к антагонизму защитного

действия ОДА и БТА. Раздельное внесение компонентов в камеру предпочтительнее использования однородной смеси ОДА и БТА. Изученные КИН ингибируют коррозионные процессы посредством блокировки поверхности стали. КО изученными ингибиторами приводит к стабилизации пассивного состояния стали.

Список литературы

1. О.И. Голяницкий, *Летучие ингибиторы коррозии черных металлов*, 1958, Челябинск: Челябинское книжное издательство, 75 с.
2. С. Келлер и Г. Рейнхард, Упаковочные материалы, содержащие летучие ингибиторы коррозии. Принципы защиты, *Коррозия: материалы, защита*, 2015, № 8, 24–34.
3. Yu.I. Kuznetsov, Fundamental and Practice of Volatile Corrosion Inhibitors of Atmospheric Corrosion of Metals, *Proceedings of 6th All Polish Corrosion Conference KORROZJA '99*, 1999, 425.
4. 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)
5. M. Sieber, S. Lautner and F. Faßbender, Evaluation of volatile corrosion inhibitors in the presence of condensation water by electrochemical methods, 2019, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **480**, 012029. doi: [10.1088/1757-899X/480/1/012029](https://doi.org/10.1088/1757-899X/480/1/012029)
6. X. Cheng, X. Jiang, Ch. Guo, L. Pan and L. Lu, Insights into the Molecular Motion of Benzotriazole in the Volatile Corrosion Inhibitor Packaging: A Detection and Mass Transfer Study, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **62**, no. 11, 583–601. doi: [10.1080/00222348.2023.2236849](https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2236849)
7. Ю.И. Кузнецов, Л.В. Фролова и Е.В. Томина, О защите углеродистых сталей от сероводородной коррозии смесями летучих и контактных ингибиторов, *Защита металлов*, 2007, **43**, № 2, 160–166.
8. Р.К. Вагапов, Р.В. Кашковский и Ю.И. Кузнецов, Летучие ингибиторы сероводородной коррозии для защиты стального оборудования и трубопроводов, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, № 10, 16–24.
9. Р.В. Кашковский, Летучие амины – эффективные ингибиторы сероводородной коррозии стали, *Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР*, 2011, № 2, 48–54.
10. Д.Н. Жерновников, Н.А. Курьято, В.А. Брыксина и А.В. Дорохов, Защита стали от атмосферной коррозии летучим ингибитором коррозии, *Инновационные материалы и технологии, 2024: Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых*, Минск, 31 марта – 04 апреля 2024 года – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2024, 454–455.

-
11. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, L.G. Knyazeva, A.V. Dorokhov and A.A. Uryadnikov, Assessment of the protective effectiveness of a volatile inhibitor in atmospheric corrosion of steel under conditions of increased concentrations of carbon dioxide, ammonia and hydrogen sulfide by electrochemical methods, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 1, 34–43. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-1-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-2)
 12. H.L. Zhang, T.F. Ma, L.X. Gao, D.Q. Zhang, G.A. Wei, H.B. Yan and S.L. Weu, 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)
 13. M.A.G.Jr Valente, D.A. Teixeira D.L. Azevedo, G.T. Feliciano, A.V. Benedetti and C.S. Fugivara, Caprylate Salts Based on Amines as Volatile Corrosion Inhibitors for Metallic Zinc: Theoretical and Experimental Studies, *Front. Chem.*, 2017, **5**, 32. doi: [10.3389/fchem.2017.00032](https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00032)
 14. 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.
 15. 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)
 16. О.С. Макарова, Использование 2-Этилгексановой кислоты в качестве камерного ингибитора цинка и оцинкованной стали, Физикохимия–2023: СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ XVIII КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН, Москва, 04–08 декабря 2023 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2023, 112–113.
 17. А.В. Караулова, А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова и Н.Н. Андреев, О влиянии соотношения октадециламина и бензотриазола на защитные свойства их смеси при камерной обработке стали, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, **1**, 106–118. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-106-118](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-106-118)
 18. A.Yu. Luchkin, V.E. Kasatkin, N.N. Andreev, S.S. Vesely, O.A. Goncharova and Yu.I. Kuznetsov, Analysis of the properties and mechanisms of action of chamber corrosion inhibitors based on electrochemical impedance spectra, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 1891–1907. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-1)

Effect of the octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole ratio on the protective properties of their mixture in the chamber treatment of steel. 2. Separate introduction of components

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

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

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

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

Abstract

In the article, the chamber protection of steel with octadecylamine, benzotriazole and binary inhibitors based on them was studied by corrosion and electrochemical methods. It is demonstrated that antagonism of protective action of octadecylamine and benzotriazole in the case of their introduction into the chamber in the form of homogenised mixture is primarily associated mainly with interaction of components in the inhibitor portion. From the perspective of practical utility, the discrete introduction of octadecylamine and benzotriazole into the chamber is more advantageous than the use of a homogenised mixture. The optimal method for protecting carbon steel is the introduction of equal amounts of octadecylamine and benzotriazole into the chamber by weight. The mechanism of action of the binary inhibitor can be defined as a blocking action. The protective effect of the aforementioned chamber inhibitors is associated with the stabilisation of the passive state of steel.

Keywords: atmospheric corrosion, steel, chamber inhibitor, octadecylamine, benzotriazole, voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy.

УДК 621.793.3**Коррозионное поведение защитных CVD покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама в растворе соляной кислоты и сероводорода****А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан и В.В. Душик****Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия***E-mail: v.dushik@gmail.com***Аннотация**

В работе приведены данные по коррозионной устойчивости покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама в системе W–C, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) в горячих концентрированных растворах соляной кислоты и сероводорода, имитирующих среды, которые могут находиться в контакте с металлическими поверхностями нефтегазового оборудования при солянокислотной обработке призабойной зоны скважины. Показано, что скорость коррозии покрытий во всех средах не превышает 20 мкм/год, при этом их антикоррозионная способность практически не зависит от их механических характеристик. Также при длительной экспозиции в растворе соляной кислоты показано, что проницаемость покрытий не превышает 0,02%.

Ключевые слова: CVD, вольфрам, кислотная коррозия, сероводород, соляная кислота.

Поступила в редакцию 26.09.2024 г.; После доработки 13.10.2024 г.; Принята к публикации 14.10.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58)

Введение

Сероводородная коррозия является одним из доминирующих факторов коррозионных потерь металлического нефтегазового оборудования [1] и требует особых подходов для предотвращения ее протекания, в числе которых – применение ингибиторов коррозии [2–4]. Стоит отметить, что в условиях совместного действия разрушающих факторов механической (абразивный, эрозионный или адгезионный износ) и коррозионной природы, более эффективным решением может оказаться применение защитных покрытий, особенно на ответственных малогабаритных узлах, например пары трения в насосах, элементы запорной арматуры и т.д. При этом

покрытия должны обладать химической стойкостью в эксплуатационной среде и низкой проницаемостью, чтобы эффективно защищать материал подложки. Метод химического осаждения из газовой фазы позволяет наносить покрытия различного состава [5], включая твердые слои системы W–C [6–11], и антикоррозионные свойства покрытий на основе карбидов вольфрама [6–9], а также композиционных покрытий состава W+W₂C [10, 11] изучены достаточно подробно. Однако, указанным методом возможно получать покрытия, которые имеют неравновесный, но гомогенный состав, в том числе неравновесные твердые растворы углерода в вольфраме, которые также представляют интерес с точки зрения коррозионной науки [12].

В настоящей статье изложены результаты исследования антикоррозионных свойств покрытий на основе метастабильных твердых растворов углерода в вольфраме, которые различаются по содержанию углерода и механическим свойствам, в среде соляной кислоты и сероводорода, которая имитирует среды, которые могут находиться в контакте с металлическими поверхностями нефтегазового оборудования при солянокислотной обработке призабойной зоны скважины.

Материалы и методы

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны биметаллические материалы, состоящие из стержня круглого сечения диаметром 6 мм и длиной 50 мм из никеля марки НП2 (Рисунок 1), с нанесенным на его поверхность покрытием на основе вольфрама на установке, схема которой представлена на Рисунке 2. Характеристики покрытий и режимов их нанесения представлены в Таблице 1.



Рисунок 1. Внешний вид образцов никеля НП2 без покрытия (сверху) и с покрытием (снизу)

Осаждение вели при температуре 550°C и общем давлении 5 мм.рт.ст.

Концентрацию углерода в покрытиях определяли методом сжигания на анализаторе серы и углерода Лесо CS-600. Микротвердость покрытий определяли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 50 г. Характеризацию фазового состава

проводили на порошковом дифрактометре Tongda TD3700 (CuK α). Анализ морфологии полученных покрытий проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3.

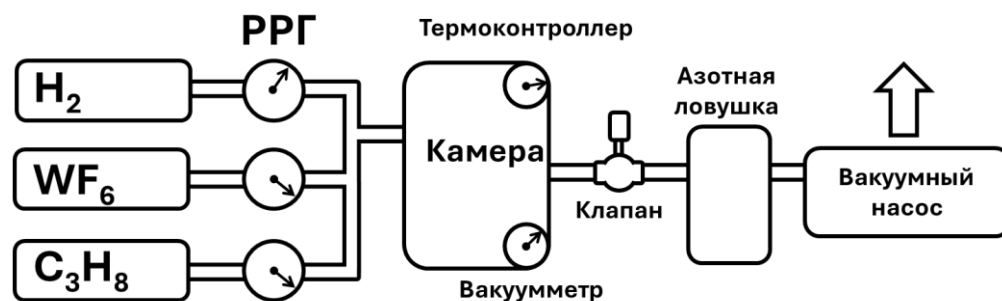


Рисунок 2. Схема CVD-установки, где *РРГ – регулятор расхода газа.

Таблица 1. Характеристики покрытий и режимов их нанесения.

Наименование образца	Соотношение объемных расходов пропана и водорода, $Q(C_3H_8)/Q(H_2)$	Толщина покрытия, мкм	Содержание углерода, % (ат.)	Микротвердость, ГПа
CVD $\alpha W(C)$ (5 ГПа)	0	30 $\pm$ 3	0	4,8 $\pm$ 0,4
CVD $\alpha W(C)$ (10 ГПа)	0,04	29 $\pm$ 1	0,44 $\pm$ 0,01	9,8 $\pm$ 0,8
CVD $\alpha W(C)$ (17 ГПа)	0,12	29 $\pm$ 1	1,65 $\pm$ 0,02	16,7 $\pm$ 1,1

В качестве материала сравнения были выбраны пластины из вольфрама марки В-МП, а также материал подложки (никель НП2) без покрытия.

Определение проницаемости покрытий

Под проницаемостью покрытий в данной работе понимается кратность снижения скорости коррозии материала подложки при его защите покрытием, выраженная в процентах. Мы намеренно избегаем применения термина «сквозная пористость», поскольку, как видно на Рисунке 3а, покрытия не имеют видимых сквозных дефектов, однако на изломе проявляется характерная столбчатая структура.

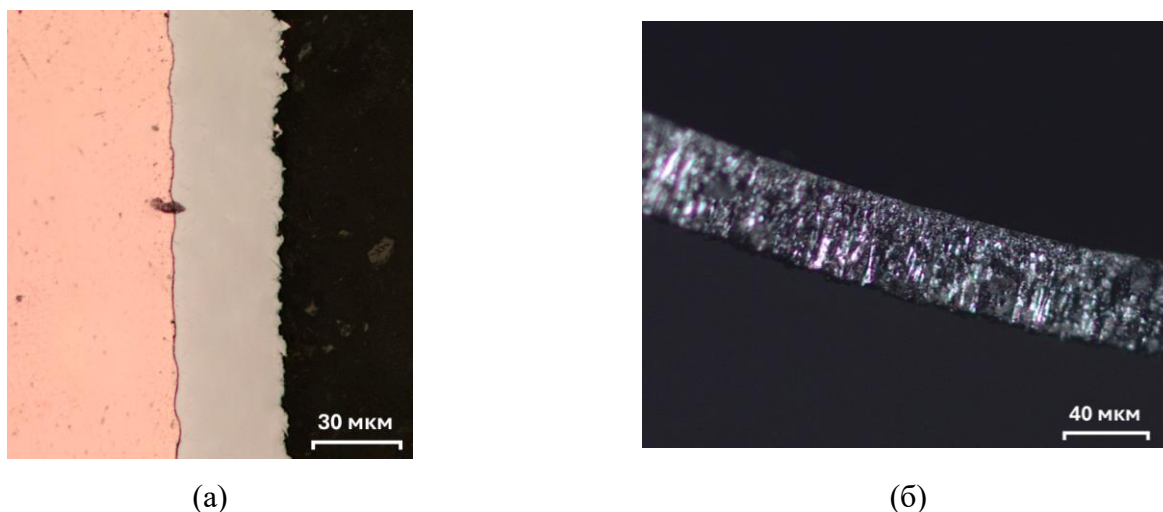


Рисунок 3. Оптические изображения поперечного сечения CVD покрытия на основе вольфрама: а) шлиф CVD покрытия на меди; б) излом покрытия.

При развитии межкристаллитных трещин в покрытии, например, в процессе эксплуатации, может проявляться ненулевая проницаемость покрытий, величина которой в данной работе определялась следующим образом: проводили экспозицию цилиндрических образцов никеля идентичной формы с покрытием и без покрытия в среде 25% соляной кислоты при 60°C в течение 3 часов (для никеля без покрытия) и 200 часов (для никеля с покрытиями, параметры которых представлены в Таблице 1). На никеле без покрытия убыль массы определяли напрямую на аналитических весах, а на никеле с покрытием – путем анализа концентрации никеля в растворе методом IPC-MS и масс-спектрометре Agilent7500с. Проницаемость покрытий определяли по формуле (1):

$$\Pi = \frac{C_{\text{Ni}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{\tau_1} \div \frac{\Delta m_{\text{Ni}}}{\tau_2} \cdot 100\% \quad (1)$$

где C_{Ni} – концентрация никеля в растворе, определенная методом ICP-MS, г/мл; $V_{\text{р-ра}}$ – объем испытательного раствора, мл; τ_1 – время экспозиции образца никеля с покрытием, час; Δm_{Ni} – убыль массы никеля без покрытия после экспозиции в растворе, г; τ_2 – время экспозиции образца никеля без покрытия, час.

Указанный метод позволяет оценить проницаемость покрытий после длительной эксплуатации, однако не учитывает ряд факторов, возникающих при коррозии биметаллических систем, включая образование гальванических пар материала покрытия и подложки, различие в химическом состоянии никеля на дне сквозного дефекта под покрытием и никеля без покрытия, и т.п.

Методика коррозионных испытаний покрытий

Коррозионные испытания образцов проводили при 60°C в среде 25% HCl и 25% HCl, насыщенной H₂S на установке, схематично изображенной на Рисунке 4. Установка представляет собой герметичный цилиндрический сосуд, в котором находятся коррозионная среда и исследуемый образец, которые помещены в жидкостный термостат. Насыщение солянокислого раствора проводили путем его барботирования газообразным сероводородом при комнатной температуре, получаемым путем действия соляной кислоты на навеску сульфида натрия.

Удаление продуктов коррозии после проведения испытаний производили в соответствии с ГОСТ 9.907-2007 механическим методом. Массу образцов до и после испытания определяли на аналитических весах AND GR-202 с точностью до 0,0001 г.

Глубинный показатель коррозии исследуемых материалов рассчитывали по формуле (2):

$$K_{\Pi} = \frac{m_0 - m_1}{\tau} \cdot 10000 \quad (2)$$
$$\frac{8760}{\rho \cdot S}$$

где K_{Π} – глубинный показатель коррозии, мкм/год; m_0 – исходная масса образцов, г; m_1 – масса образцов после испытания и удаления продуктов коррозии, г; τ – продолжительность испытаний, час; 8760 – количество часов в году, час/год; ρ – плотность материала, г/см³; S – площадь образца, см²; 10000 – коэффициент перевода см в мкм.

Значения плотности покрытия принимали равным 19,3 г/см³, что соответствует плотности чистого вольфрама.

Измерение стационарного потенциала проводили в стандартной термостатируемой при 60°C трехэлектродной ячейке с хлорид-серебряным электродом сравнения при помощи электронного потенциостата IPC-Pro MF. Анализ поверхности образцов до и после испытаний проводили методом растровой фотоэлектронной спектроскопии на РФЭС спектрометре Omicron ESCA+.

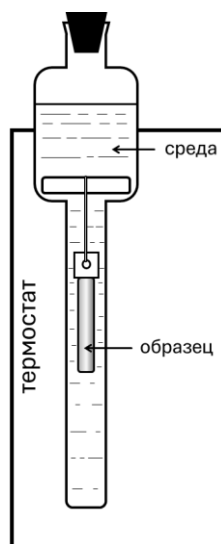


Рисунок 4. Схема коррозионных испытаний.

Результаты и их обсуждение

На Рисунке 5 представлены дифрактограммы и СЭМ-изображения поверхности покрытий. Видно, что покрытия имеют однофазный состав αW , однако, в соответствии с данными Таблицы 1 эти слои должны содержать от 1 до 4% (масс.) карбида вольфрама. Это свидетельствует о том, что полученные покрытия представляют собой неравновесный твердый раствор углерода в вольфраме. Также можно отметить, что с ростом концентрации углерода в слое морфология покрытия принимает более сглаженный характер, а размер структурных элементов уменьшается, что является отражением уменьшения размера зерна.

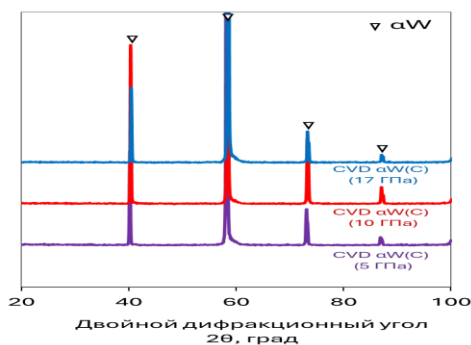
В Таблице 2 представлены результаты изучения проницаемости покрытий в среде 25% HCl.

Таблица 2. Проницаемость покрытий.

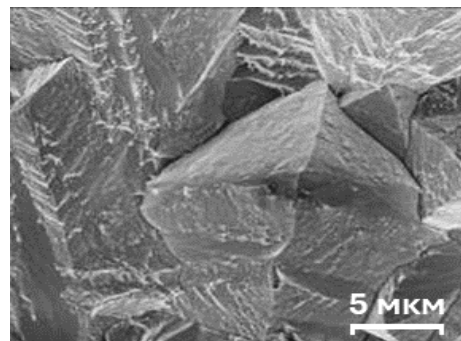
Наименование образца	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, ГПа	Проницаемость покрытий, %
CVD $\alpha W(C)$ (5 ГПа)	30±3	4,8±0,4	0,012±0,002
CVD $\alpha W(C)$ (10 ГПа)	29±1	9,8±0,8	0,014±0,001
CVD $\alpha W(C)$ (17 ГПа)	29±1	16,7±1,1	0,021±0,003

В связи с тем, что были исследованы покрытия одинаковой в пределах погрешностей толщины, можно сделать вывод, что рост проницаемости связан с содержанием углерода в CVD слое, а ввиду отсутствия видимых дефектов на поперечных шлифах покрытия, вероятнее всего основной причиной роста проницаемости является напряженное состояние покрытий и снижение их

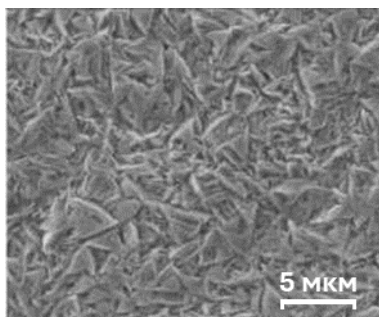
трещиностойкости. Тем не менее, указанные значения проницаемости исследуемых CVD покрытий являются рекордно низкими. Данный факт также нашел отражение в изменении потенциала коррозии покрытий в среде 25% HCl и 25% HCl+H₂S (Рисунок 6).



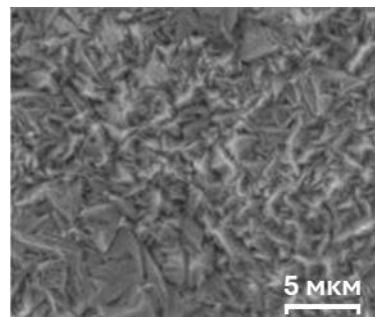
а)



б)



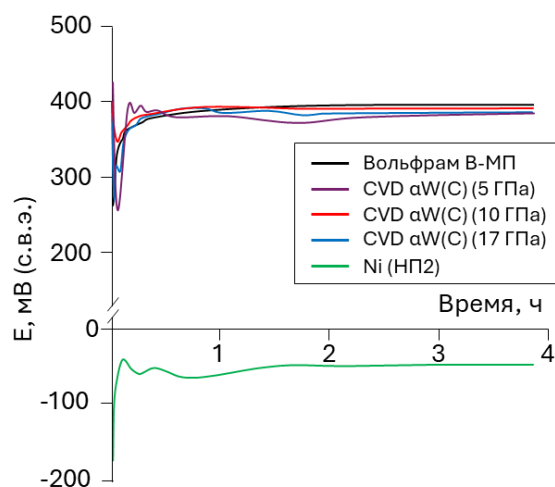
в)



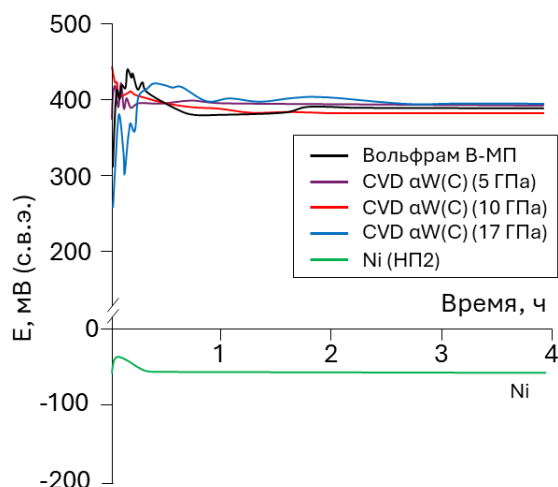
г)

Рисунок 5. Фазовый состав и морфология полученных CVD покрытий: а) дифрактограммы покрытий; б) морфология слоя αW(C) (5 ГПа); в) морфология слоя αW(C) (10 ГПа); г) морфология слоя αW(C) (17 ГПа).

Потенциалы коррозии CVD покрытий сравнивались с потенциалами коррозии металлургического вольфрама, как прообраза материала покрытия, и никеля, как материала подложки. Видно, что стационарные потенциалы всех покрытий близки и практически совпадают с потенциалом коррозии металлургического вольфрама, притом, стационарный потенциал подложки (никеля) более чем на 400 мВ отличается от стационарных потенциалов покрытий. Это свидетельствует о близости электрохимического поведения вольфрама и CVD покрытий на его основе несмотря на различия в химическом составе и напряженном состоянии, а также о низкой сквозной пористости полученных покрытий.



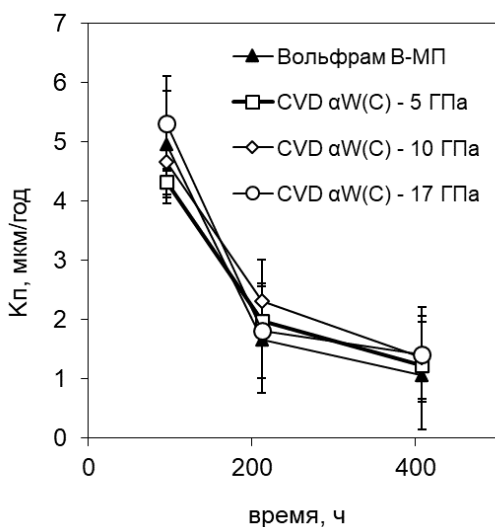
(а)



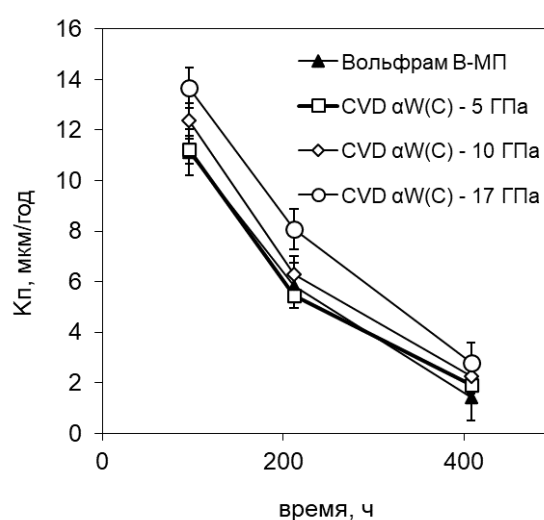
(б)

Рисунок 6. Потенциалы коррозии исследуемых материалов в среде: а) 25% HCl; б) 25% HCl, насыщенной H₂S.

На Рисунке 7 показаны результаты коррозионных испытаний покрытий в сравнении с металлургическим вольфрамом.



(а)



(б)

Рисунок 7. Результаты коррозионных испытаний исследуемых материалов в среде: а) 25% HCl; б) 25% HCl, насыщенной H₂S.

В соответствии с результатами скорость коррозии покрытий в среде 25% HCl не превышает 6 мкм/год и снижается во времени. Кроме того, коррозионное поведение всех образцов покрытий идентично коррозионному поведению металлургического вольфрама. Аналогично скорость коррозии покрытий в среде 25% HCl, насыщенной H_2S , не превышает 15 мкм/год и снижается с течением времени, что идентично коррозионному поведению вольфрама в данных условиях.

Было проведено РФЭС-исследование поверхностного слоя CVD покрытия на основе вольфрама, результаты которого представлены на Рисунке 8.

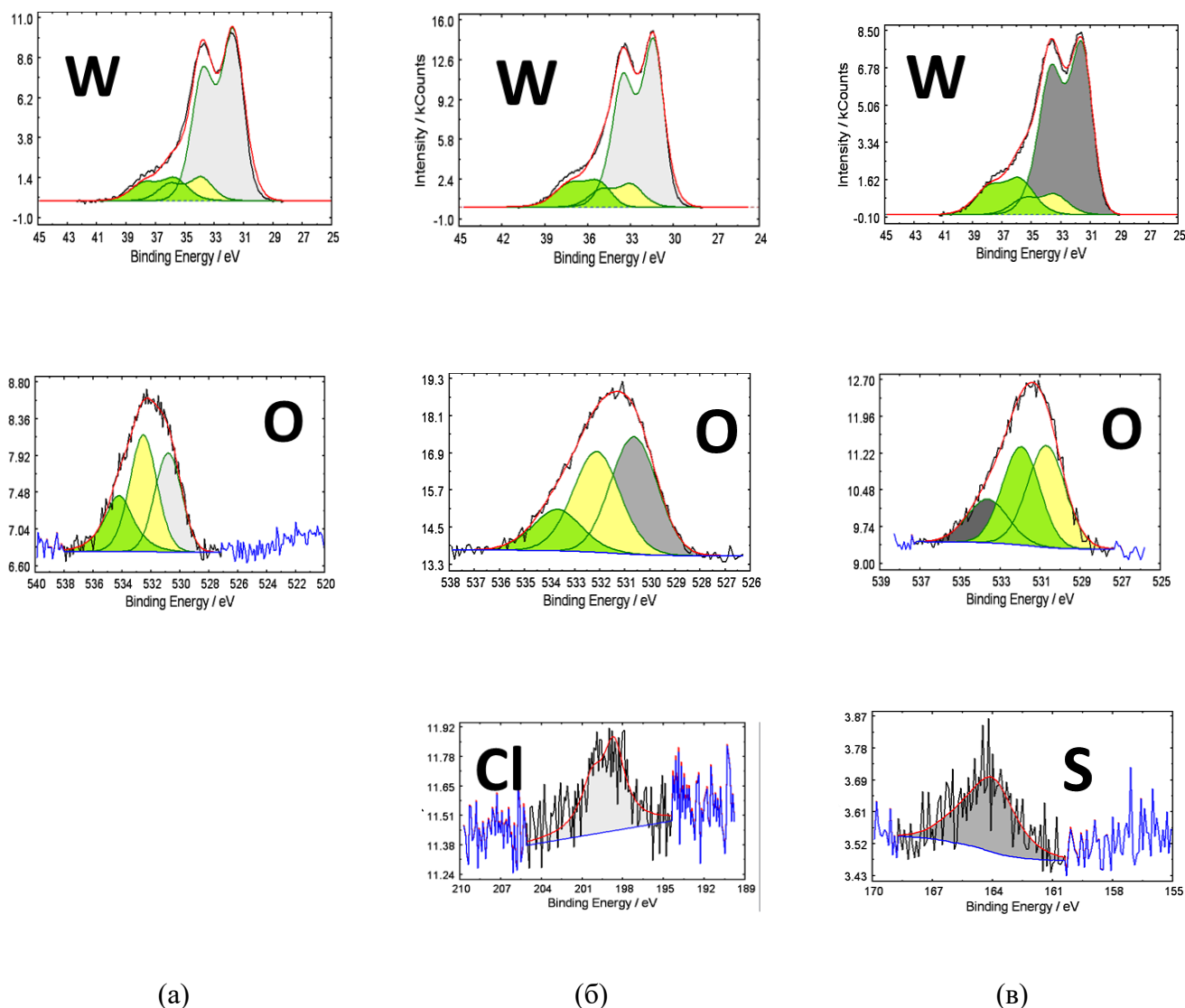


Рисунок 8. Результаты РФЭС-исследования поверхности вольфрамового покрытия в состоянии: а) исходном; б) после экспозиции в среде 25% HCl; в) после экспозиции в среде 25% HCl, насыщенной H_2S .

На исходной поверхности обнаружен вольфрам в степенях окисления 0, +4, +6, и кислород. После экспозиции в растворе соляной кислоты в поверхностном слое появляется незначительная концентрация хлора порядка 1%. После экспозиции в растворе, содержащем сероводород, поверхностный слой содержит серу в концентрации около 2%. Положение пика серы соответствует молекулярной сере S_8 , которая может образовываться в ходе разложения раствора сероводорода на свету.

В Таблице 3 представлены результаты оценки толщины оксидных слоев на вольфраме до и после экспозиции. Для сравнения в Таблице 4 приведены параметры решетки оксидов вольфрама.

Из сопоставления данных Таблиц 3 и 4 видно, что толщина окисных пленок меньше, чем соответствующий параметр решетки, следовательно, получающиеся оксиды образуют пленки смешанного строения. Схематично возможные строения оксидной пленки (островковое и слоистое) представлены на Рисунке 9.

Таблица 3. Толщина окисных пленок на поверхности вольфрама по данным *ex situ* РФЭС.

Состояние поверхности	Расчетная толщина слоя, нм	
	WO ₂	WO ₃
Исходная	0,32	0,54
25% HCl	0,33	0,56
25% HCl+H ₂ S	0,20	0,83

Таблица 4. Параметры решетки оксидов вольфрама.

Параметр решетки	Значение параметра, нм	
	WO ₂	WO ₃
a	0,5650	0,7285
b	0,4892	0,7517
c	0,5550	0,3835

В соответствии с концепцией, представленной на Рисунке 9а, пленка имеет однослойное строение, в составе её доминирует высший оксид вольфрама WO₃, а оксид низшей валентности распределен в виде островков. Согласно Рисунку 9б пленка имеет двухслойное строение, где оксид WO₂ представляет собой модифицированный кислородом поверхностный слой вольфрама и имеет общие кислороды с верхним слоем оксида вольфрама WO₃. Таким образом, несмотря на длительную экспозицию, при окислении вольфрама не образуются толстые окисные

пленки, а значит, с учетом ненулевой скорости общей коррозии вольфрама в этих средах, образующаяся оксидная пленка растворяется в течение экспозиции.

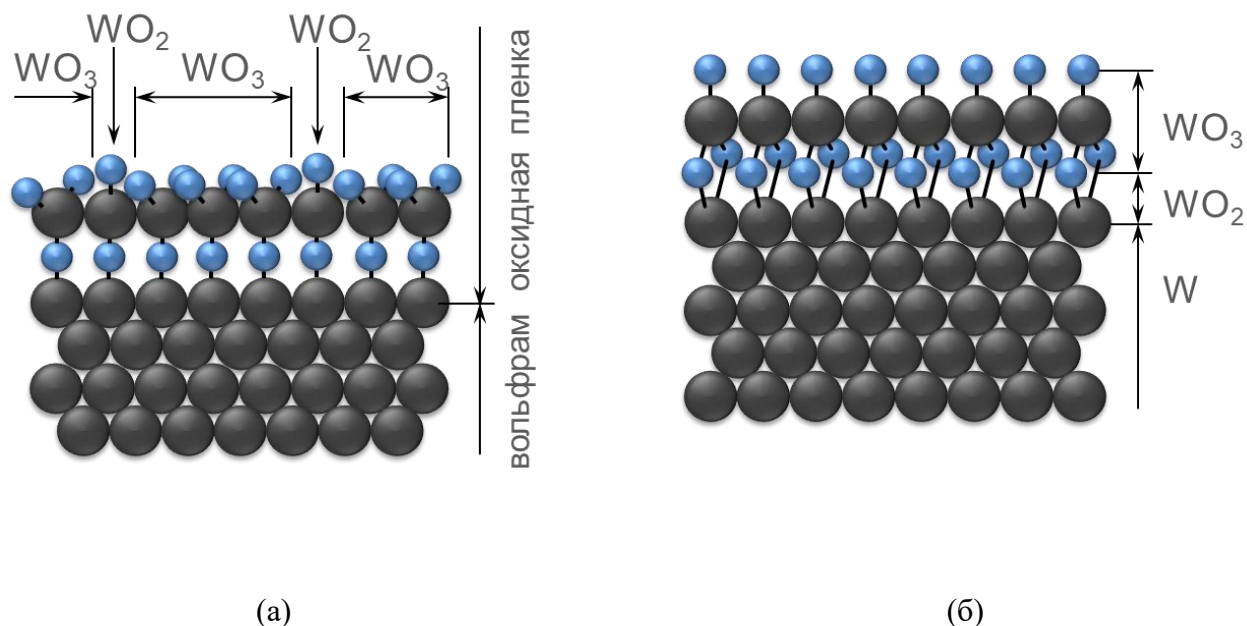


Рисунок 9. Возможное строение оксидных пленок на вольфраме: а) островковое; б) слоистое.

Выводы

1. Проведено исследование коррозионного поведения твердых CVD покрытий на основе метастабильных твердых растворов углерода в вольфраме различной твердости.
2. Показано, что проницаемость покрытий не превышает 0,025% и возрастает с твердостью покрытий. Это может быть отражением снижения трещиностойкости, а следовательно, повышением вероятности трещинообразования в слоях покрытий с течением времени экспозиции.
3. Определена скорость коррозии покрытий в среде 25% HCl, которая не превышает 6 мкм/год, и 25% HCl, насыщенной H_2S , которая не превышает 15 мкм/год. Установлен идентичный характер коррозионного поведения вольфрама и CVD покрытий на его основе, несмотря на различия в составе исследуемых материалов.
4. Проведено РФЭС-исследование строения поверхностных слоев на вольфраме в исходном состоянии и после экспозиции в исследуемых средах. Предложены варианты строения оксидных пленок на поверхности вольфрама.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (программа №122011300078-1).

Список литературы

1. А.В. Шрейдер, Электрохимическая сероводородная коррозия стали, *Защита металлов*, 1990, **26**, № 2, 179–193.
2. Л.В. Фролова, Е.В. Томина, Л.П. Казанский и Ю.И. Кузнецов, Ингибирование сероводородной коррозии стали катамином АБ, *Коррозия: материалы, защита*, 2007, № 7, 22–27.
3. Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов и Р.К. Вагапов, О роли летучих аминов в замедлении сероводородной коррозии стали, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, № 6, 18–22.
4. Р.В. Кашковский и Ю.И. Кузнецов, Ингибирование летучими аминами коррозии и водородного охрупчивания сталей в сероводородных средах, *Практика противокоррозионной защиты*, 2013, **2**, 12–23.
5. O. Pierson Hugh, *Hanbook of chemical vapor deposotion (CVD). Principles, technology and application. Second Edition*, Noyes publications, U.S.A, 1999, 506.
6. Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.Л. Гончаров, В.В. Душик, Н.Г. Ануфриев, Ю.П. Топоров и Н.В. Рожанский, Износостойкие противокоррозионные покрытия для экстремальных условий работы в нефтегазовой индустрии, *Коррозия: материалы, защита*, 2011, № 2, 28–32.
7. В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин, Н.Г. Ануфриев, В.П. Кузьмин и Н.В. Рожанский, Коррозионное поведение твердых покрытий на основе карбидов вольфрама в кислых растворах, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, № 1, 31–35.
8. Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.В. Душик и Т.В. Рыбкина, Новый низкотемпературный метод нанесения твердых наноструктурированных покрытий на изделия сложной формы, *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2013, № 6, 9–15.
9. Ю.В. Лахоткин, В.В. Душик, В.П. Кузьмин и Н.В. Рожанский, Наноструктурированные твердые покрытия – ключ к безопасности эксплуатации оборудования в экстремальных условиях, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, № 3, 21–26.
10. V.V. Dushik, Y.V. Lakhotkin, V.P. Kuzmin and N.V. Rozhanskii, The corrosion behavior of hard W–C system chemical vapor deposition layers in HCl and H₂S aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, **52**, no. 7, 1153–1156. doi: [10.1134/S2070205116070042](https://doi.org/10.1134/S2070205116070042)

-
11. В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, Т.В. Рыбкина, Н.В. Рожанский и Б.А. Рычков, Коррозионно-электрохимическое поведение CVD-покрытий на основе вольфрама в щелочных водных растворах, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, № 12, 36–40.
 12. V.V. Dushik, A.A. Shaporenkov and N.A. Shapagina, Advanced anticorrosive coatings based on tungsten, its alloys and compounds, *Corrosion: material protection and research methods*, 2023, 1, no. 1, 80–123. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-1-80-123](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-1-80-123)

Corrosion behavior of protective CVD coatings based on metastable phases of tungsten in a solution of hydrochloric acid and hydrogen sulfide

A.A. Shaporenkov, E.A. Ruban and V.V. Dushik*

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

**E-mail: v.dushik@gmail.com*

Abstract

The paper presents data on the corrosion resistance of coatings based on metastable phases of tungsten in the W–C system, obtained by chemical deposition from the gas phase (CVD – chemical vapor deposition) in hot concentrated solutions of hydrochloric acid and hydrogen sulfide, simulating media that can be in contact with metal surfaces of oil and gas equipment during hydrochloric acid treatment of the bottomhole zone wells. It is shown that the corrosion rate of coatings in all media does not exceed 20 microns/year, while their anticorrosive ability practically does not depend on their mechanical characteristics. Also, the extended exposure in hydrochloric acid solution showed that the penetrability of the coatings does not exceed 0.02%.

Keywords: *CVD, tungsten, acid corrosion, hydrogen sulfide, hydrochloric acid.*

УДК 620.19:620.193:620.197:620.198:620.197-6

Управление восстановлением электроизоляционных свойств адаптивных металлонаполненных грунтов при экспозиции в агрессивных средах.

В.А. Головин* и С.А. Добриян

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

e-mail: golovin@rocor.ru

Аннотация

В рамках разработки концепции создания «умных» адаптивных полимерных противокоррозионных покрытий изучены закономерности изменения электрохимических свойств многослойных Zn-наполненных покрытий в диапазоне от 23 до 60°C в течение длительной выдержки до 150 суток в 3% NaCl. Показано, что при низких температурах и, следовательно, невысоких скоростях коррозии цинкового (Zn) наполнителя для снижения пористости и создания условий для роста электроизоляционных свойств покрытия. целесообразно использование многослойной конструкции грунтовочного слоя. Активизация процесса самовосстановления в многослойных покрытиях может быть реализована при повышении температуры. Так, уже при 40°C модуль импеданса начинает расти во всем диапазоне частот. Фиксируется рост омической составляющей в высокочастотной (ВЧ) области при одновременном падении емкости и росте модуля угла диэлектрических потерь до 86°, что свидетельствует о повышении гидрофобности материала покрытия. Параллельно наблюдается активация протекторных свойств. Полученные результаты показывают, что оптимизация конструкции покрытия, в частности многослойность, в сочетании с ускорением в нем процессов внутренней диффузии и коррозии, позволяют придать покрытию «умные» свойства за счет реализации роста модуля импеданса и блокировки дефектов корродирующим металлическим дисперсным наполнителем при одновременном существенном продлении периода протекторной защиты.

Ключевые слова: электрохимический импеданс, полимерные покрытия, «умные» адаптивные покрытия, самовосстановление.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-59-79](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-59-79)

Введение

Использование т.н. «умных» композиционных материалов является перспективным направлением снижения исходной технологической и

эксплуатационной дефектности противокоррозионных покрытий (ПК) [1]. Особенно подходящими объектами для придания «умных» свойств являются композиты на основе полимерных материалов. Это обусловлено как высокой лабильностью (изменчивостью) физической и химической структуры полимеров, так и простотой создания объемнонаполненных и послойно-градиентных композиционных структур [1, 2, 3].

Применительно к противокоррозионным покрытиям искомым проявлением «умных» свойств, прежде всего, является эффект адаптации покрытия к агрессивной среде и компенсации ее негативного воздействия. В литературе описаны несколько возможных механизмов придания противокоррозионным покрытиям «умных» свойств. Предлагается использовать высвобождаемые нано- и микрокапсулированные ингибиторы коррозии [1], активные олигомерные добавки [1, 2, 3], в том числе отверждаемые проникающей средой [1], и твердофазные активные добавки, способные блокировать внутренние дефекты нерастворимыми продуктами коррозии [1].

Возможны также комбинации различных способов повышения защитной способности при воздействии агрессивной среды. Показано, что рост защитной способности в хлоридсодержащих средах наблюдается для Zn-наполненных систем с введенными микрокапсулированными (МК) ингибиторами на основе фосфонатов [1].

Другим возможным комплексным решением является использование «умного» грунта в составе многослойных покрытий из различных материалов. Так, для двухслойных покрытий из «умного» грунта с активной твердофазной добавкой и верхнего слоя из инертной эмали электроизолирующие свойства могут быть увеличены в 50 – 100 раз при экспозиции в 3% NaCl [1].

Однако механизм роста защитного действия в многослойных и градиентных полимерных покрытиях является комплексным, т.к. дополнительно возможен эффект как от снижения сквозной пористости за счет перекрытия дефектов, так и вследствие изменения состава агрессивной среды, диффузионно проникающей через верхний изолирующий слой к «умному» грунту.

В этой связи для исследования закономерностей и механизма самовосстановления целесообразно, прежде всего, исследовать системы с преобладающим механизмом, что выполняется в многослойных покрытиях со слоями одинакового состава.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния послойной конструкции покрытий на основе полимерных композитов, содержащих твердофазные активные металлические добавки, на изменение электрохимических свойств и оценка возможности роста изолирующих свойств таких покрытий при экспозиции в 3% NaCl при различных температурах.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования

Объектами исследования являлись Zn-наполненные грунтовочные покрытия, нанесенные на подложку из стали (Ст3). Изучаемые грунты представляют собой высоконаполненные системы, в которых должны быть сформированы протяженные кластеры металлических частиц. Это может быть обеспечено при содержании металлического порошка около 48–50 об. %, что соответствует содержанию Zn порошка в диапазоне 85–87 масс. %.

Поскольку такая высоконаполненная система должна сохранять технологические свойства при нанесении, традиционным решением является введение летучих органических разбавителей, что также способствует лучшему проникновению грунтовочного состава в поры и дефекты на поверхности защищаемого металла. Недостатком введения летучих веществ в состав высоконаполненного композита является рост технологической пористости пленки покрытия. Однако это может быть использовано для получения модельных покрытий с повышенной технологической пористостью из промышленных материалов.

Указанным методом получались как тонкие покрытия (толщиной около 30 мкм), так и многослойные покрытия толщиной 100 мкм. Толстослойные покрытия получались путем последовательного нанесения 4 слоев с промежуточной сушкой каждого слоя. Использовался промышленный грунт марки МЕТАКОР-01 (М-01) ТУ 2312-003-11490792-99.

Методы исследования и выбора цифровых моделей

Исследования изменения электрохимических свойств покрытий на стальной (Ст3) подложке продолжались до 150 суток в растворе 3% NaCl при температурах от 23 до 60°C.

В работе использовался комплекс электрохимических методов: метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) [1, 2, 3, 4] в сочетании с методом потенциометрии. Площадь рабочего электрода (образца с покрытием) составляла 6,2 см².

Как известно СЭИ метод позволяет получить комплексную оценку электрохимических свойств систем подложка/покрытие, на основе которой могут быть предложены цифровые модели, в том числе и для адаптивных покрытий [12, 15].

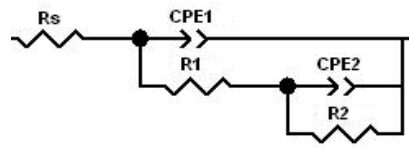
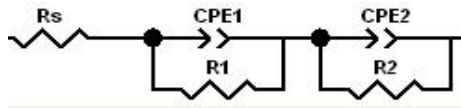
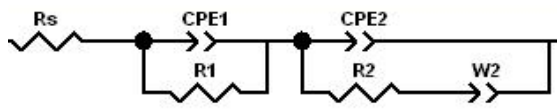
Исследования импеданса проводили с помощью анализатора FRA-2 производства ИФХЭ РАН по методике ИСО, рекомендованной для полимерных покрытий [1], в диапазоне частот (25 кГц–0,25 Гц). Площадь вспомогательного платинового электрода составляла 16,9 см², что является достаточным и подтверждается тем, что ее уменьшение не сказывалось на результатах измерений.

Измерение потенциала подложек с нанесенными покрытиями проводили непосредственно в ячейке для измерения импеданса относительно

хлорсеребряного электрода, подключённого к ячейке через солевой мостик. Все значения потенциалов приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

Обработка результатов полученных СЭИ спектров проводилась в программе DCS (Dummy Circuit Solver) путем выбора оптимальной эквивалентной схемы (ЭС). Для этого расчеты проводились по нескольким обязательным схемам, представленным в таблице 1.

Таблица 1. Эквивалентные схемы для описания электрохимических свойств протекторных грунтов на стальной подложке при выдержке в 3% NaCl.

Наименование ЭС	Схема
ЭС Мансфелда [18] для покрытий со сквозной пористостью	
ЭС Войта для малопористых 2-х фазных и/или двухслойных композитов [Ошибка! Закладка не определена.]	
ЭС Войта-Рэндлса [19] для композитов с закрытой или несквозной пористостью	

Годографы исследованных систем представляют собой уплотнённые дуги, кривизна которых несколько изменяется по мере изменения частоты (рисунки 1, 5, 7, 10). Эволюция поведения протекторных грунтов не позволила использовать единственную эквивалентную схему для моделирования экспериментальных данных СЭИ для покрытий в течение всего времени экспозиции. Данные эквивалентные схемы выбраны как содержащие минимальное число элементов и одновременно позволяющие обеспечить адекватность экспериментальным спектрам импеданса во всём диапазоне частот.

В этих схемах используется элемент постоянной фазы (CPE), позволяющий учитывать неидеальность емкостных элементов. Импеданс этого элемента описывается уравнением [3], зависящим от двух параметров: модуля Q_o и фазового фактора n :

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

где ω – циклическая частота, а j – комплексная единица.

При значениях $n=1$ элемент CPE принимает свойства идеального конденсатора. При $n=0,5$ элемент CPE принимает свойства диффузионного элемента Варбурга, а при $n<0,5$ усиливаются резистивные свойства элемента CPE.

Данные эквивалентные схемы образованы соединением групп R/CPE элементов, каждая из которых обладает своей постоянной времени и может рассматриваться как характеристика определённого структурного элемента покрытия, заметно отличающегося от соседних фаз или подслоёв. Наличие нескольких постоянных времени (или характерных резонансных частот) хорошо видно на фазовых Боде диаграммах (рисунки 3, 6, 9, 12).

Результаты исследования

Ниже (Рисунок 1 –Рисунок 3 и Таблица 2) представлены СЭИ результаты тонких слоев Zn-наполненного грунта М-01, нанесенных традиционно рекомендуемой толщиной 30–40 мкм.

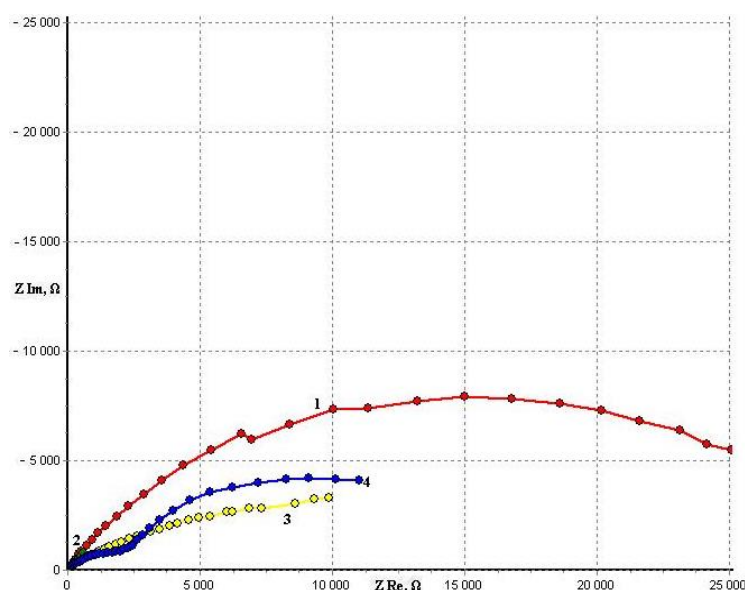


Рисунок 1. Диаграммы Найквиста (Годографы) импеданса тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 30 минут; 2 – 3 суток; 3 – 48 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

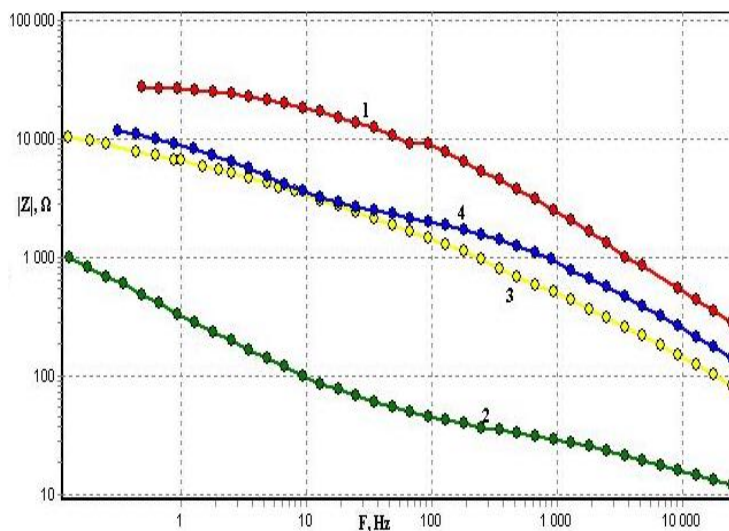


Рисунок 2. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса $|Z|$ тонкого (30 мкм) Zn-

наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 30 минут; 2 – 3 суток; 3 – 48 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

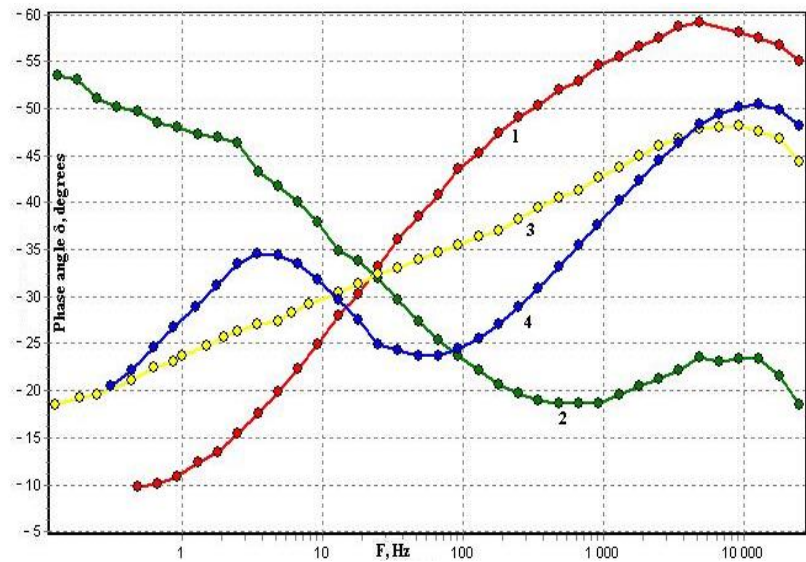


Рисунок 3. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 30 минут; 2 – 3 суток; 3 – 48 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

Таблица 2. Изменение модуля импеданса $|Z|$ тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 при различных частотах, а также потенциала стальной подложки (Ст3) под ним в процессе выдержки в 3% NaCl при 23°C. Температура измерений 23°C.

Время, сутки	$ Z $, Ом при частотах:			Потенциал (НВЭ), мВ
	10 кГц	100 Гц	1 Гц	
30мин	$5,6 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^4$	–21
3	$0,2 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^2$	–482
30	$0,5 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^3$	–373
48	$1,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^3$	–370
65	$2,0 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^3$	–355
100	$2,7 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^3$	–390
132	$2,9 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^3$	$8,1 \cdot 10^3$	–380
150	$3,2 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^3$	–365

Как следует из полученных данных для тонких покрытий:

1. В начальный период экспозиции (3 суток) наблюдается резкое (до 50–180 раз) снижение модуля импеданса во всем диапазоне частот (Рисунок 2, Таблица 2), что свидетельствует об интенсивной пропитке покрытия раствором электролита. При этом резко интенсифицируются фарадеевские

процессы в низкочастотной (НЧ) области, а также наблюдается падение потенциала стальной подложки на 460 мВ.

2. При продолжении выдержки в агрессивной среде в период 30–65 суток наблюдается частичное восстановление полного сопротивления системы, о чем свидетельствует рост как модуля импеданса, так и модуля угла потерь (Рисунок 3), которые стремятся к начальным значениям. Необходимо отметить, что далее в тексте статьи для упрощения вместо полного термина «модуль угла потерь» будем использовать широко принятые для емкостных элементов термины рост или падение угла потерь (без учета знака «минус»). Процессы, проходящие в покрытии, свидетельствуют о некотором торможении коррозии, что следует из снижения угла потерь в НЧ области и роста потенциала подложки на 100 мВ.
3. На заключительном этапе испытаний (100–150 суток) наблюдается некоторый рост модуля импеданса в высокочастотном (ВЧ) и среднечастотном (СЧ) диапазонах (от 10 кГц до 10 Гц), в то время как в НЧ области появляется устойчивая тенденция к уменьшению угла потерь, что сопровождается разнонаправленным изменением потенциала подложки.

Таким образом, в процессе выдержки тонкого Zn-наполненного покрытия в хлоридсодержащем растворе даже при низкой температуре (23°C) наблюдается сложный характер изменения импеданса системы покрытие/подложка Ст3 во времени. Из приведенного выше анализа следует, что это обусловлено наложением процессов пропитки, диффузии агрессивной среды и развитием процесса коррозии наполнителя или подложки. Очевидно, что на разных стадиях процесса это должно проявляться в эволюции цифровых моделей электрохимических свойств покрытий.

Как было показано ранее, базовыми элементами обобщенной эквивалентной схемы могут быть модель пористого покрытия со сквозными дефектами (ЭС Мансфельда, Таблица 1), модель 2-х фазного композиционного слоя (ЭС Войта, Таблица 1) и модель покрытия с несквозной пористостью (модифицированная модель Войта, второй элемент которой дополнен диффузионным элементом Варбурга (ЭС Войта-Рэндлса, Таблица 1)). Эти модели для пористых и многофазных композиционных покрытий, взаимодействующих с агрессивной средой, с нашей точки зрения, являются не только физико-химически обоснованными, но, как показали расчеты, также имеют наименьшую погрешность аппроксимации экспериментальных СЭИ данных и электрохимически обоснованные значения элементов ЭС.

Результаты расчетов по лучшим и альтернативным схемам приведены ниже (Таблица 3).

Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие заключения по кинетике свойств рассматриваемых тонкослойных покрытий (около 30 мкм) при их экспозиции в 3 % NaCl:

1. В начальный период экспозиции тонкого Zn-наполненного покрытия наблюдается резкое снижение модуля импеданса.
2. На всех стадиях процесса экспозиции тонкого Zn-наполненного покрытия в хлоридсодержащем растворе при температуре (23°C) описание возможно в рамках вариантов ЭС покрытия со сквозными и несквозными порами, хотя при больших временах выдержки (более 100 суток) различие электрохимических параметров по ЭС Мансфельда и Войта незначительно.
3. Протекторное действие рассматриваемой грунтовки реализуется только в начальный период экспозиции, т.к. при временах более 30 суток потенциал Ст3 подложки становится положительнее потенциала коррозии незащищенной Ст3 и Fe в 3 % NaCl (–430 мВ [21]).

Таблица 3. Параметры ВЧ области ЭС для грунта М-01, толщиной 30 мкм на стальной подложке (Ст3) после выдержки в 3 % NaCl в течение 150 суток, рассчитанные по различным схемам.

Время, сутки	ЭС	R1, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE $Q_{\text{о}}, \mu\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	CPE n	Погрешность аппроксимации, %
30мин	ЭС Мансфельда	44,5	0,10	0,72	3,3
3	ЭС Войта-Рэндлса	0,1	14,03	0,67	0,8
	ЭС Мансфельда	0,2	3,71	0,53	2,1
48	ЭС Войта-Рэндлса	6,8	12,10	0,57	1,1
100	ЭС Мансфельда	13,3	0,31	0,69	1,7
	ЭС Войта	11,0	0,34	0,70	1,6
150	ЭС Мансфельда	21,4	0,44	0,64	2,4
	ЭС Войта	18,7	0,50	0,64	2,5

Вместе с тем, обращает на себя внимание, что несмотря на низкие защитные свойства тонкослойного покрытия, на определенном этапе экспозиции в 3% NaCl наблюдается эффект частичного восстановления его электроизоляционных свойств. Это позволило предположить, что для данного материала имеется потенциальная возможность получения покрытий с эффектом адаптации.

Ниже приведены данные при длительной экспозиции в 3 % NaCl и той же температуре 23°C, но для толстослойного покрытия М-01, нанесенного в несколько слоев с общей толщиной около 100 мкм (Рисунок 4 – Рисунок 6 и Таблица 4).

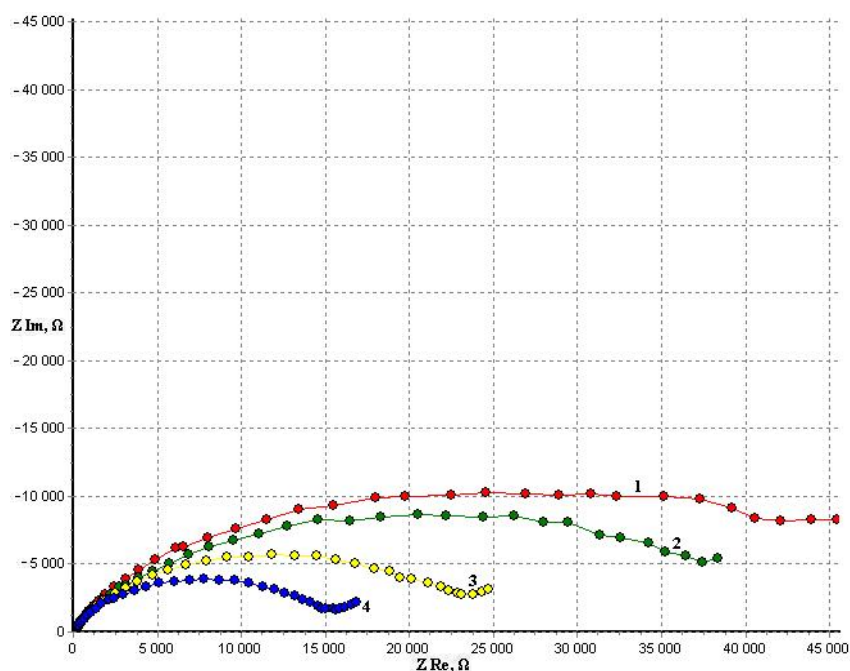


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста (Годографы) импеданса толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 1 суток; 2 – 9 суток; 3 – 42 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

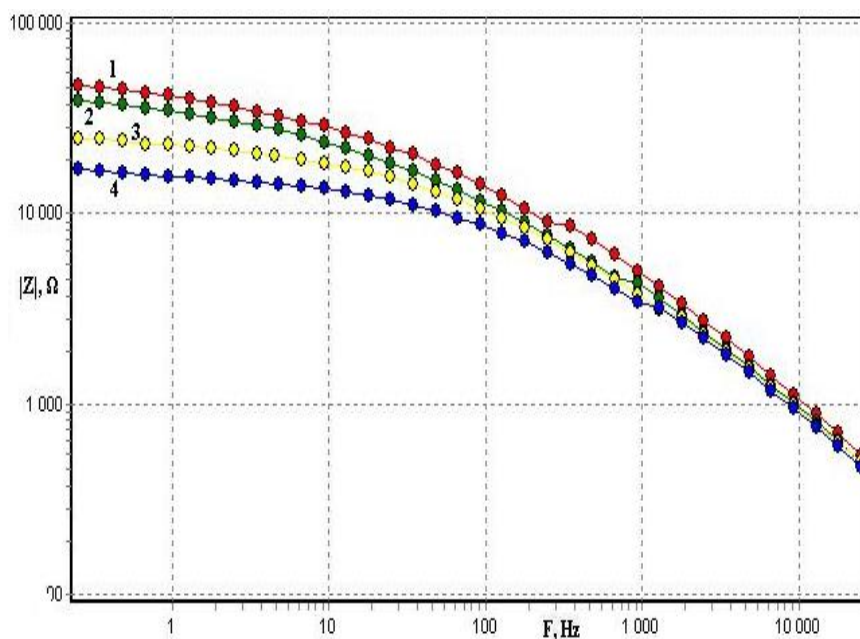


Рисунок 5. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 1 сутки; 2 – 9 суток; 3 – 42 дня; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

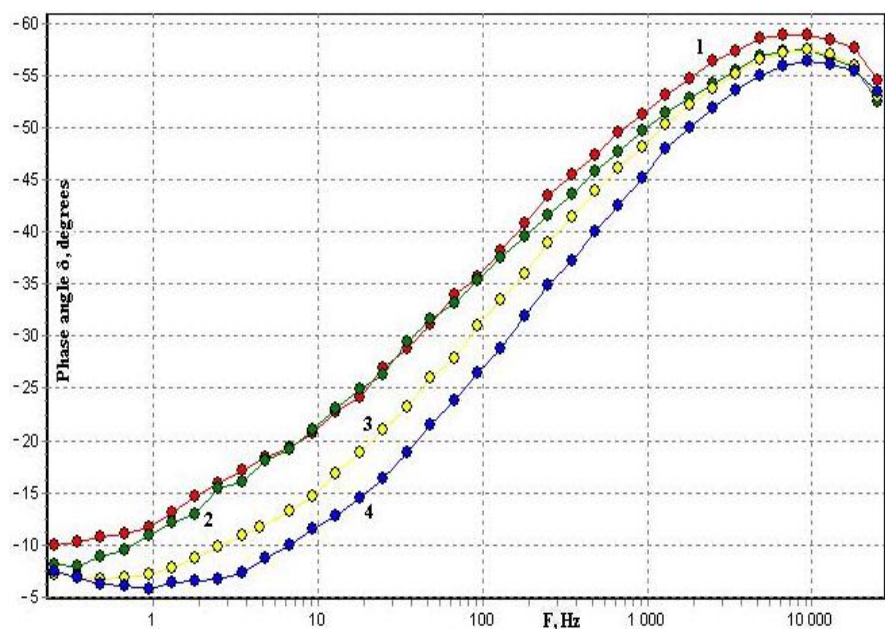


Рисунок 6. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 1 сутки; 2 – 9 суток; 3 – 42 дня; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

Таблица 4. Изменение модуля импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 при различных частотах, а также потенциала стальной подложки (Ст3) под ним в процессе выдержки в 3% NaCl при 23°C. Температура измерений 23°C.

Время, сутки	$ Z $, Ом при частотах:			Потенциал (НВЭ), мВ
	10 кГц	100 Гц	1 Гц	
1	$1,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^4$	–314
9	$1,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	–325
35	$1,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	–328
42	$9,9 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	–355
65	$9,5 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	–381
100	$9,4 \cdot 10^2$	$8,7 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	–400

Анализ экспериментальных данных показывает, что:

1. В толстослойных ПК, экспонировавшихся при 23°C, в отличие от выше рассмотренных тонкослойных, нет резкого падения модуля импеданса на начальном (пропиточном) этапе воздействия агрессивной среды, а зафиксировано медленное и закономерное снижение значений импеданса.
2. При этом фиксируется период (9–35 суток) стабилизации свойств в ВЧ и СЧ диапазонах. Также стабильной остается форма годографа и диаграмм Бодэ.
3. Для многослойного ПК в течение всего периода экспозиции не зафиксировано протекторного действия, т.к. потенциал Ст3 подложки

остается более положительным, чем потенциал коррозии в 3 % NaCl (–430 мВ). Вместе с тем в процессе экспозиции наблюдается закономерное снижение потенциала подложки с –314 до –400 мВ.

Результаты расчетов номиналов ЭС для пористых и многофазных композиционных покрытий, взаимодействующих с агрессивной средой, приведены ниже (Таблица 5).

Таблица 5. Параметры ВЧ области ЭС для грунта М-01, толщиной 100 мкм на стальной подложке (Ст3) после выдержки в 3 % NaCl при 23°C, рассчитанные по различным ЭС.

Время, сутки	ЭС	R1, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE Q_0 , $\mu\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	CPE n	Погрешность аппроксимации, %
1	ЭС Войта-Рэндлса	74,1	0,10	0,71	2,8
9	ЭС Войта-Рэндлса	49,8	0,14	0,70	2,6
42	ЭС Войта-Рэндлса	38,6	0,12	0,71	1,9
	ЭС Войта	144,2	0,21	0,59	2,8
	ЭС Мансфельда	10,8	0,03	0,79	1,8
100	ЭС Войта-Рэндлса	13,8	0,06	0,82	1,5
	ЭС Войта	98,0	0,23	0,60	2,8
	ЭС Мансфельда	11,8	0,02	0,83	1,5

Как следует из результатов расчетов для толстослойного покрытия во всем исследованном временном интервале описание возможно при использовании ЭС Войта-Рэндлса для покрытия с несквозными порами.

Альтернативные ЭС (Мансфельда со сквозной пористостью и Войта для малопористого покрытия) дают либо существенно большую ошибку аппроксимации, либо электрохимически необоснованные изменения значений элементов ЭС.

Кинетика электрохимических параметров качественно согласуется с результатами медленного падения модуля импеданса и ожидаемого снижения сквозной пористости за счет перекрытия дефектов при многослойном нанесении покрытия.

По сравнению с тонкослойными покрытиями, положительным фактором является выявленная тенденция к сдвигу потенциала подложки в область протекторной защиты. В то же время, переход к многослойной конструкции грунтовочного покрытия в режиме низкотемпературной экспозиции не привел к активизации эффекта адаптации.

В этой связи представляют интерес ниже приведенные данные по электрохимии многослойных покрытий при повышенных температурах экспозиции.

Можно было ожидать, что с повышением температуры должны активизироваться процессы массопереноса в композите, коррозии порошкового

металлического наполнителя и структурной перестройки полимерной матрицы. Данные для многослойного покрытия при экспозиции при температуре 40°C приведены ниже (Рисунок 7 – Рисунок 9 и Таблица 6).

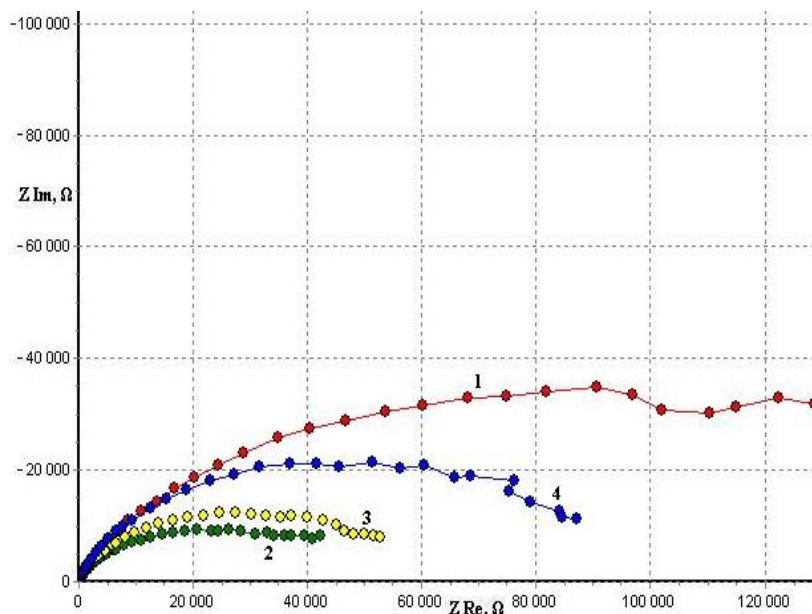


Рисунок 7. Диаграммы Найквиста (Годографы) импеданса толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 40°C: 1 – 3 суток; 2 – 21 дня; 3 – 42 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

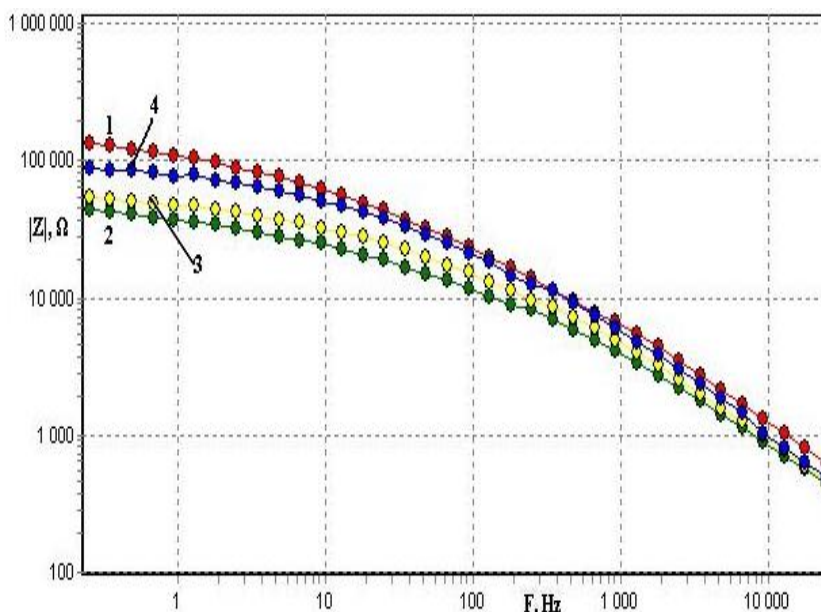


Рисунок 8. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 40°C: 1 – 3 суток; 2 – 21 дня; 3 – 42 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

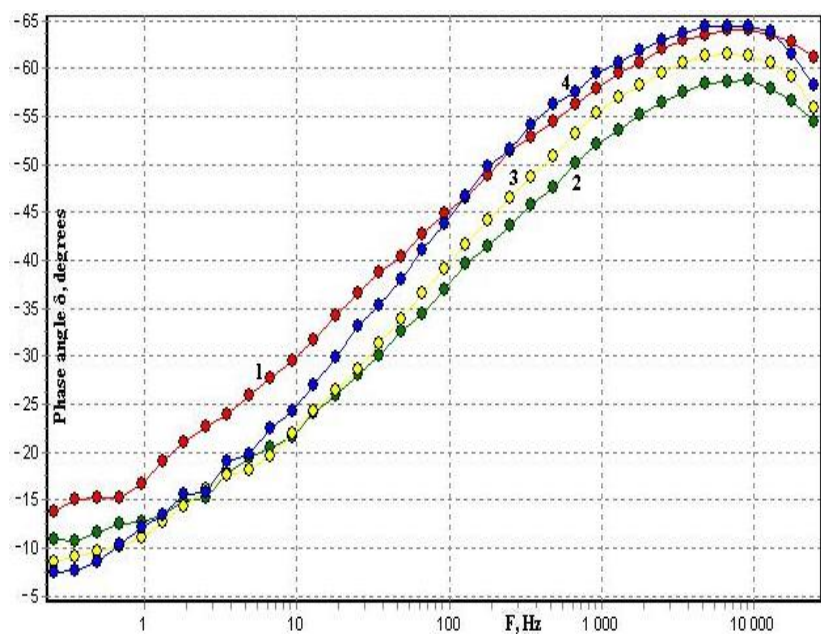


Рисунок 9. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 40°С: 1 – 3 суток; 2 – 21 дня; 3 – 42 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°С.

Таблица 6. Изменение модуля импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 при различных частотах, а также потенциала стальной подложки (Ст3) под ним в процессе выдержки в 3% NaCl при 40°С. Температура измерений 23°С.

Время, сутки	Z , Ом при частотах:			Потенциал (НВЭ), мВ
	10 кГц	100 Гц	1 Гц	
30 мин	$2,5 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^5$	9
3	$1,3 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	–370
7	$1,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^4$	–430
21	$9,1 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	–425
28	$9,2 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	–404
35	$9,5 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^4$	–418
42	$1,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$	–420
65	$1,2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^4$	–486
100	$1,0 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^4$	–480

Анализ экспериментальных данных показывает, что:

1. Так же как и для экспозиции при низкой температуре, на первоначальном этапе наблюдается постепенное снижение модуля импеданса.
2. Однако в дальнейшем, в отличие от низкотемпературной экспозиции многослойного покрытия, полное сопротивление начинает расти на всем диапазоне частот.

3. Принципиальным моментом является то, что на фоне роста импеданса активизируется протекторное действие Zn наполнителя и потенциал подложки переходит в область ниже -430 мВ.

Результаты расчетов параметров ЭС в процессе взаимодействия с агрессивной средой приведены ниже (Таблица 7).

Необходимо отметить, что в течение всего периода испытаний годографы и частотные зависимости Бодэ лучше всего описываются ЭС покрытия из композита с низкой дефектностью. Однако двухфазная схема Войта не позволяет проводить корректное описание во всем частотном диапазоне как по ошибке аппроксимации (3,8–6,0%), так и по значениям параметров.

Вероятной причиной этого, с нашей точки зрения, является то, что процесс при повышенных температурах протекает более неоднородно и для описания должны быть использованы схемы Войта, состоящие из 3-х и 4-х параллельных групп R/CPE элементов, которые используются для описания многофазных композитов с послойной структурой.

Таблица 7. Параметры ВЧ области ЭС для грунта М-01, толщиной 100 мкм на стальной подложке (Ст3) после выдержки в 3 % NaCl при 40°C, рассчитанные по различным схемам.

Время, сутки	ЭС	$R1$, $k\Omega \cdot cm^2$	$CPE Q_0$, $\mu S \cdot s^n \cdot cm^{-2}$	$CPE n$	Погрешность аппроксимации, %
3	4 Войта	32,2	0,05	0,80	2,2
	ЭС Войта	744,0	0,14	0,60	6,0
21	3 Войта	25,2	0,07	0,82	1,8
	ЭС Войта	66,2	5,00	1,00	6,0
42	3 Войта	27,7	0,04	0,86	1,9
	ЭС Войта	157,2	0,13	0,67	3,8
100	4 Войта	32,9	0,03	0,86	2,2
	ЭС Войта	239,1	0,08	0,70	4,5

При анализе данных аппроксимации, в первую очередь, отмечаем, что после 28 суток наблюдается рост омической составляющей в ВЧ области, при одновременном падении емкости и росте фазового фактора $CPE n$. Как известно, два последних параметра также являются критериями снижения сорбции и повышения гидрофобности материала покрытия. Данные изменения позволяют сделать заключение о проявлении в рассматриваемых условиях адаптивных свойств, характерных для «умных» покрытий. Это согласуется с отмеченным выше переходом в зону реализации протекторной защиты ($E < -430$ мВ) при длительных (65 и 100 суток) выдержках.

При дальнейшем повышении температуры экспозиции в агрессивной хлоридной среде до 60°C наблюдается ускорение описанных выше процессов (Рисунок 10 – Рисунок 12 и Таблица 8). Быстрее проходит стадия пропитки,

сопровождается сильным падением модуля импеданса и дальнейшей активизацией процессов адаптации (рост омического сопротивления на 40% (Таблица 9) и большее смещение потенциала подложки в катодную область (до -595 мВ)).

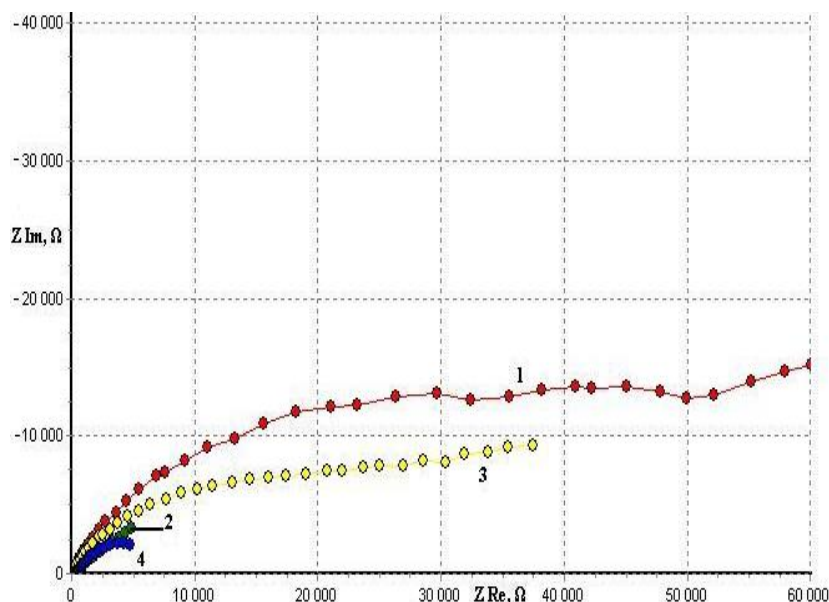


Рисунок 10. Диаграммы Найквиста (Годографы) импеданса толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 60°C: 1 – 1 сутки; 2 – 7 суток; 3 – 35 дня; 4 – 65 суток. Температура измерений – 23°C.

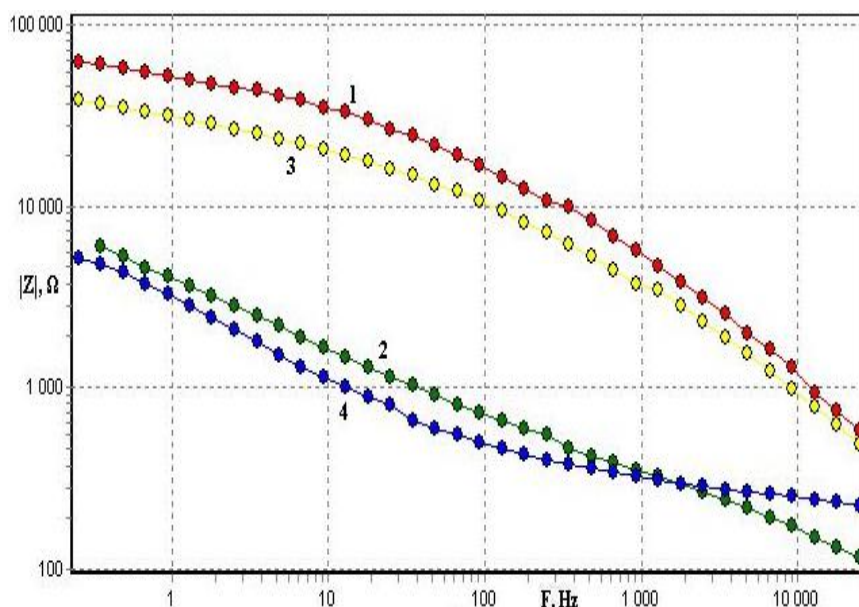


Рисунок 11. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 60°C: 1 – 1 сутки; 2 – 7 суток; 3 – 35 дня; 4 – 65 суток. Температура измерений – 23°C.

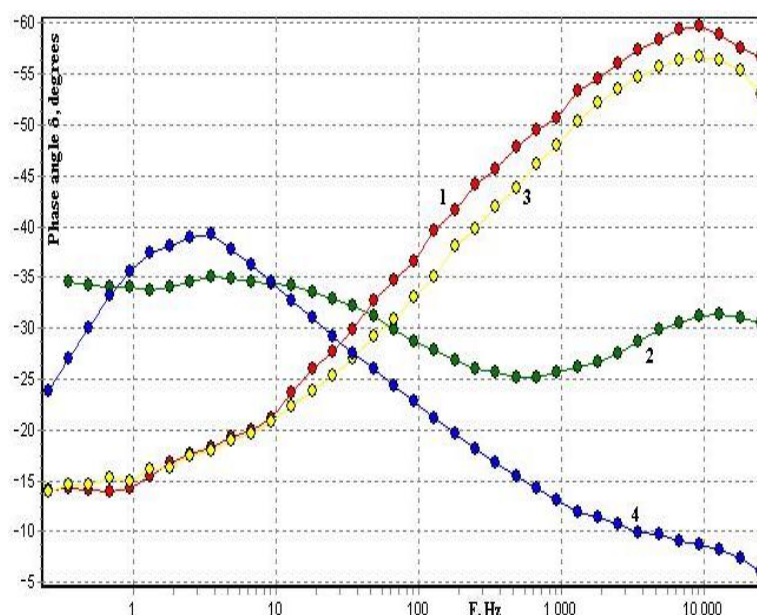


Рисунок 12. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 60°C: 1 – 1 сутки; 2 – 7 суток; 3 – 35 дня; 4 – 65 суток. Температура измерений – 23°C.

Таблица 8. Изменение модуля импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 при различных частотах, а также потенциала стальной подложки (Ст3) под ним в процессе выдержки в 3% NaCl при 60°C. Температура измерений 23°C.

Время, сутки	$ Z $, Ом при частотах:			Потенциал (НВЭ), мВ
	10 кГц	100 Гц	1 Гц	
30 мин	$1,5 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	-277
1	$1,3 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	-440
3	$4,7 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^4$	-457
7	$1,7 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^3$	-475
8	$2,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	-575
14	$5,4 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	-592
24	$7,2 \cdot 10^2$	$7,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	-596
35	$1,0 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	-572
42	$1,1 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	-595
65	$2,5 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^3$	-455

Анализ экспериментальных данных показывает, что при повышении температуры до 60°C:

1. На первоначальном этапе (до 7 суток) наблюдается резкое падение модуля импеданса с последующим длительным (в диапазоне 8–42 суток) активным восстановительным ростом во всем диапазоне частот.

2. Принципиальным моментом является то, что как на стадии падения модуля импеданса, так и на стадии роста активизируется протекторное действие Zn наполнителя и потенциал подложки переходит в область существенно ниже -430 мВ.

Результаты расчетов параметров ЭС в процессе взаимодействия с агрессивной средой приведены ниже (Таблица 9).

Таблица 9. Параметры ВЧ области ЭС для грунта М-01, толщиной 100 мкм на стальной подложке (Ст3) после выдержки в 3 % NaCl при 60°C, рассчитанные по различным схемам.

Время, сутки	ЭС	R1, kΩ·cm ²	CPE Q _o , μS·s ⁿ ·cm ⁻²	CPE n	Погрешность аппроксимации, %
1	4 Войта	27,0	0,05	0,82	2,1
	ЭС Войта	330,4	0,19	0,57	6,1
7	ЭС Войта-Рэндлса	2,1	3,23	0,53	1,5
24	3 Войта	8,9	0,04	0,91	2,4
35	3 Войта	21,9	0,08	0,77	2,0
	ЭС Войта	189,1	0,35	0,55	7,6
42	3 Войта	38,5	0,11	0,72	2,0
65	ЭС Войта-Рэндлса	2,6	37,10	0,37	1,4
	ЭС Войта	0,6	0,24	1,00	2,3

Обращает на себя внимание тот факт, что в течение всего периода испытаний годографы и частотные зависимости Бодэ описываются ЭС для покрытия из композита с низкой дефектностью и покрытия с закрытой пористостью.

При этом следует отметить, что на стадии восстановления (включая 42 дня) наблюдается активный рост омического сопротивления в ВЧ области и активная протекторная защита. Однако емкостной и фазовый факторы элементов CPE проявляют высокую вариативность. При дальнейшей экспозиции до 65 суток фиксируются резкое вырождение всех основных электрохимических параметров: падение активного сопротивления и фазового фактора при одновременном росте емкости. Также фиксируется рост потенциала Ст3 подложки.

Таким образом, при температуре экспозиции 60°C, многослойные покрытия повышенной толщины демонстрируют существенное ускорение протекания всех процессов. При этом кинетика импеданса качественно близка к поведению тонкослойных Zn-наполненных покрытий, но без электрохимических признаков наличия сквозной пористости. В этих условиях реализуется длительный период протекторной защиты.

Заключение и выводы

Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие заключения

по кинетике электрохимических свойств адаптивных многослойных Zn-наполненных покрытий:

Для тонкого (30 мкм) Zn-наполненного покрытия в начальный период экспозиции в 3% NaCl наблюдается резкое снижение модуля импеданса и реализуется протекторное действие Zn наполнителя в покрытии. На всех стадиях процесса экспозиции тонкого Zn-наполненного покрытия в хлоридсодержащем растворе при температуре (23°C) описание возможно в рамках вариантов ЭС покрытия со сквозными и несквозными порами.

В тех же условиях у толстослойных ПК, в отличие от выше рассмотренных тонкослойных ПК, нет резкого падения модуля импеданса на начальном (пропиточном) этапе действия агрессивной среды. Для многослойного ПК в течение всего периода экспозиции не зафиксировано протекторного действия, хотя наблюдается непрерывное закономерное снижение потенциала подложки с –314 до –400 мВ. Для многослойных и толстых (100 мкм) покрытий при всех временах экспозиции наилучшей является модель малодефектного покрытия, что соответствует ЭС из двух последовательно соединенных элементов Войта.

Таким образом, при невысоких скоростях коррозии целесообразно определенное повышение толщины высоконаполненных композиционных покрытий с активными твердофазными добавками для снижения пористости, создания условий для восстановительного роста модуля импеданса и облагораживания потенциала.

Активизация процесса самовосстановления защитных свойств в многослойных покрытиях может быть реализована при повышении температуры. Так уже при 40°C, в отличие от низкотемпературной экспозиции многослойного покрытия, модуль импеданса начинает расти на всем диапазоне частот. При этом фиксируется рост омической составляющей в ВЧ области при одновременном падении емкости и росте модуля угла диэлектрических потерь до 86°, свидетельствующих о низкой сорбции покрытием проникающего водного раствора и повышении гидрофобности материала покрытия. Данные изменения позволяют сделать заключение о проявлении в данных условиях адаптивных свойств, характерных для «умных» покрытий.

Принципиальным моментом является то, что на фоне роста модуля импеданса активизируется протекторное действие Zn наполнителя и потенциал подложки переходит в область ниже –430 мВ. Данные изменения позволяют сделать заключение о проявлении в рассматриваемых условиях искомых адаптивных свойств для реализации механизма «умной» защиты.

При дальнейшем повышении температуры экспозиции в агрессивной хлоридной среде до 60°C наблюдается ускорение описанных выше процессов: стадии пропитки, сопровождаемой сильным уменьшением модуля импеданса и дальнейшей активизации процессов адаптации (рост омического сопротивления на 40% (Таблица 9) и большее смещение потенциала подложки в катодную область (до –595 мВ)).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что

оптимизация конструкции покрытия, в частности многослойность, в сочетании с ускорением протекания базовых процессов в покрытии при повышенных температурах, позволяют реализовать адаптивный рост импеданса и блокировку дефектов на основе механизма контролируемой коррозии металлического дисперсного наполнителя при одновременном существенном продлении периода протекторной защиты.

Список литературы

1. A. Cohades, C. Branfoot, S. Rae, I. Bond and V. Michaud, Progress in Self-Healing Fiber-Reinforced Polymer Composites, *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, no. 17. 2018. doi: [10.1002/admi.201800177](https://doi.org/10.1002/admi.201800177).
2. М.Ю. Квасников, А.В. Макаров, А.А. Силаева, Н.В. Федякова и Т.М. Квасников, Самовосстанавливающиеся лакокрасочные полимерные покрытия. *Журнал прикладной химии*, 2019, **92**, № 5, 656–667. doi: [10.1134/S0044461819050165](https://doi.org/10.1134/S0044461819050165)
3. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and V.A. Shchelkov, Processes of adaptation and protective characteristics growth in multilayer polymer coatings modified with carbon nanotubes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no 4, 1849–1862. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-23)
4. K. Naresh, W.J. Cantwell, K.A. Khan, and R. Umer, Single and multilayer core designs for Pseudo-Ductile failure in honeycomb sandwich structures, *Compos. Struct.*, 2021, **256**, 113059. doi: [10.1016/j.compstruct.2020.113059](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113059).
5. P.A. Bolimowski, I.P. Bond, and D.F. Wass, Robust synthesis of epoxy resin-filled microcapsules for application to self-healing materials, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2016, **374**, no. 2061. doi: [10.1098/rsta.2015.0083](https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0083)
6. F. Ahangaran, M. Hayaty, A.H. Navarchian, and F. Picchioni, Micromechanical assessment of PMMA microcapsules containing epoxy and mercaptan as self-healing agents, *Polym. Test.*, 2017, **64**, 330–336. doi: [10.1016/j.polymertesting.2017.10.014](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.014)
7. A.C.M. de Carvalho, E.P. da C. Ferreira, M. Bomio, J.D.D. Melo, A.P. Cysne Barbosa, and M.C.B. Costa, Influence of synthesis parameters on properties and characteristics of poly (urea-formaldehyde) microcapsules for self-healing applications, *J. Microencapsul.*, 2019, **36**, no. 4, 410–419. doi: [10.1080/02652048.2019.1638462](https://doi.org/10.1080/02652048.2019.1638462).
8. D.Y. Zhu, M.Z. Rong, and M.Q. Zhang, Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation, *Prog. Polym. Sci.*, 2015, **49–50**, 175–220. doi: [10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002).
9. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and A.K. Buryak, Polymer coatings' long-term adaptation and self-healing effects in corrosive media. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1172–1190. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-16)

-
10. В.А. Головин, С.А. Добриян и В.Б. Лукин, Рост изолирующей способности полимерных покрытий с активными твердофазными и ингибирующими добавками при экспозиции в агрессивной среде, *Коррозия: Материалы Защита*, 2018, **6**, 23–31.
 11. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan, V.B. Lukin and K.V. Kolenenko, On the Choice of an Equivalent Circuit for the Description of Electrochemical Impedance Spectra of Zn-Filled Polymer Primers and Coatings, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, **53**(7), 1221–1229. doi: [10.1134/S2070205117070061](https://doi.org/10.1134/S2070205117070061)
 12. V.A. Golovin and S.A. Dobriyan, Evolution of EIS properties of composite polymer protective coatings in aggressive environments, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1493–1515. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-8](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-8)
 13. C. Gabrielli, Use and application of electrochemical impedance techniques. *Farnborough*, 1990, 78.
 14. F. Brambilla, E. Campazzi, D. Sinolli, P-J Lathiere and etc, Accelerated corrosion testing: a productive tool, *Theses of The Annual Congress of the European Federation of Corrosion (EUROCORR 2018)*, Cracow, Poland, September 9–13, 2018, 120935.
 15. Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, *Основы импедансной спектроскопии композитов*, Мн.: БГУ, 2005, 130 с.
 16. D. Ramesh and T. Vasudevan, Evaluation of Corrosion Stability of Water Soluble Epoxy-Ester Primer through Electrochemical Studies, *Mater. Sci. Appl.*, 2012, **3**, no. 6, 333–347. doi: [10.4236/msa.2012.36049](https://doi.org/10.4236/msa.2012.36049).
 17. ISO 16773-1, 2, 3, 4 “Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens”.
 18. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coating, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, 187–202. doi: [10.1007/BF00262955](https://doi.org/10.1007/BF00262955)
 19. Б.Б. Дамаскин, *Принципы современных методов изучения электрохимических реакций*. М., 1965, 102с.
 20. З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова и В.В. Елкин, *Электрохимический импеданс*, Москва : Наука, 1991. 328с.
 21. Н.П. Жук, *Курс теории коррозии и защиты металлов*, Москва, «Металлургия», 1976, 472с.

Electrochemical properties and self-healing processes of multilayer metal-filled coatings during exposure in an aggressive environment.

V.A. Golovin* and S.A. Dobriyan

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

E-mail: golovin@rocor.ru

Abstract

As part of the development of the concept of creating "smart" adaptive polymer anticorrosive coatings, the kinetics of electrochemical properties of thin- and thick-layer multilayer Zn-filled coatings at various temperatures from 23 to 60°C during prolonged exposure up to 150 days in 3% NaCl were studied. It is shown that at low temperatures and, consequently, low corrosion rates of zinc (Zn) filler, it is advisable to increase the thickness of highly filled composite coatings with active solid-phase additives in order to reduce porosity and create conditions for a restorative increase in impedance. Activation of the self-healing process in multilayer coatings can be realized with an increase in temperature. So already at 40°C, the impedance begins to grow over the entire frequency range. At the same time, an increase in the ohmic component in the high-frequency (HF) region is recorded, with a simultaneous drop in capacitance and an increase in the phase angle modulus up to 86°, which indicates an increase in the hydrophobicity of the coating material. In parallel, the activation of tread properties is observed. The results obtained show that optimization of the coating design, in particular multilayering, combined with acceleration of coating's internal diffusion and corrosion processes, make it possible to give the coating "smart" properties by implementing adaptive impedance growth and blocking defects with a corroding metal dispersed filler while significantly extending the period of anticorrosion protection.

Keywords: *electrochemical impedance spectroscopy, EIS, polymer coatings, "smart" adaptive coatings, self-healing coatings.*

УДК 620.197

Ингибированные молибдатные и вольфраматные конверсионные покрытия для защиты алюминиевого сплава АМгЗ

А.С. Коновалов, Ю.А. Кузенков*, О.Ю. Графов и С.Ю. Рыбаков

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

Аннотация

Для предотвращения коррозии алюминиевых сплавов могут использоваться ингибиторы и покрытия, например, получаемые методом химического оксидирования. Комбинация этих двух методов защиты позволяет получать покрытия с высокими защитными свойствами. В настоящей работе были исследованы ультратонкие ингибированные конверсионные покрытия, которые получали в молибдатных и вольфраматных конвертирующих составах, и их модификациях, в том числе, известными ингибиторами коррозии алюминиевых сплавов. Было показано, что последующая обработка покрытий в растворе ингибитора коррозии в большей степени влияет на покрытия, полученные в растворе на основе фосфорномолибденовой кислоты, чем на покрытия, полученные в растворе на основе молибдата и вольфрамата натрия. Такое отличие, по-видимому, связано со структурой и составом исследуемых покрытий. Среди неорганических модифицирующих добавок наилучший эффект увеличения защитных свойств демонстрирует силикат натрия и тетраборат натрия, а среди органических – танин и 5-метил бензотриазол. Согласно коррозионным испытаниям в камере влажности, наибольшую коррозионную стойкость демонстрируют покрытия, полученные в конвертирующих составах с добавлением силиката натрия.

Ключевые слова: алюминий, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, молибдаты, вольфраматы

Doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-80-92](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-80-92)

Введение

Алюминий – популярный конструкционный материал, который применяется в различных отраслях промышленности, включая машиностроение, авиацию, строительство и другие. Однако алюминиевые сплавы, зачастую, не обладают высокими коррозионными свойствами и поэтому нуждаются в дополнительных средствах защиты [1, 2]. Среди наиболее популярных методов защиты от коррозии – использование ингибиторов и нанесение покрытий различными способами.

Для предотвращения коррозии алюминия может использоваться достаточно широкий спектр ингибиторов. Это могут быть как органические [3, 4], так и неорганические ингибиторы [5], которые добавляются непосредственно в коррозионную среду. Ингибирование происходит путём образования плёнок на поверхности сплава. В [4] был сделан обзор ингибиторов для защиты алюминиевых сплавов в хлоридсодержащей среде. Наиболее популярными ингибиторами среди исследователей являются меркапто- соединения (тиолы), производные азолы, органические красители и различные полимеры. При этом, обычно эффективность ингибитора повышается с увеличением концентрации и падает с повышением температуры. В обзоре [6] также говорится о высокой эффективности азолов, в частности, бензотриазолы и его производных для защиты алюминиевых сплавов в нейтральных средах. Ключевыми особенностями бензотриазолы являются его способность блокировать катодные интерметаллиды, в основном медьсодержащие, на поверхности алюминиевых сплавов и хорошее взаимодействие с другими ингибиторами коррозии.

Нанесение конверсионных покрытий посредством химического оксидирования также является простым и эффективным методом защиты от коррозии алюминия и его сплавов. Хотя конверсионные покрытия на основе соединений хрома (VI) по-прежнему используются, их применение в большинстве стран ограничено по экологическим причинам [7]. В качестве альтернативы исследуются покрытия на основе церия, молибдена и ряда других элементов. Например, в [8] отмечается, что для церийсодержащих конверсионных покрытий характерно наличие большого количества трещин, поэтому в конвертирующие растворы необходимо добавлять модификаторы для снижения данной проблемы. В [9] предлагают использовать составы на основе церия в качестве дополнительной обработки покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, а не как самостоятельное покрытие. В [10] были исследованы морфология и коррозионные свойства конверсионных покрытий на основе циркония. Авторы показали, что цирконий улучшает коррозионное сопротивление алюминия путём осаждения соединений циркония на интерметаллидных частицах, таким образом снижая их катодную активность. В [11] получали покрытия на основе соединений молибдена, которые состояли преимущественно из смеси оксидов и фосфатов молибдена, а также молибдатов алюминия. Было показано, что температурный режим значительно влияет на морфологию получаемых покрытий.

Ранее нами были изучены ряд конвертирующих составов для получения конверсионных покрытий на основе перманганатов и молибдатов, особенностью которых является их модификация ингибиторами коррозии. В результате взаимодействия покрытия и ингибитора были получены гетерогенные системы с защитными свойствами на уровне традиционных хроматных покрытий и с высокими адгезионными свойствами по отношению к лакокрасочным покрытиям [12–15]. В данной работе было продолжено исследование молибдатных и вольфраматных конверсионных покрытий и их модификаций.

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на плоских образцах из алюминиевого сплава АМгЗ (50×20 мм). Состав сплава приведён в таблице 1. Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ($t=65-67^{\circ}\text{C}$), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе HNO_3 , снова промывали водой и сушили. После предварительной обработки образцы погружали в конвертирующие растворы при $t=80^{\circ}\text{C}$ на 10 мин. Исследовались три конвертирующих состава: на основе молибдата натрия (Na_2MoO_4), фосфорномолибденовой кислоты ($\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и вольфрамата натрия (Na_2WO_4). Растворы доводили до pH 1,9 с помощью фосфорной кислоты (H_3PO_4). После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч и взвешивали.

Таблица 1. Содержание легирующих элементов (%масс) в сплаве АМгЗ по ГОСТ 4784-97.

Fe	Si	Mn	Cu	Mg	Zn	Al
до 0,5	0,5–0,8	0,3–0,6	до 0,1	3,2–3,8	до 0,2	остальное

Наполнение (уплотнение) плёнки проводили при погружении образцов с покрытием в горячую дистиллированную воду ($98-100^{\circ}\text{C}$) в присутствии ингибитора коррозии (на основе карбоксилатов) в течение 15 мин.

Толщину покрытий оценивали по потере его массы после 15 мин травления образцов в стандартном хроматно-фосфатном растворе (20 г/л CrO_3 и 50 г/л H_3PO_4 при $t=80^{\circ}\text{C}$). Далее образцы промывали дистиллированной водой, сушили и через сутки взвешивали. Толщину покрытий (мкм) рассчитывали по формуле:

$$h = \frac{m_0 - m_n}{S_{\text{обр}} \cdot \rho} \cdot 10^7$$

где m_0 – масса образца с покрытием, г; m_n – масса образца после снятия покрытия, г; ρ – плотность покрытия, г/см³; $S_{\text{обр}}$ – площадь покрытия на образце, см².

Анодные поляризационные кривые на образцах с покрытиями (рабочая поверхность 0,5 см²) снимали в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем 0,01М NaCl при $t=20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 20–30 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания конверсионных покрытий по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 сут) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы находились в камере при 100% относительной влажности и $t=40^{\circ}\text{C}$, а последующие 16 ч при комнатной температуре в условиях конденсации влаги.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали с помощью рентгенофотоэлектронного спектрометра Omicron+ (ФРГ). Давление в камере анализатора не превышало 10^{-8} Торр. В качестве источника использовали немонахроматическое излучение рентгеновского Al-анода (энергия излучения 1486,6 эВ, мощность 200 Вт). Энергия пропускания анализатора установлена равной 20 эВ. Спектры регистрировались с шагом 0,1 эВ. Интегральные площади под пиком определяли после вычитания фона по методу Ширли и путём подгонки наблюдаемых пиков кривыми Гаусса с вкладом компоненты Лоренца.

Микрофотографии были получены на сканирующем электронном микроскопе с термоэмиссионном катодом WIN SEM A6000. На микрофотографиях даны изображения поверхности во вторичных электронах, полученные при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В конвертирующем составе на основе молибдата натрия (2 г/л) на образцах сплава АМгЗ образуются конверсионные покрытия толщиной около 0,4 мкм. Согласно поляризационным измерениям потенциал питтингообразования ($E_{\text{пит}}$) для этих покрытий составляет ~100 мВ (рисунок 1а). Увеличение концентрации молибдата натрия в конвертирующем составе до 5 г/л сдвигает $E_{\text{пит}}$ в отрицательную сторону до -125 мВ. При этом наполнение покрытий в растворе ингибитора коррозии оказывает слабое влияние на защитные свойства покрытий. Для покрытия, полученного в растворе с 2 г/л молибдата натрия, $E_{\text{пит}}$ смещается в положительную сторону на 50 мВ, а для покрытия, полученного в растворе с 5 г/л молибдата натрия – на 75 мВ. При использовании фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) в качестве основы конвертирующего состава наблюдается обратная ситуация (рисунок 1б). Исходные покрытия, без дополнительной обработки ингибитором коррозии, обладают слабыми защитными свойствами. $E_{\text{пит}}$ для них лежит в пределах -200 ÷ -150 мВ в зависимости от концентрации ФМК. Наполнение в растворе ингибитора коррозии существенно сдвигает $E_{\text{пит}}$ в положительную сторону: до 50 мВ для концентрации ФМК 2 г/л и до 200 мВ для концентрации 5 г/л. Для вольфраматных покрытий, в отличие от молибдатных, результаты поляризационных исследований не отличаются стабильностью (рисунок 1в). Более низкие концентрации основного компонента приводят к образованию оксидных плёнок с довольно высокими защитными свойствами, но наполнение таких покрытий приводит к сдвигу $E_{\text{пит}}$ в отрицательную сторону. Высокие концентрации вольфрамата натрия наоборот снижают защитные свойства покрытий, но такие покрытия более эффективно адсорбируют ингибитор коррозии. При этом $E_{\text{пит}}$ для всех полученных покрытий превышает значение $E_{\text{пит}}$ для образца без покрытия, а для ингибированных покрытий значение $E_{\text{пит}}$ лежит в более положительной области, чем $E_{\text{пит}}$ для стандартного хроматного покрытия.

Такая разница в защитных свойствах исследуемых конверсионных покрытий, по-видимому, связана со структурой и составом покрытия, так как толщина оксидных плёнок, полученных в этих составах, примерно, одинакова и равна

0,3–0,5 мкм. Действительно, согласно данным РФЭС покрытие, полученное в конвертирующем составе на основе молибдата натрия, имеет в своём составе оксиды и фосфаты Mo^{6+} и Mo^{5+} , а покрытие на основе ФМК ещё и Mo^{4+} (рисунок 2). При этом концентрация фосфатов и оксидов молибдена во втором составе в 4 раза больше – 12% ат против 3% ат. Таким образом, покрытие, полученное в составе на основе молибдата натрия, состоит, преимущественно, из фосфатов и оксидов алюминия с небольшой долей соединений молибдена, а покрытие, полученное в составе на основе ФМК, состоит из оксидов алюминия и молибдена с малым количеством фосфатов (таблица 2). Можно предположить, что более однородное покрытие из раствора на основе молибдата натрия имеет более равномерную и плотную структуру и поэтому показывает исходные хорошие защитные свойства, тогда как более гетерогенное покрытие из раствора ФМК – более дефектное, что способствует эффективной пропитке ингибитором коррозии. В отличие от молибдатных покрытий, вольфраматное покрытие имеет в своём составе очень мало количество соединений вольфрама, то есть по составу оно ближе к покрытию на основе молибдата натрия.

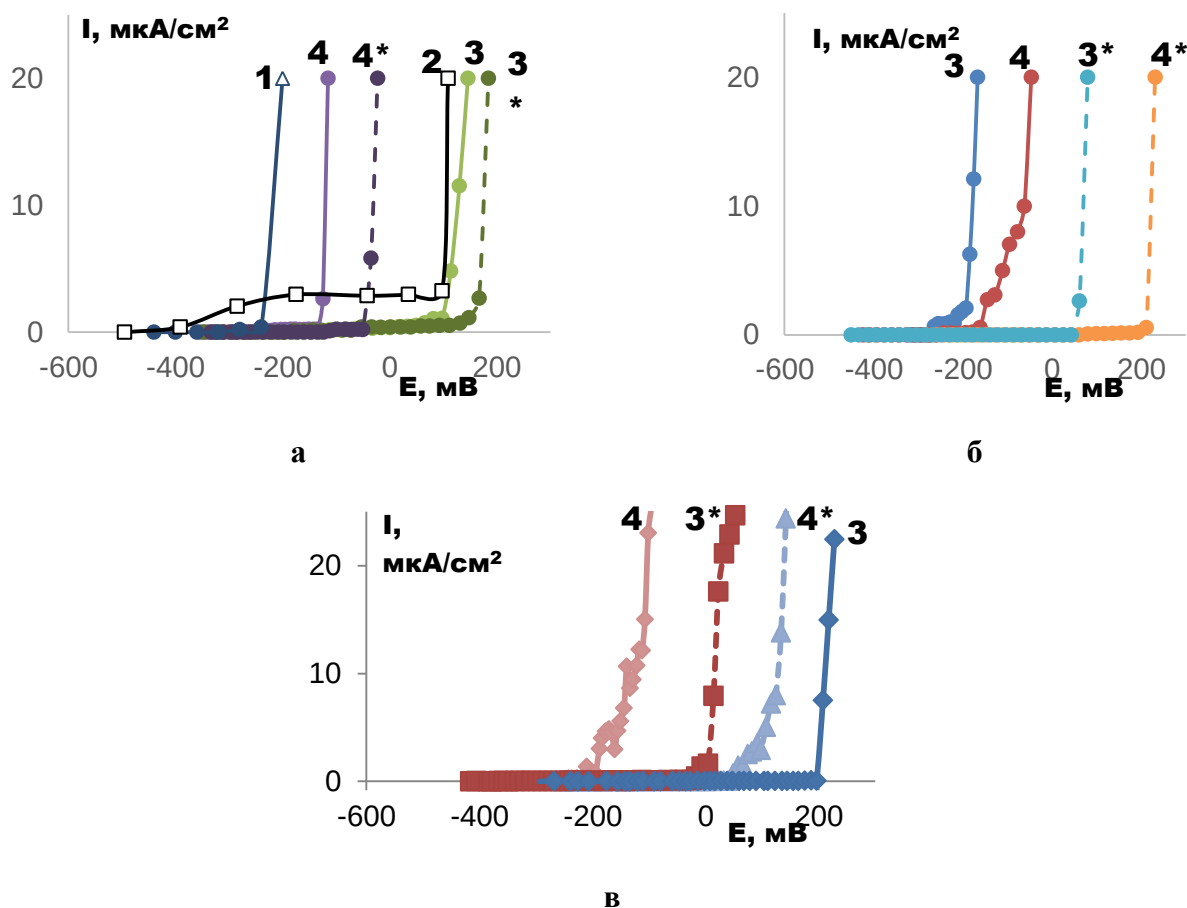


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые сплава АМг3 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), без покрытия (1), со стандартным хроматным покрытием (2) и с покрытиями на основе молибдата натрия (а), ФМК (б) и вольфрамата натрия (в) после наполнения в растворе ингибитора коррозии (*) с различной концентрацией основного компонента конвертирующего состава: 3 – 2 г/л, 4 – 5 г/л.

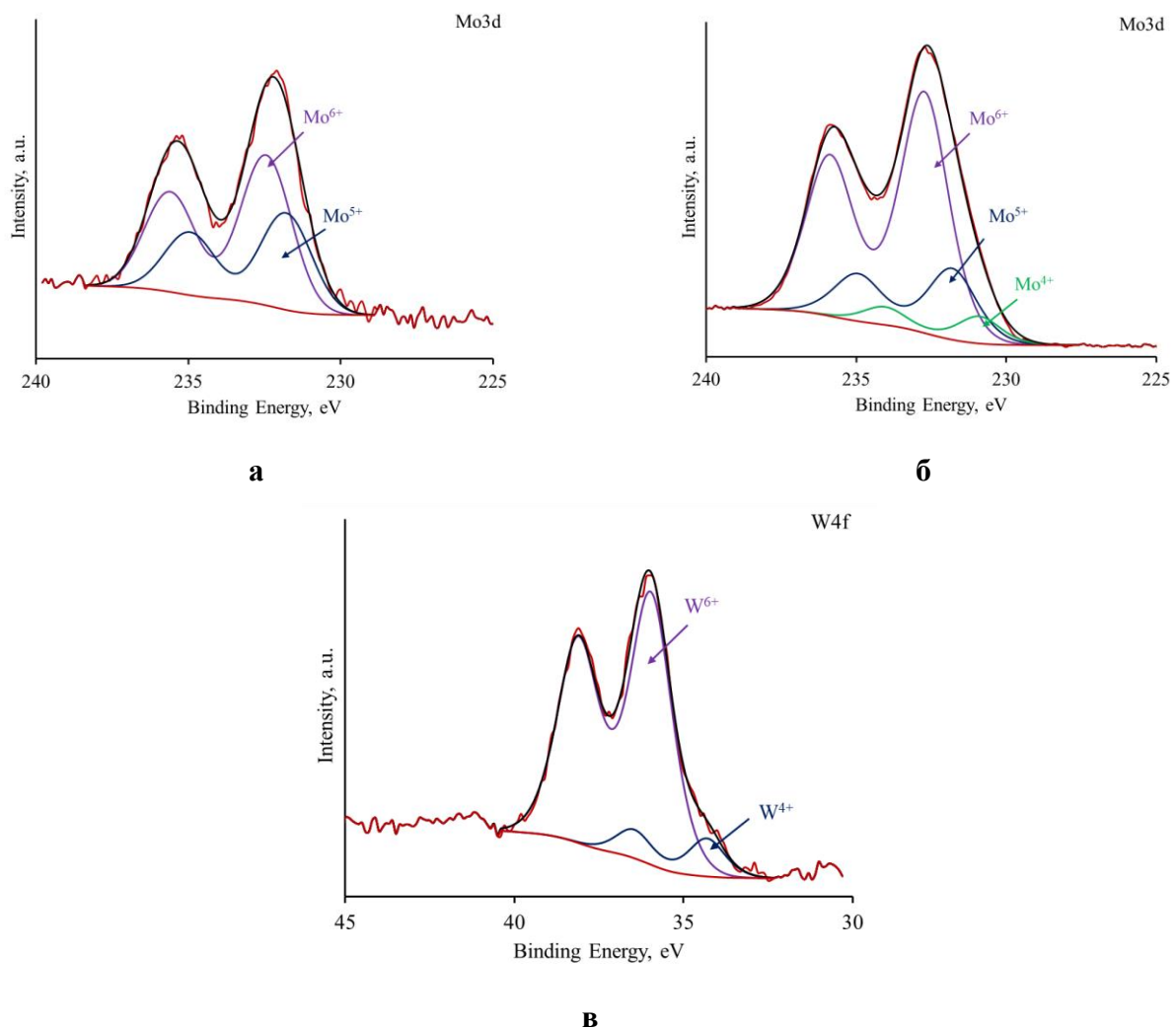


Рисунок 2. Участки РФЭ спектра для Mo и W для покрытий, полученных в конвертирующих составах на основе молибдата натрия (а), ФМК (б) и вольфрамата натрия (в) на сплаве АМгЗ.

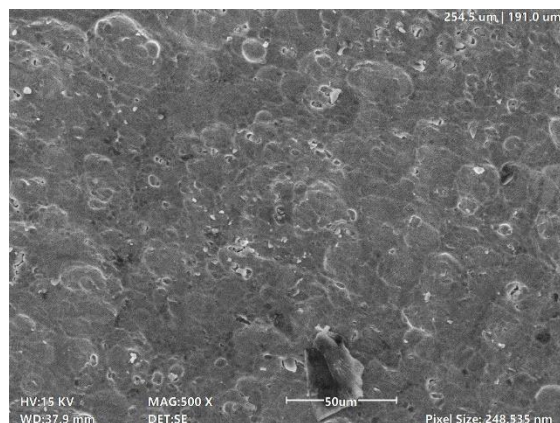
Таблица 2. Содержание элементов в покрытиях, полученных на сплаве АМгЗ по данным РФЭ анализа.

Основа конвертирующего состава	Содержание элементов в покрытии, ат %							
	Al 2p	P 2p		Mo 3d			W 4f	
		MePO ₄	MeHPO ₄	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	W ⁴⁺	W ⁶⁺
Молибдат натрия	24,4	1,5	9,9	—	1,2	1,9	—	—
ФМК	21,4	0,9	4,4	0,9	2,6	8,7	—	—
Вольфрамат натрия	30,6	1,6	5,6	—	—	—	0,1	1,1

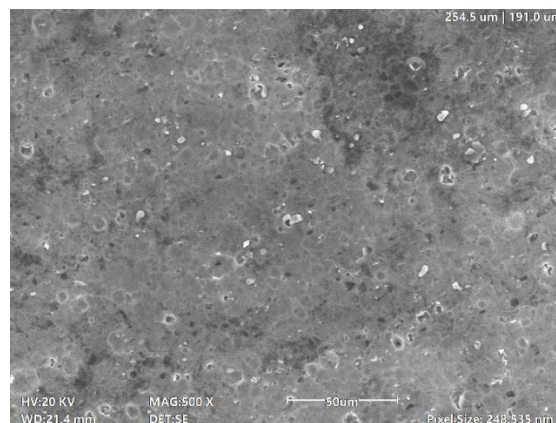
Примечание: остальное кислород.

Микрофотографии поверхности покрытий, по-видимому, подтверждают выводы, сделанные на основе РФЭС анализа (рисунок 3). Покрытие на основе

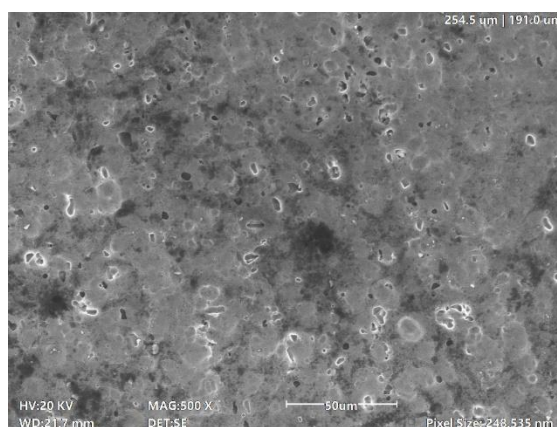
молибдата натрия представляет собой визуально плотную аморфную структуру, с минимальным количеством видимых пор. В отличие от него, на поверхности покрытия, полученного в растворе на основе ФМК, хорошо различимы многочисленные микропоры, которые, вероятно, позволяют адсорбировать больше ингибитора коррозии в процессе наполнения. Поверхность вольфраматного покрытия характеризуют многочисленные включения, которые, можно предположить, и формируют неоднородность оксидной плёнки, что приводит к её нестабильным защитным свойствам.



а



б



в

Рисунок 3. Микрофотографии покрытий, полученных в конвертирующих составах на основе молибдата натрия (а), ФМК (б) и вольфрамата натрия (в) на сплаве АМгЗ.

Очевидно, что модифицирующие добавки в конвертирующий состав также по-разному будут влиять на защитные свойства покрытий, полученных в разных молибдатных растворах. В случае неорганических добавок для состава на основе молибдата натрия наилучший результат показывает силикат натрия (рисунок 4). Для такого модифицированного покрытия $E_{\text{пит}}$ сдвигается в положительную сторону вплоть до +130мВ. Среди органических модификаторов все три исследованные добавки оказали положительное влияние. Покрытие, полученное в растворе с добавлением трилона Б, после наполнения показывает защитный эффект на уровне покрытия, полученного в растворе с добавлением силиката, 5-метил БТА в качестве модификатора менее эффективен, а добавление танина

даёт наилучший результат – $E_{\text{пит}}$ сдвигается в положительную сторону вплоть до 200 мВ. При этом следует отметить, что тенденция малого влияния наполнения в растворе ингибитора на защитные свойства покрытия сохраняется для большинства модифицированных покрытий, полученных в растворе на основе молибдата натрия.

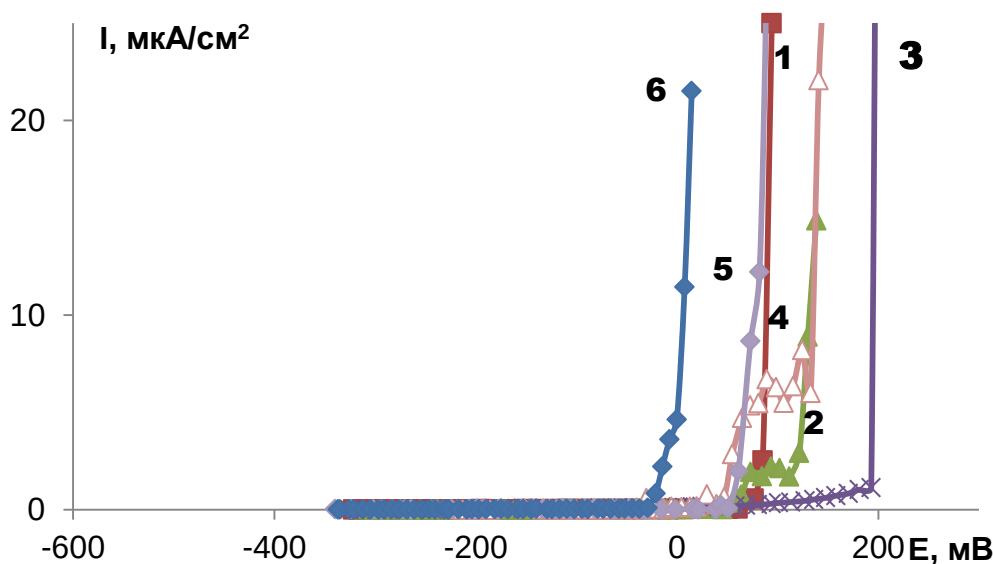


Рисунок 4. Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями на основе молибдата натрия после наполнения в растворе ингибитора коррозии (*) с различными модифицирующими добавками: 1 – 5-метил БТА, 2 – трилон Б, 3 – танин, 4 – Na_2SiO_3 , 5 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 6 – $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Для покрытий, полученных в конвертирующем составе на основе ФМК, положительное влияние оказывают только неорганические модификаторы, тогда как органические либо приводят к отрицательному эффекту, либо никак не улучшают защитные свойства покрытий (рисунок 5). Среди неорганических модификаторов вновь лучший результат показывает силикат натрия, совсем немного по защитным свойствам ему уступает покрытие, модифицированное дигидрофосфатом цинка. Для вольфрамотных покрытий существенных улучшений защитных свойств при использовании добавок не наблюдается в сравнении с исходным покрытием. Наибольший сдвиг $E_{\text{пит}}$ в положительную сторону показывают покрытия, полученные в растворах с добавлением тетрабората натрия и танина (рисунок 6).

Коррозионные испытания в камере влажности Г-4 показали, что большую коррозионную стойкость демонстрируют покрытия, полученные в конвертирующих составах с добавлением модифицирующих добавок. Наилучший результат показали покрытия, полученные при оксидировании в растворе на основе ФМК с добавлением силиката натрия, танина и 5-метил БТА. Для них время до появления коррозии составило 11–12 суток, что близко по защитным свойствам к стандартным хроматным покрытиям. Среди покрытий, полученных в

растворе на основе молибдата и вольфрамата натрия, лучший результат демонстрируют покрытия с добавками силиката натрия и тетрабората в конвертирующий состав. Для них время до появления коррозии составило 9 суток (табл. 3).

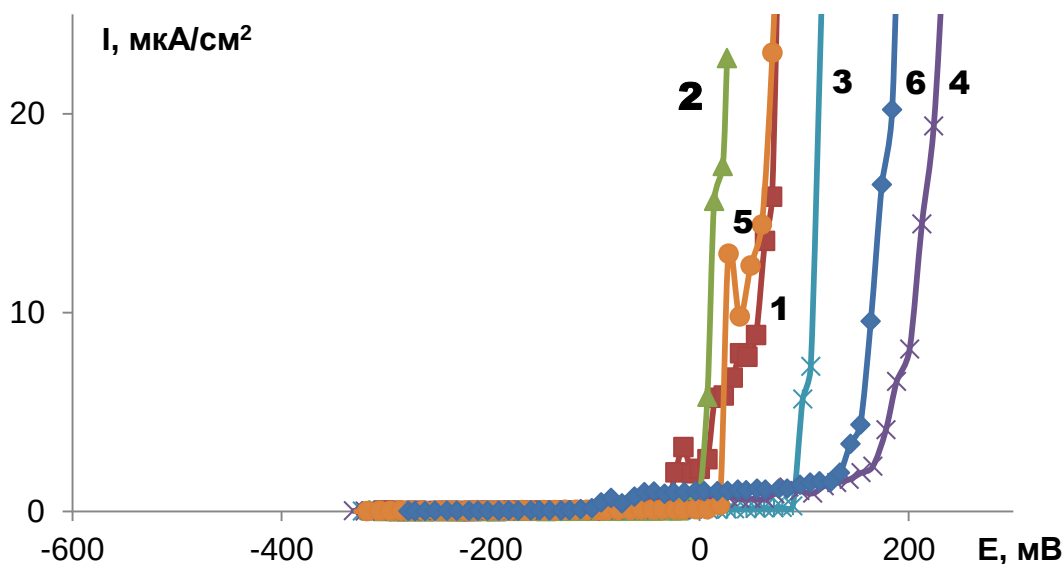


Рисунок 5. Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями на основе ФМК после наполнения в растворе ингибитора коррозии (*) с различными модифицирующими добавками: 1 – 5метил БТА, 2 – трилон Б, 3 – танин, 4 – Na_2SiO_3 , 5 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 6 – $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

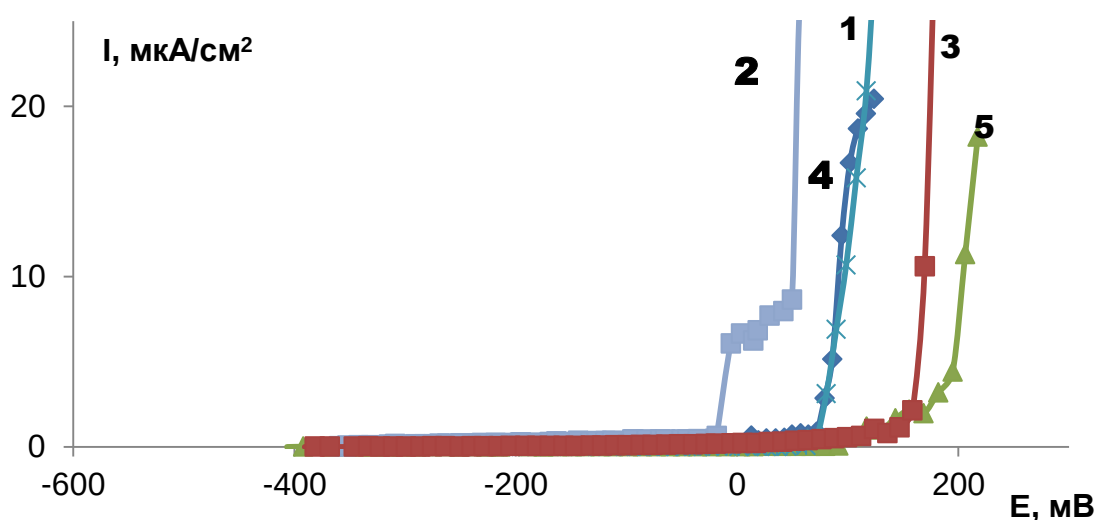


Рисунок 6. Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями на основе вольфрамата натрия после наполнения в растворе ингибитора коррозии (*) с различными модифицирующими добавками: 1 – 5метил БТА, 2 – трилон Б, 3 – танин, 4 – Na_2SiO_3 , 5 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний покрытий с различными модифицирующими добавками, на сплаве АМгЗ в камере влажности Г-4.

Конверсионное покрытие	Время до появления первой коррозии, сут.		
Без покрытия	1		
Стандартное хроматное покрытие	12		
Исследуемые покрытия			
	Молибдат натрия	ФМК	Вольфрамат натрия
Исходное	3	5	8
Исходное*	5	7	9
+ 5метил БТА*	5	11	—
+Na ₂ SiO ₃ *	9	12	9
+Na ₂ B ₄ O ₇ *	9	9	9
+трилон Б*	5	9	—
+танин*	5	11	—

(*) - наполнение в растворе ингибитора коррозии

Выводы

1. Согласно поляризационным измерениям покрытия, полученные в конвертирующем составе на основе молибдата натрия, обладают более высокими защитными свойствами, чем покрытия на основе ФМК, однако они менее эффективно адсорбируют ингибитор коррозии в процессе наполнения покрытий. По-видимому, это связано со структурой и составом покрытий, что подтверждается данными РФЭ анализа.
2. Среди исследованных модифицирующих добавок наилучший результат демонстрируют силикат натрия, 5 – метил БТА и танин. При этом модифицирующие добавки в большей степени влияют на покрытия на основе ФМК, чем на покрытия на основе молибдата натрия.
3. Коррозионные испытания в камере влажности Г4 показывают, что покрытия, полученные в конвертирующем составе на основе ФМК с добавлением силиката натрия, близки по защитным свойствам стандартным хроматным покрытиям.

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Список литературы

1. В.С. Синявский и В.Д. Васильков, *Коррозия и защита алюминиевых сплавов*, М.: Металлургия, 1986, С. 386.
2. *Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов*, Под ред. Джозефа Р. Дейвиса, М.: НП «АПРАЛ», 2016, С. 333.
3. A. Chahid, M. Chafi, M. Essahli, A.A. Alrashdi and H. Lgaz, Exploring the efficacy of Congo Red dye as a corrosion inhibitor for aluminum in HCl solution: An interdisciplinary study with RSM modeling and theoretical simulations, *Arabian J. Chem.*, 2024, **17**(7), 105810. doi: [10.1016/j.arabjc.2024.105810](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105810)
4. K. Khanari and M. Finšgar, Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review, *Arabian J. Chem.*, 2019, **12**(8), 4646–4663. doi: [10.1016/j.arabjc.2016.08.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009)
5. Z. Bergseth, X. Qi, V. Upadhyay and D. Battocchi, Lithium salts as active corrosion inhibitors for aluminum substrates, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2023, **16**, 100432. doi: [10.1016/j.apsadv.2023.100432](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100432)
6. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**(4), 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
7. Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001 Adapting to technical progress for the 28th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions concerning the classification, packaging and labeling of hazardous substances relation to the EEA). Official Journal L 225, 21/08/2001, p. 0001–0333.
8. H. Hassannejad, M. Moghaddasi, E. Saebnoori and A.R. Baboukani, Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.*, 2017, **725**, 968–975. doi: [10.1016/j.jallcom.2017.07.253](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.253)
9. S. Zhang, C. Wang, S. Zhao, A. Niu, Y. Ma and B. Liu, Enhanced long-term corrosion protection of 2A14 aluminum alloy: Hybrid effect of micro-arc oxidation coating and cerium based conversion treatment, *Surf. Coat. Technol.*, 2023, **464**, 129579. doi: [10.1016/j.surfcoat.2023.129579](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129579)
10. S.S. Golru, M.M. Attar and B. Ramezanzadeh, Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **24**, 233–244. doi: [10.1016/j.jiec.2014.09.036](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.036)
11. C.S. Liang, Z.F. Lv, Y.L. Zhu, S.A. Xu and H. Wang, Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **288**, 497–502. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.10.060](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.060)
12. Yu.A. Kuzenkov, S.V. Oleinik, A.S. Zimina, L.P. Kazanskii, V.N. Ivonin and V.A. Karpov, Submicron free-chromate chemical conversion coatings on AMg3 aluminum alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, **52**(7), 1205–1210. doi: [10.1134/S2070205116070121](https://doi.org/10.1134/S2070205116070121)

-
13. Yu.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, S.V. Oleynik and V.L. Voititsky, Protective chromate-free conversion coatings on AMg6 aluminum alloy with different types of surface treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**(2), 541–552. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-5)
 14. Yu.A. Kuzenkov, A.S. Konovalov and O.Y. Grafov, Influence of pH and modifying additives on the protective properties of ultrathin conversion coatings for AMg3 aluminum alloy, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**(1), 170–179. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-1-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-1-10)
 15. Ю.А. Кузенков, А.С. Коновалов, О.Ю. Графов и А.Ю. Лучкин, Модификация ультратонких конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 и их взаимодействие с лакокрасочным покрытием, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **2**, 37–48. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-2-37-48](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-2-37-48)

Inhibited molybdenum and tungstate conversion coatings for the protection of aluminum alloy AMg3

A.S. Konovalov, Yu.A. Kuzenkov*, O.Yu. Grafov and S.Yu. Rybakov

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

E-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

Inhibitors and coatings, for example, obtained by chemical oxidation, can be used to prevent corrosion of aluminum alloys. The combination of these two protection methods makes it possible to obtain coatings with high protective properties. In this work, ultrathin inhibited conversion coatings were studied, which were obtained in molybdenum and tungstate converting compounds and their modifications, including well-known corrosion inhibitors of aluminum alloys. It has been shown that the subsequent treatment of coatings in a corrosion inhibitor solution has a greater effect on coatings obtained in a solution based on phosphoric acid than on coatings obtained in a solution based on molybdenum and sodium tungstate. This difference seems to be related to the structure and composition of the coatings under study. Among inorganic modifying additives, the best effect of increasing protective properties is demonstrated by sodium silicate and sodium tetraborate, and among organic ones – tannin and 5-methyl benzotriazole. According to corrosion tests in the humidity chamber, coatings obtained in converting compounds with the addition of sodium silicate demonstrate the greatest corrosion resistance.

Keywords: *aluminum, conversion coatings, pitting corrosion, corrosion inhibitors, molybdates, tungstates*

УДК 620.193.2

Метод исследования дефектности композитов полимерных антикоррозионных покрытий в высокоагрессивных средах

**В.А. Головин,¹ А.Б. Ильин,*¹ О.Б. Бутусов,^{1,2} А.Д. Алиев,¹
В.А. Щелков¹ и Г.С. Пупченков¹**

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Российская Федерация, Москва

*E-mail: ilin@rocor.ru

Аннотация

Проведена количественная оценка, как начальной неоднородности структуры эпоксидных композитов, так и анализ её развития под действием агрессивных сред методом локального рентгеноспектрального анализа распределения частиц неорганических наполнителей. Статистическая обработка профилей локального рентгеноспектрального анализа позволяет ускоренно оценить изменение размеров ID и доли P различных элементов структуры каркаса неорганического наполнителя при воздействии физически и химически активных агрессивных сред. При наполнении системы на основе адаптивной эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановой ЭФФ матрицы оксидом хрома Cr_2O_3 наблюдается комплексный эффект уменьшения доли P и размера ID .

Ключевые слова: эпоксидные композиты, дисперсный наполнитель, антикоррозионные покрытия, поры, дефекты, диффузия, локальный рентгеноспектральный анализ, вейвлет преобразование

Doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-93-117](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-93-117)

Введение

Эффективность защитных полимерных покрытий в значительной степени определяется их барьерными свойствами по отношению к наиболее агрессивным компонентам технологических растворов, таким как кислоты, щёлочи, их соли, растворённые газы, легколетучие пары, аэрозоли окислителей и их смеси с органическими растворителями.

Несмотря на широкий круг полимерных основ для формирования композиций, абсолютно непроницаемых барьерных полимерных покрытий сформировать не удаётся, поскольку в полимерных материалах наблюдается сопоставимый массоперенос проникающих сред как по порам и дефектам, так и по диффузионному механизму.

При эксплуатации покрытий в агрессивных средах особенно важно то, что поры могут быть не только изначально технологические, но и развиваться или возникать при воздействии агрессивной среды. При этом следует отметить, что развитие пор может стимулироваться диффузионным проникновением компонентов среды, которое имеет ряд особенностей связанных с разделением потоков воды и электролита. Так известно, что при проникновении химически активных электролитов таких как кислоты, кислые соли или растворители с кислотными свойствами процесс массопереноса сопровождается формированием ступенчатого диффузионного профиля [1–4] и ростом локальных внутренних напряжений вследствие неоднородного набухания.

Современное противокоррозионное материаловедение идет по пути создания так называемых «умных» покрытий с эффектом самоблокирования технологических и эксплуатационных дефектов за счет взаимодействия проникающей среды с активными добавками в композите [5, 6]. Для таких материалов важной задачей является как детектирование и количественная оценка исходных пористости, так и ее развитие, в том числе количественная оценка динамики «самозалечивания» при взаимодействии с агрессивной средой.

Цель настоящего исследования – проверка методического подхода для количественной оценки начальной дефектности материала полимерного покрытия с дисперсным наполнителем и последующего развития технологической дефектности полимерных антикоррозионных композиционных покрытий, в том числе адаптивных, в агрессивных жидких средах.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовались модельные композиты на основе промышленных эпоксидных реактопластов аминного отверждения как наиболее распространенных и перспективных материалов для полимерных покрытий. Составы композитов аминного отверждения и их характеристики представлены в Таблице 1.

В качестве диффузантов использовались метилэтилкетон (МЭК) и диметилсульфоксид (ДМСО) квалификации х.ч., время экспозиции 24 часа, температура +20°C. Ранее [3] диффузия ДМСО исследована методами ЛРСА и люминесценции и показала наличие резкой границы проникновения и ступенчатых диффузионных профилей, то есть ДМСО при сорбции и диффузии в эпоксидах демонстрирует характерные для кислот или их кислых солей взаимодействия с реакционноспособными группами сшитой аминами полимерной сетки [4].

Величины привесов P и глубин проникновения X после экспозиции длительностью 24 часа при температуре +20°C в среде диффузантов также представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики эпоксидных композитов аминного отверждения.

№	Полимерная основа композита аминного отверждения	Наполнитель	Дисперсность наполнителя d , мкм	Объёмная доля наполнителя N_f
G1	Эпоксидный композит (ЭК)	TiO ₂	0,19–0,25	0,378
G2		Fe ₂ O ₃	0,20–0,60	0,223
G3		Fe ₂ O ₃ + УНТ*	0,20–0,60	0,223
G4	Эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановый (ЭФФ) композит	Cr ₂ O ₃	0,20–0,30	0,099
G5		TiO ₂	0,19–0,25	0,121

*УНТ – углеродные нанотрубки с размерами D 1,2...2,0 нм/ $L > 5$ мкм

Методы исследования

Одним из доступных способов оценки структуры наполненных полимерных композитов и её эволюции в процессе проникновения агрессивной среды может быть получение «карты» распределения межчастичных расстояния ID (Interparticle Distance); такие карты определения ID в основном основаны на технологиях визуального анализа характерных поверхностей [11].

Так для наполненных композитов на основе полиэтилена низкой плотности предлагается использовать ряд флуоресцентных методов визуализации распределения, что позволяет идентифицировать различные дисперсионные состояния наполнителей, от "случайного", "равномерного" до "кластеризованного" в композите [11].

Однако оптическая флуоресценция хромофорных центров полимерной матрицы хорошо наблюдается только в том случае когда наполнитель не вызывает тушения флуоресценции полимера и не гасит флуоресцентное свечение исследуемого образца. К сожалению, эта «прозрачность» возможна для модельных полимерных матриц и практически отсутствует для промышленных покрытий на основе эпоксидных смол с высокими степенями наполнения.

Описан метод рентгеновской наноконьютерной томографии с синхротронным излучением с пространственным разрешением 2...10 мкм [13], 1 мкм [14] который эффективен в исследовании структуры сети наполнителей. Однако эта технология базируется на крупномасштабных и дорогостоящих научных приборах с ограниченным доступом, что лишает её широкого применения в исследованиях наполненных композитов [12, 15].

Известны также попытки использовать просвечивающую электронную микроскопию (TEM) для измерения ID в полимерных наноконьютерных композитах [16–22] с построением 2D [23, 24] и 3D [25–27] распределений ID и атомно-силовую микроскопию (AFM).

В рамках направления данной работы следует выделить сканирующую электронную микроскопию (SEM) [31] с локальным микроанализом для изучения состава и морфологических особенностей сшитых композитов.

Важным преимуществом данного метода является то, что он позволяет одновременно исследовать как диспергирование в полимерной матрице неорганических наполнителей, так и получать профили диффузии и величину сорбции большинства сорбируемых кислот и солей и тем самым четко охарактеризовать изучаемые области полимерного композита при его экспозиции в агрессивной среде.

Вместе с тем надо отметить, что SEM не может наблюдать пространственное распределение наполнителя глубоко внутри композита, но пригодна для выявления особенностей морфологии и распределения наполнителя на поверхности торцевого разрыва или скола образца [11].

Известны [32] попытки травления этой поверхности в низкотемпературной плазме на глубину не менее половины ожидаемого диаметра наиболее крупных частиц с последующим анализом этой поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии. Однако разрушение поверхностных полимерных микро- или наноплёнок вокруг частиц наполнителя может существенно менять топологию, модуль упругости и кривизну участков исследуемой поверхности [33], что вызывает появление неверно трактуемых артефактов.

В настоящей статье авторы не подвергают какой либо обработке поверхность торцевого скола и предлагают для определения межчастичного расстояния ID использовать не оптическую, а рентгеновскую флуоресценцию, а именно, метод локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) [34, 35] хорошо зарекомендовавший себя при исследовании диффузии и сорбции как модельных, так и промышленных высоконаполненных эпоксидов [1], [2] и является основным методом, используемым для получения количественной информации о составе и размерах частиц наполнителя в полимерных композитах.

Схема регистрации ЛРСА профилей ID представлена на Рисунок 1. Исследования проводили на электронном микроскопе JSM-6060 с рентгеновским спектрометром с энергетической дисперсией EDX и ZAF коррекцией.

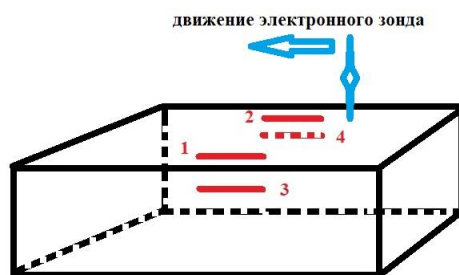


Рисунок 1. Расположение линий сканирования торцевого скола (1 и 2) и боковых поверхностей образца (3 и 4).

Протяжённость линий сканирования 1–4 составляет 25,55 мкм, расстояние от краёв образца составляет 100 мкм, что для экспонированных в средах образцов соответствует движению электронного зонда по сколу. Для набора статистически необходимого количества точек могут быть исследованы несколько анализируемых зон внутри характерных областей проникновения диффузанта.

*Методика «очистки от шума» результатов рентгеновской флуоресценции
наполненного композита по линии сканирования*

Очистка сложных сигналов от высокочастотной шумовой компоненты является одной из важных задач современной информационной технологии, для решения которой разработано большое количество математических методов и компьютерных алгоритмов и программ анализа экспериментальных результатов.

Среди них выделяются два метода, а именно, исключение шума тренда по критериям его принадлежности к классу почти-периодических функций [36]; очистка экспериментального сигнала от шумов многоуровневыми дискретными вейвлет-преобразованиями [37].

В настоящей статье авторы остановились на многомасштабных вейвлет-преобразованиях ранее опробованных при прогнозировании свойств композиционных материалов по микрофотографиям их структуры [38] или профилям распределения маркерных элементов в локальном рентгеноспектральном анализе.

Дискретный вейвлет-анализ [39–41] разделяет сложный сигнал на компоненты, представляющие собой разночастотные сигналы, и после реконструкции из полученного сигнала удаляются ненужные частоты, что получило название «очистка сигналов от шумов».

Применение вейвлет-анализа обусловлено прояснением локализации различных компонент сигнала подавлением шумов и определения параметров сигнала по результатам наблюдений, особенно для составляющих сигнала, которые не выявляются в экспериментальных данных преобразованиями Фурье. Кроме того, по сравнению с Фурье, вейвлеты значительно более точно иллюстрируют локальные особенности сигналов, вплоть до резких скачков - разрывов первого рода, что характерно для анализируемых в статье распределений дискретного наполнителя в полимерной матрице.

Используемая в статье процедура очистки одномерных цифровых сигналов от высокочастотных шумов основана на алгоритме многоуровневых дискретных вейвлет-преобразований, причём, многоуровневость и многомасштабность дискретных вейвлет-преобразований являются одним из главных преимуществ алгоритма для очистки сигналов от шумов [37] при прогнозировании свойств композиционных материалов по микрофотографиям их структуры [38] или профилям распределения маркерных элементов в локальном рентгеноспектральном анализе.

Как правило, выбор детализации экспериментальных профилей очищенных от шума является компромиссом между задачей сохранения имеющихся высокочастотных компонент сигнала и удаления шума, так как вместе с шумом нельзя удалять часть полезного сигнала. При анализе на каждом новом положении вейвлета вычислялась взаимная корреляция исходного сигнала и вейвлета и/или может использоваться простой коэффициент корреляции Пирсона между сигналом и вейвлетом для выбора уровня детализации.

В нашей работе использовались экспертные физико-химические оценки, и

для частиц размером 0,2...1 мкм оптимальным был выбор использования разложения сигнала на третьем уровне детализации. Линия сканирования длиной 25,55 мкм сканировалась с шагом 0,05 мкм, что позволяло определить интенсивность сигнала в 512 точках профиля, а с учётом очистки от шума находились 27...31 локальный максимум в каждой области сканирования. Дистанции ID между ними мы рассматривали как наиболее крупные и опасные с физико-химической точки зрения экстремумы в композите способствующие прорастанию трещин.

Результаты исследования и их обсуждение

Исходя из задач настоящей работы рассмотрение результатов проведено по следующей схеме:

- а) Исходная дефектность материалов покрытий с типичными наполнителями, используемыми в рецептурах традиционных эпоксидных и химически стойких композитов, модифицированных активными олигомерами;
- б) Эволюция исходной и развитие технологической дефектности в указанных выше материалах в процессе экспозиции в физически активных органических растворителях;
- в) Эволюция исходной и развитие технологической дефектности в указанных выше материалах в процессе экспозиции в химически активных элементоорганических диффузантах.

Оценка исходной дефектности наполненных полимерных композитов

На Рисунках 2–6 показаны исходные экспериментальные профили (точки) и сглаженные [37, 38] очисткой от шума (линии) для распределения характеристических элементов (Ti, Fe) в наполнителях, вводимых в состав эпоксидных композитов аминного отверждения G1 (Ti), G2 (Fe) и G3 (Fe+УНТ).

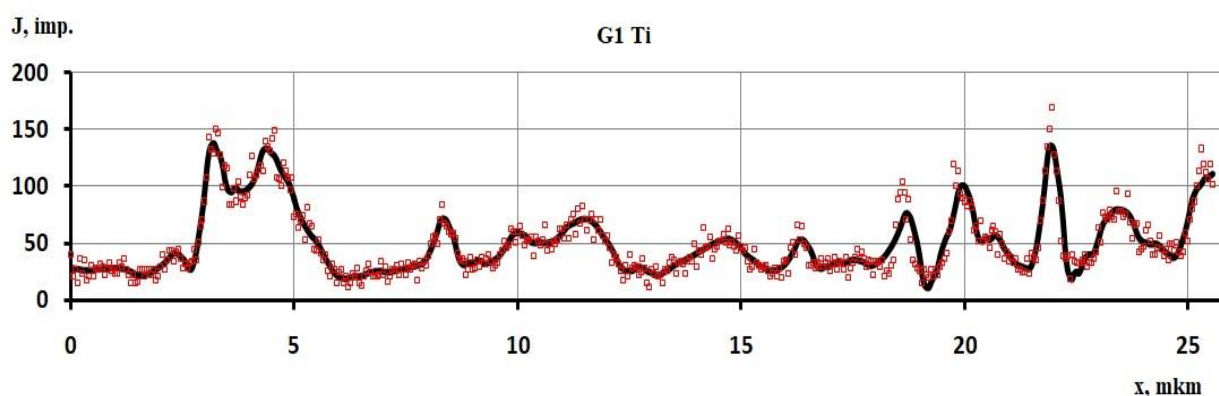


Рисунок 2. Профиль распределения Ti в исходном эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G1.

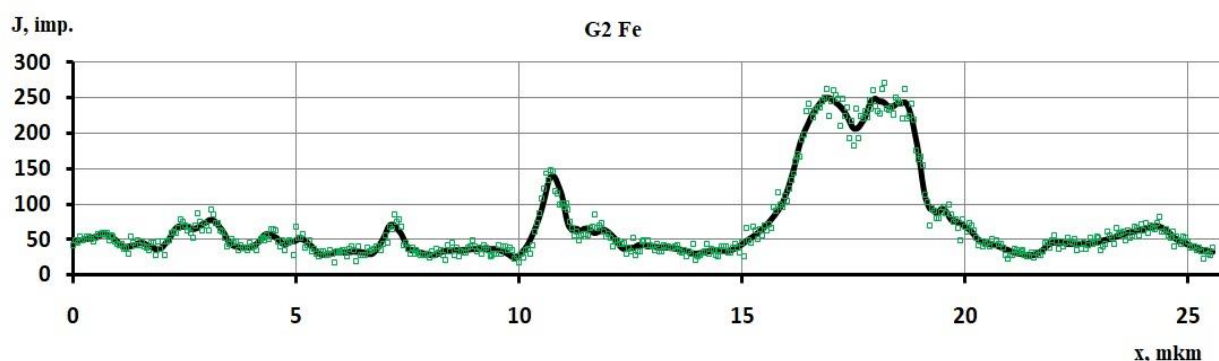


Рисунок 3. Профиль распределения Fe в исходном эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G2.

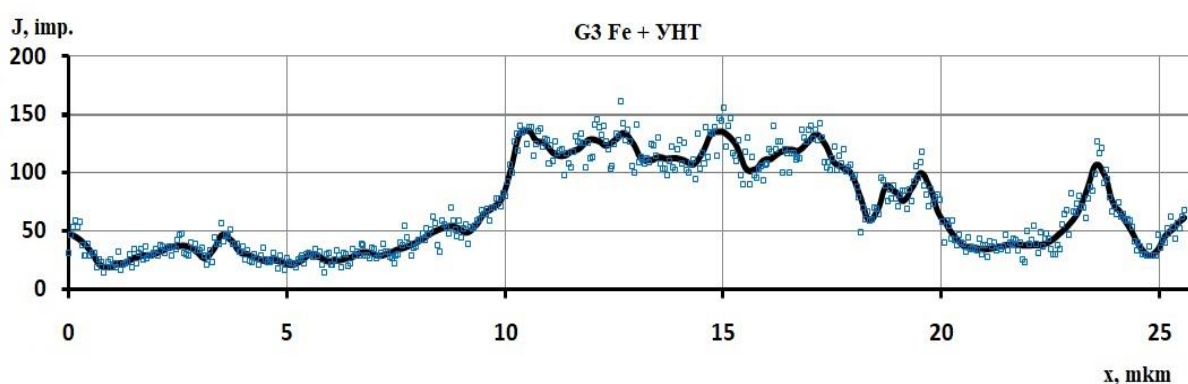


Рисунок 4. Профиль распределения Fe в исходном эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G3+УНТ.

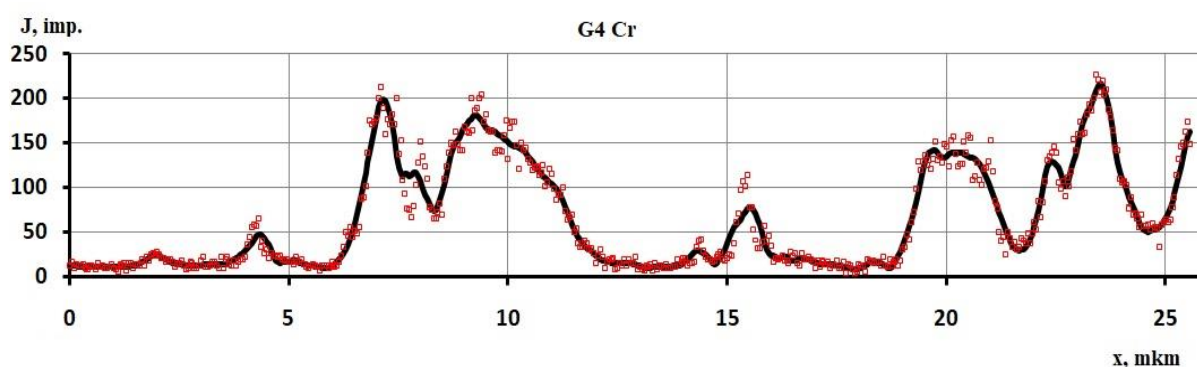


Рисунок 5. Профиль распределения Cr в исходном эпоксидном композите ЭФФ аминного отверждения G4.

Дистанции ID между соседними локальными максимумами очищенного от "шума" профиля принимались как расстояния между частицами наполнителя в композите.

Экспериментальные значения ID для исходных композитов сравнивались с теоретически возможным значением ID идеализированной полимерной матрицы с различными степенями наполнения.

Расчёт теоретически возможного размера расстояния между частицами для исходного композита основан на модели равномерного распределения идеальных

сферических частиц в ячейках объёма полимера (Рисунок 7).

Расчёт возможного расстояния L между частицами наполнителя или минимально возможного размера расстояния ID при его равномерном распределении в полимерной матрице (Таблица 2) проводился через долю объема ячейки композита занимаемого сферической частицей наполнителя.

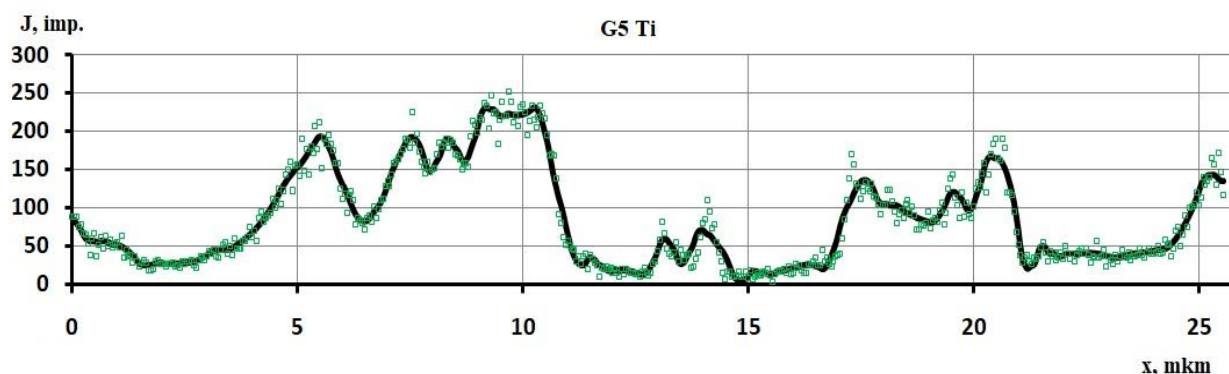


Рисунок 6. Профиль распределения Ti в исходном эпоксидном композите ЭФФ аминного отверждения G5.

При этом исходили из следующих посылок - объём частицы наполнителя в ячейке модельной матрицы $V_f = 4/3\pi(d/2)^3$; объём элементарной ячейки матрицы $V_m = V_f/N_f$ – (Таблица 1), где N_f – объёмная доля наполнителя; величина модельной $ID_{\text{теор}}$ рассчитывается как $L = \sqrt[3]{V_m}$.

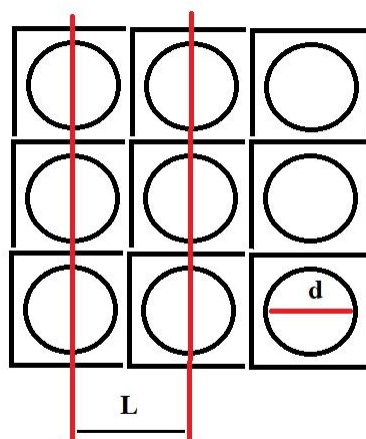


Рисунок 7. Модель распределения частиц в объёме полимера.

Полученные экспериментальные значения ID сортировались от минимума к максимуму, определялся размах значений полученного массива точек и границы трёх равных интервалов, результаты распределялись по трём интервалам малых, средних и больших значений ID .

Как видно из сравнения полученных экспериментально определённых расстояний ID с расчетным расстоянием $ID_{\text{теор}}$ при идеально равномерном распределении частиц в полимерной матрице, наблюдается превышение

экспериментальных значений по сравнению с расчетными значениями независимо от размера частицы наполнителя.

Таблица 2. Сопоставление экспериментально определённых межчастичных расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) с расчетной дистанцией $ID_{\text{теор}}$ между частицами наполнителя при его равномерном распределении в полимерной матрице.

№	Наполнитель	$ID_{\text{теор}}$, мкм	ID_{min} , мкм	ID_{av} , мкм	ID_{max} , мкм
G1	TiO ₂	0,21–0,28	0,43	1,09	1,78
G2	Fe ₂ O ₃	0,27–0,80	0,50	1,24	2,22
G3	Fe ₂ O ₃ + УНТ	0,27–0,80	0,51	0,99	1,75
G4	Cr ₂ O ₃	0,35–0,52	0,59	1,72	3,45
G5	TiO ₂	0,31–0,41	0,44	1,20	2,32

Такое отклонение экспериментальных размеров ID от модельных $ID_{\text{теор}}$ свидетельствует об отсутствии равномерного распределения идеальных сферических частиц в ячейках объёма полимера и позволяет говорить о существовании ассоциатов или агломератов частиц наполнителя в реальном полимере.

Как видно из представленных данных, профили распределения маркерных элементов Ti, Fe, Cr для одной и той же матрицы, эпоксидной ЭК Рисунок 2–4 или для модифицированной ЭФФ Рисунок 5–6, для различных видов дисперсных наполнителей существенно отличаются; также для разных полимерных матриц наблюдаются существенные различия (Рисунок 2–6) для одного и того же наполнителя TiO₂.

Эволюция дефектности в процессе проникновения физически и химически активных агрессивных сред

Как выше отмечалось, для противокоррозионных покрытий особое значение имеет информация по эволюции дефектности при экспозиции в агрессивной среде.

С точки зрения механизма проникновения в полимерные материалы все агрессивные среды могут быть разделены на две группы.

Для первой группы физически активных сред, основным механизмом является истинное растворение диффузанта в полимерной матрице, которое сопровождается обратимым набуханием и пластификацией. Для эпоксидных матриц типичными представителями данной группы являются органические растворители.

Для второй группы химически активных сред, процесс обусловлен диффузией, сопровождаемой химическим связыванием части диффузанта на остаточных функциональных группах. Для эпоксидных аминоотвержденных смол этот процесс носит необратимый характер и типичен для растворов неорганических, органических и элементоорганических кислот, кислых солей и

оснований.

МЭК – физически активная агрессивная среда

В качестве физически активной среды в настоящей работе использовался метилэтилкетон (МЭК), который ранее был рекомендован для быстрого выявления закрытой пористости эпоксидных покрытий внутренней поверхности труб газопроводов большого диаметра [42].

Ниже, Рисунок 8–12, приведены профили распределения маркерных элементов Ti, Fe, Cr в эпоксидной матрице ЭК Рисунок 8 Рисунок–10 и для модифицированной ЭФФ матрицы Рисунок 11–12 после экспозиции в МЭК.

Как видно из сравнения с исходной дефектностью воздействие МЭК приводит к существенному изменению вида профилей распределения маркерных элементов наполнителей.

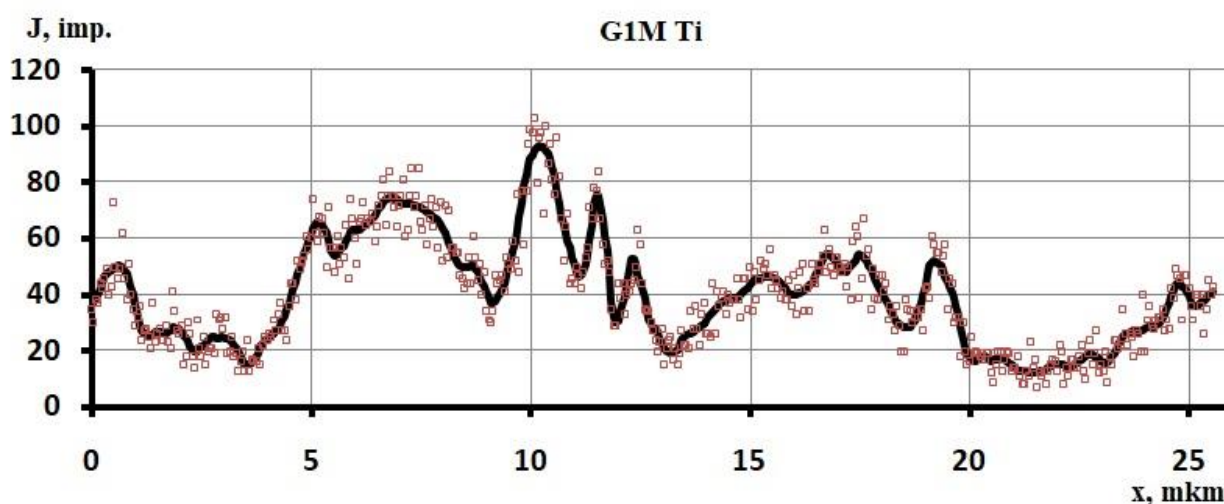


Рисунок 8. Профиль распределения Ti по линии сканирования в эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G1 после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

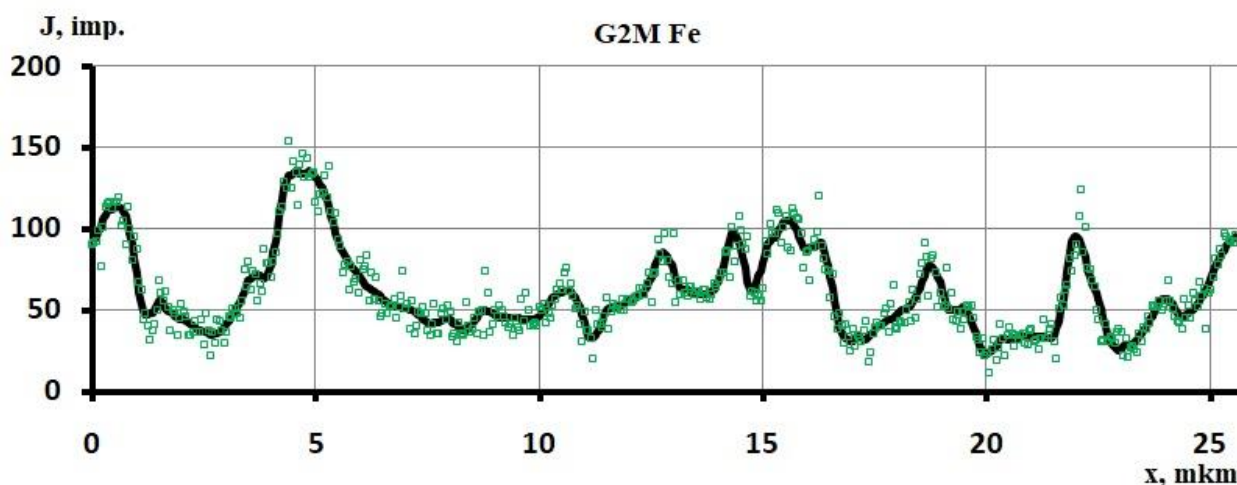


Рисунок 9. Профиль распределения Fe по линии сканирования в эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G2 после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

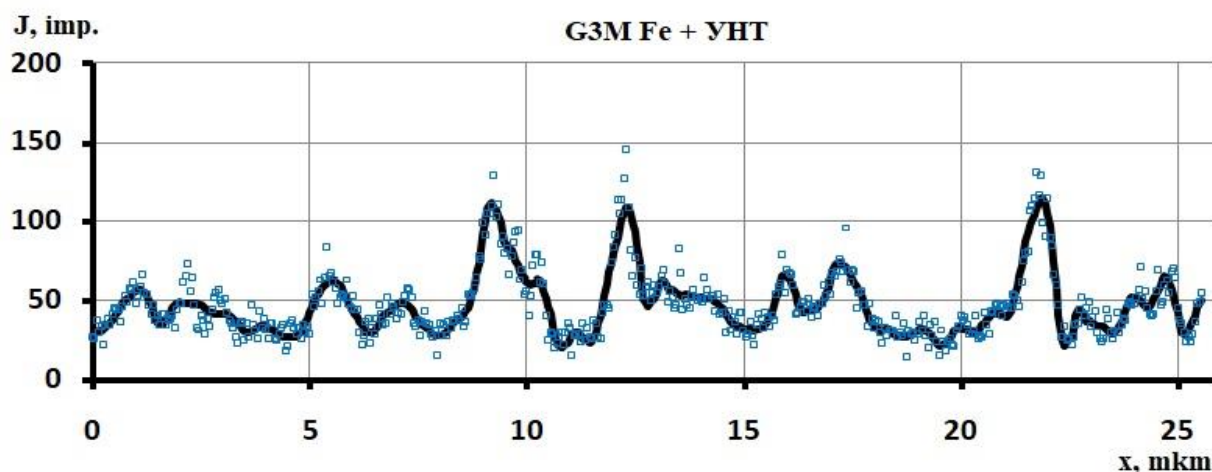


Рисунок 10. Профиль распределения Fe по линии сканирования в эпоксидном композите ЭК аминного отверждения, модифицированном нанотрубками (G3+УНТ), после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

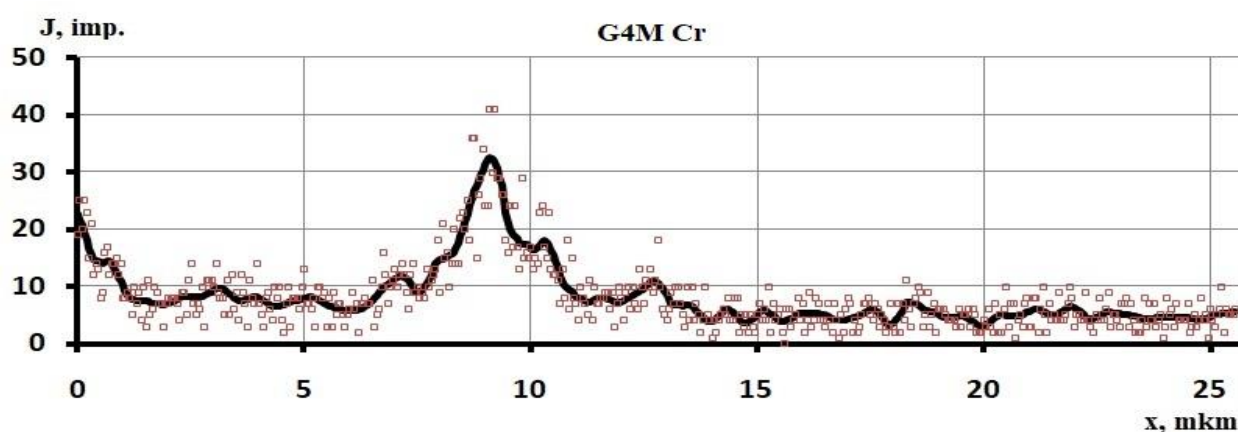


Рисунок 2. Профиль распределения Cr по линии сканирования в эпоксидном ЭФФ композите аминного отверждения G4 после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

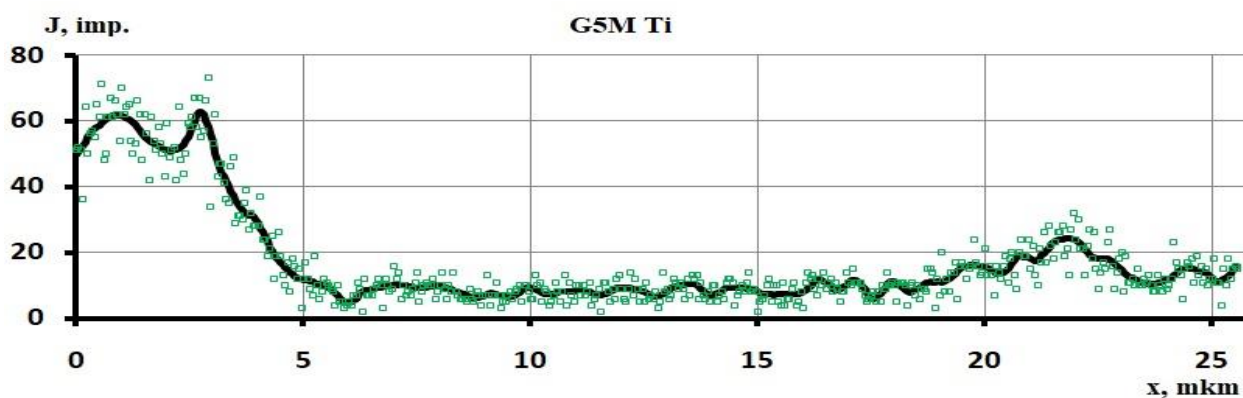


Рисунок 12. Профиль распределения Ti по линии сканирования в эпоксидном ЭФФ композите аминного отверждения G5 после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

Изменение ID и их долей P в общем количестве прослоек в результате воздействия МЭК представлено в Таблице 3 и Таблице 4 соответственно. Красным цветом выделены значения ID и P растущие, а синим падающие по сравнению с исходным композитом без воздействия диффузанта.

Таблица 3. Сопоставление экспериментально определённых расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) между частицами наполнителя до и после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

№	Наполнитель	Исходный композит			После воздействия МЭК		
		$ID_{\min}$, мкм	ID_{av} , мкм	$ID_{\max}$, мкм	$ID_{\min}$, мкм	ID_{av} , мкм	$ID_{\max}$, мкм
G1M	TiO ₂	0,43	1,09	1,78	0,69	1,42	2,48
G2M	Fe ₂ O ₃	0,50	1,24	2,22	0,59	1,40	2,76
G3M	Fe ₂ O ₃ +УНТ	0,51	0,99	1,75	0,55	1,28	2,35
G4M	Cr ₂ O ₃	0,59	1,72	3,45	0,54	1,16	2,00
G5M	TiO ₂	0,44	1,20	2,32	0,49	1,02	1,70

Таблица 4. Сопоставление экспериментально определённых долей P расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) между частицами наполнителя до и после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20 С.

№	Наполнитель	Исходный композит			После воздействия МЭК		
		$P_{\min}$	P_{av}	$P_{\max}$	$P_{\min}$	P_{av}	$P_{\max}$
G1M	TiO ₂	0,500	0,367	0,133	0,729	0,243	0,028
G2M	Fe ₂ O ₃	0,774	0,129	0,097	0,667	0,267	0,066
G3M	Fe ₂ O ₃ +УНТ	0,500	0,286	0,214	0,664	0,276	0,060
G4M	Cr ₂ O ₃	0,741	0,222	0,037	0,565	0,348	0,087
G5M	TiO ₂	0,645	0,258	0,097	0,400	0,496	0,104

ДМСО – химически активная агрессивная среда

Как уже отмечалось, для химически активных сред (кислоты, кислые соли и основания), процесс проникновения обусловлен диффузией, сопровождаемой химическим связыванием диффузанта на остаточных функциональных группах.

Как нами ранее было показано, одним из диффузантов удобных для лабораторной проверки может быть диметилсульфоксид (ДМСО).

Выбор ДМСО для исследования обусловлен тем, что это химически активный диффузанта с кислотными свойствами и его быстропротекающее взаимодействие с адаптивно способной к самозалечиванию дефектов эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановой ЭФФ матрицей представляет интерес с точки зрения ускоренного испытания промышленных низкопроницаемых

антикоррозионных покрытий.

Ниже (Рисунок 13–15) приведены профили распределения маркерных элементов (Ti и Cr) для эпоксидной матрицы ЭК (Рисунок 3) и для модифицированной ЭФФ матриц (Рисунок 14–15) после экспозиции в ДМСО.

Как видно из сравнения с исходной дефектностью, воздействие ДМСО приводит к существенному изменению вида профилей распределения маркерных элементов наполнителей.

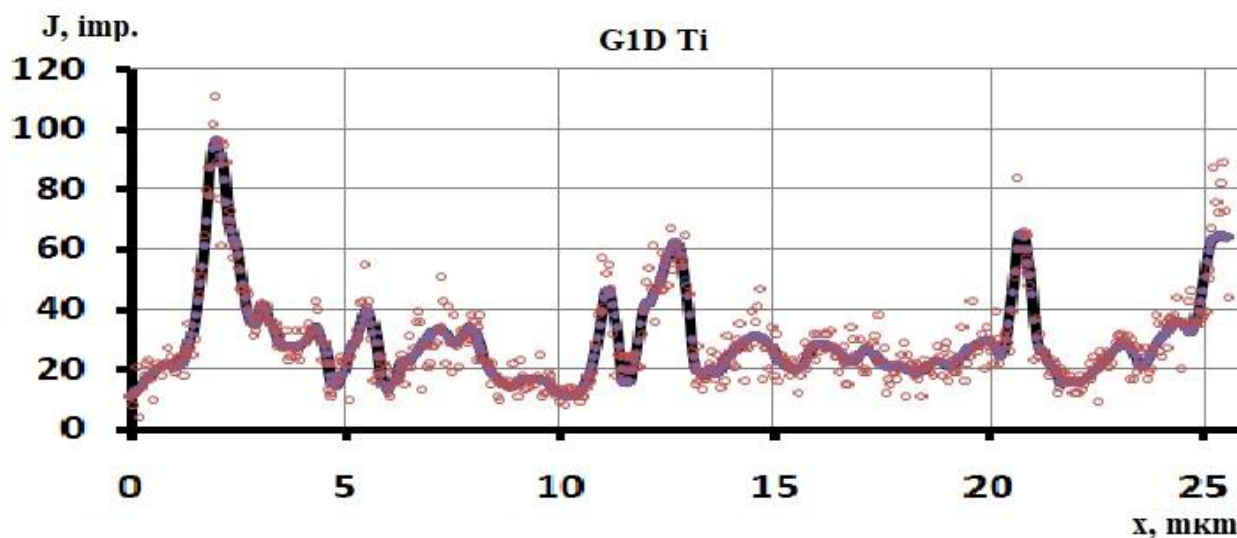


Рисунок 3. Профиль распределения Ti в эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G1D после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

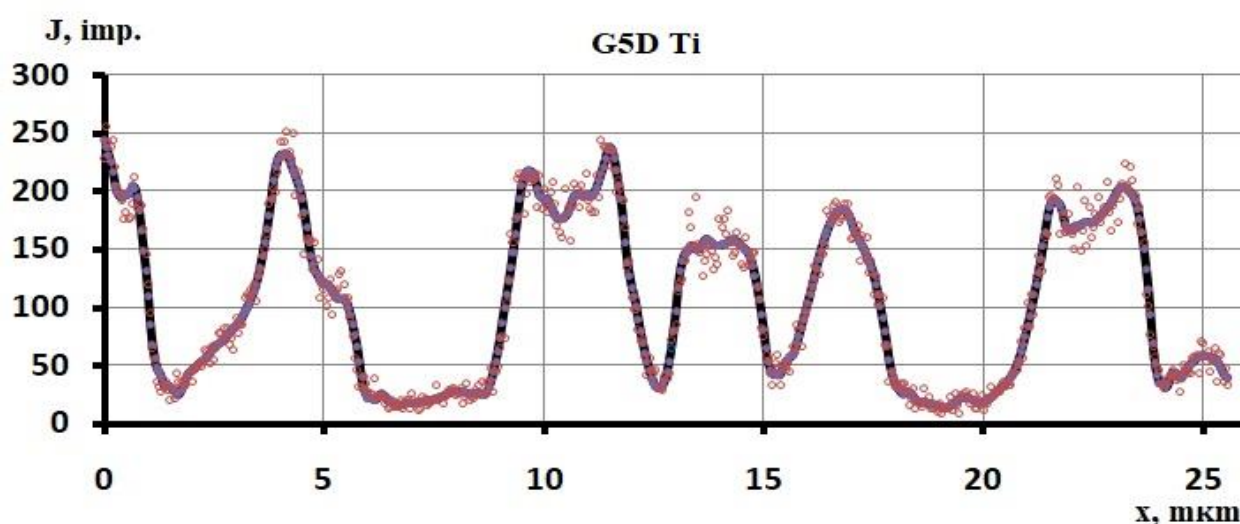


Рисунок 4. Профиль распределения Ti в эпоксидном ЭФФ композите аминного отверждения G5D после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

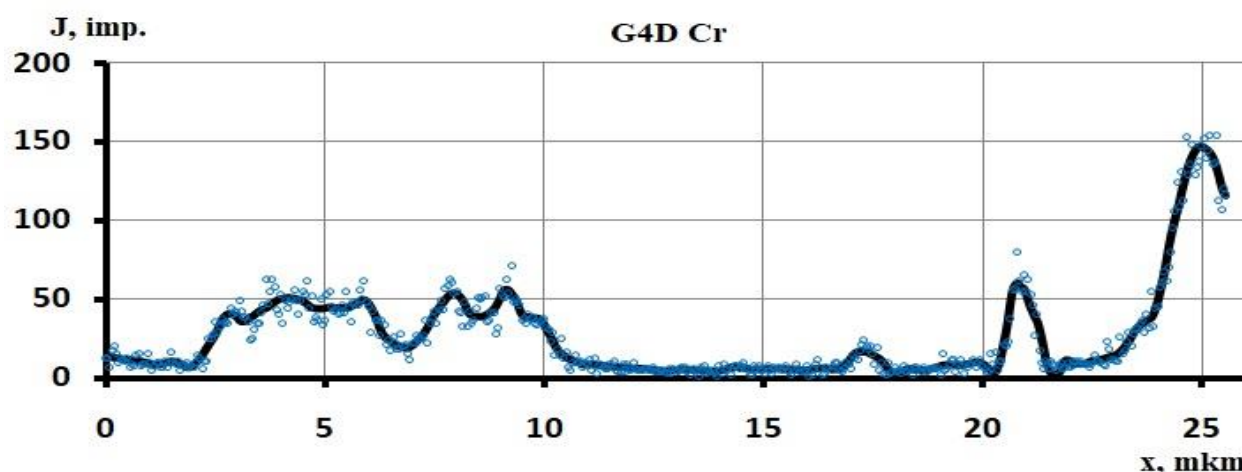


Рисунок 5. Профиль распределения Cr в эпоксидном ЭФФ композите аминного отверждения G4D после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

Изменение ID и их долей P в общем количестве прослоек в результате воздействия ДМСО представлено в Таблице 5 и Таблице 6 соответственно. Красным цветом выделены значения ID и P растущие, а синим падающие по сравнению с исходным композитом без воздействия диффузанта.

Таблица 5. Сопоставление экспериментально определённых расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) между частицами наполнителя до и после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

№	Наполнитель	Исходный композит			После воздействия ДМСО		
		$ID_{\min}$, мкм	ID_{av} , мкм	$ID_{\max}$, мкм	$ID_{\min}$, мкм	ID_{av} , мкм	$ID_{\max}$, мкм
G1D	TiO ₂	0,43	1,09	1,78	0,57	1,31	2,35
G2D	Fe ₂ O ₃	0,50	1,24	2,22	0,59	1,34	2,45
G3D	Fe ₂ O ₃ +УНТ	0,51	0,99	1,75	0,60	1,38	2,45
G4D	Cr ₂ O ₃	0,59	1,72	3,45	0,55	1,39	2,33
G5D	TiO ₂	0,44	1,20	2,32	0,67	1,61	2,94

Как видно из анализа величин долей из общего поведения композитов в ДМСО выделяется композит G4D, для которого все межчастичные ID уменьшаются, то есть идёт разрушение ассоциатов, но при этом уменьшается доля $P_{\min}$ мелких и растут доли средних P_{av} и крупных $P_{\max}$ значений величин ID . Это согласуется с известным в лакокрасочной практике образованием плотных осадков оксида хрома в полимерных композициях. Интересно, что и в МЭК для композита G4M наблюдаются аналогичные результаты.

Для удобства анализа данных Таблиц 3–6 используются диаграммы Рисунок 18–27 для МЭК и Рисунок 28–37 для ДМСО.

Таблица 6. Сопоставление экспериментально определённых долей P расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) между частицами наполнителя до и после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

№	Наполнитель	Исходный композит			После воздействия ДМСО		
		$P_{\min}$	P_{av}	$P_{\max}$	$P_{\min}$	P_{av}	$P_{\max}$
G1D	TiO ₂	0,500	0,367	0,133	0,652	0,304	0,045
G2D	Fe ₂ O ₃	0,774	0,129	0,097	0,577	0,375	0,048
G3D	Fe ₂ O ₃ +УНТ	0,500	0,286	0,214	0,531	0,429	0,041
G4D	Cr ₂ O ₃	0,741	0,222	0,037	0,582	0,306	0,112
G5D	TiO ₂	0,645	0,258	0,097	0,663	0,295	0,042

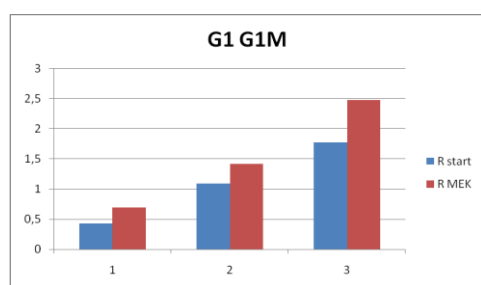


Рисунок 18. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G1M (Ti) до (ID start синий) и после воздействия МЭК (ID MEK красный).

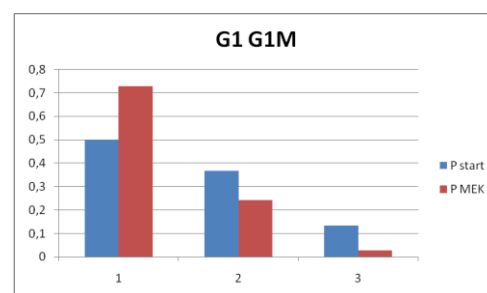


Рисунок 19. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G1M (Ti) до (P start синий) и после воздействия МЭК (P MEK красный).

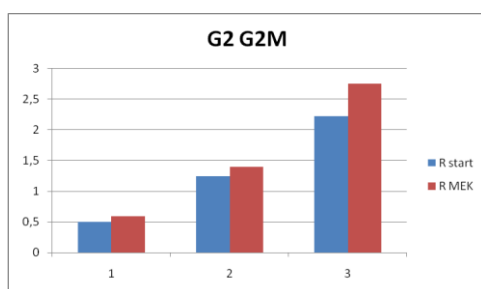


Рисунок 20. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G2M (Fe) до (ID start синий) и после воздействия МЭК (ID MEK красный).

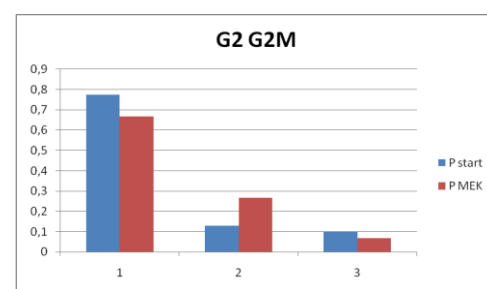


Рисунок 21. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G2M (Fe) до (P start синий) и после воздействия МЭК (P MEK красный).

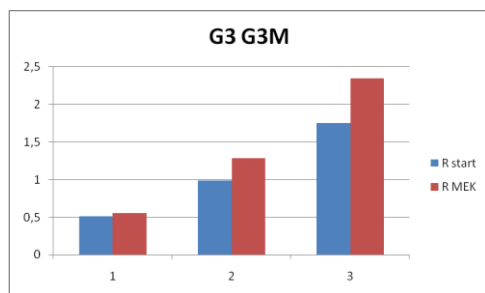


Рисунок 22. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G3M (Fe+УНТ) до (ID start синий) и после воздействия МЭК (ID MEK красный).

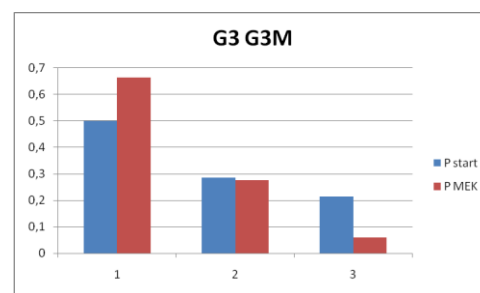


Рисунок 23. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G3M (Fe+УНТ) до (P start синий) и после воздействия МЭК (P MEK красный).

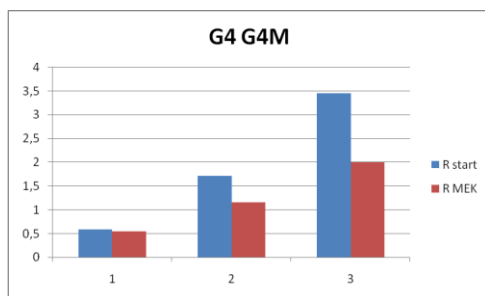


Рисунок 24. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G4M (Cr) до (ID start синий) и после воздействия МЭК (ID MEK красный).

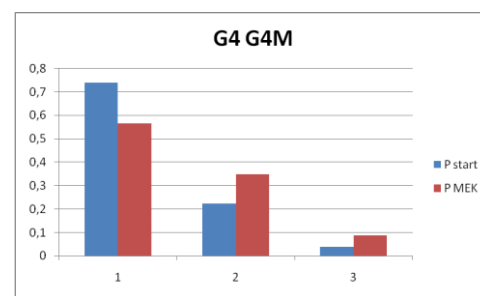


Рисунок 25. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G4M (Cr) до (P start синий) и после воздействия МЭК (P MEK красный).

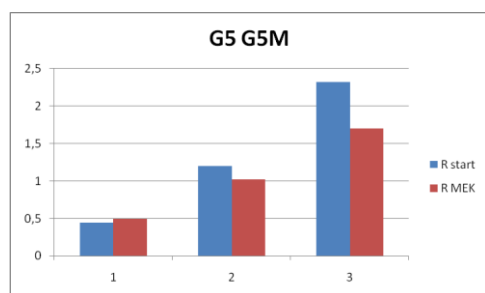


Рисунок 26. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G5M (Ti) до (ID start синий) и после воздействия МЭК (ID MEK красный).

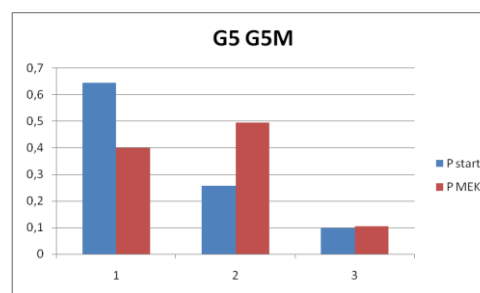


Рисунок 27. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G5M (Ti) до (P start синий) и после воздействия МЭК (P MEK красный).

Анализ диаграмм для МЭК, Рисунок 18–27, показывает, что для эпоксидных композитов G1M - G3M в результате сорбции МЭК все значения расстояний ID растут, а для G4M, G5M все ID падают за исключением слабо выраженного роста

$ID_{\min}$ для G5M. При этом для всех G1M, G2M, G3M, G4M и G5M значения P растут для малых или средних значений и падают для больших, кроме G4M (выражено) и G5M (слабо) – P растёт для больших значений ID .

Таким образом, можно сделать выводы, что при воздействии МЭК:

1. Протекают два процесса, а именно, рост ID обусловленный набуханием композита в диффузante и падение ID , вследствие разрушения агломератов частиц наполнителя.
2. Рост ID для всех эпоксидных композитов ЭК аминного отверждения G1M, G2M и G3M во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя соответствует набуханию прослоек между частицами наполнителя, при этом
 - при наполнении композита TiO_2 наличествует рост $P_{\min}$ (доли малых прослоек), что обусловлено разрушением средних и крупных агломератов наполнителя;
 - при наполнении композита Fe_2O_3 наличествует рост P_{av} (доли средних прослоек) – разрушаются крупные агломераты;
 - при модификации УНТ композита наполненного Fe_2O_3 система «возвращается» к росту доли малых $P_{\min}$ прослоек характерных для TiO_2 .
3. Падение ID для композитов ЭФФ аминного отверждения G4M и G5M во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя обусловлено разрушением средних и крупных агломератов наполнителя (единственное исключение – слабо выраженный рост $ID_{\min}$ для G5M), при этом
 - снижается только доля $P_{\min}$ – несмотря на разрушение крупных агломератов и ожидаемый рост $P_{\min}$, превалирующим является набухание полимера «раздвигающее» частицы наполнителя и уменьшающее долю $P_{\min}$;
 - доли средних P_{av} и больших $P_{\max}$ размеров ID увеличиваются – разрушаются крупные агломераты.

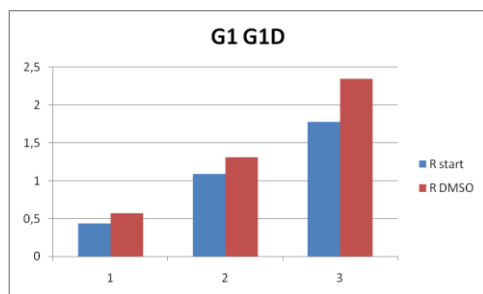


Рисунок 28. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G1D (Ti) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

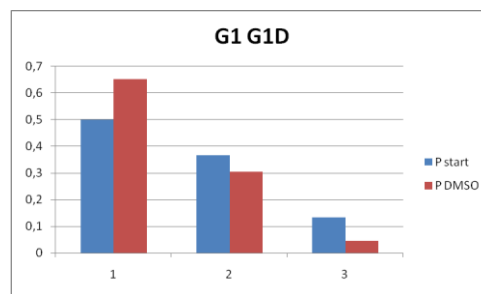


Рисунок 29. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G1D (Ti) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

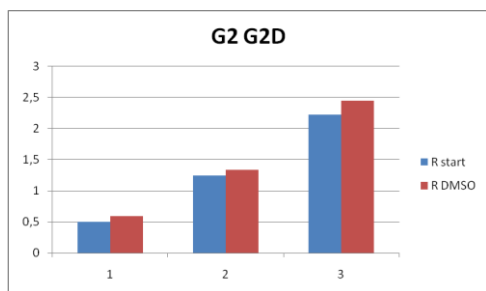


Рисунок 30. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G2D (Fe) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

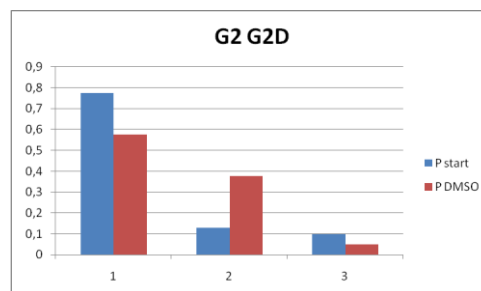


Рисунок 31. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G2D (Fe) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

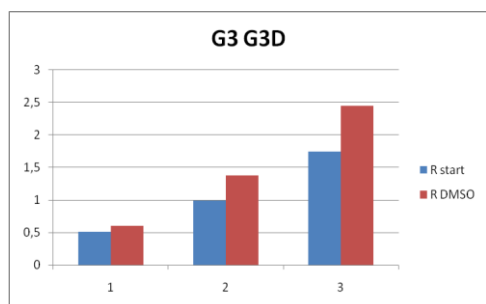


Рисунок 32. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G3D (Fe+УНТ) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

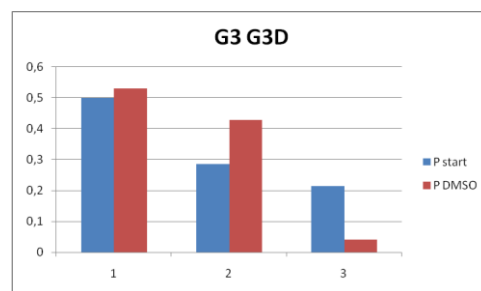


Рисунок 33. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G3D (Fe+УНТ) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

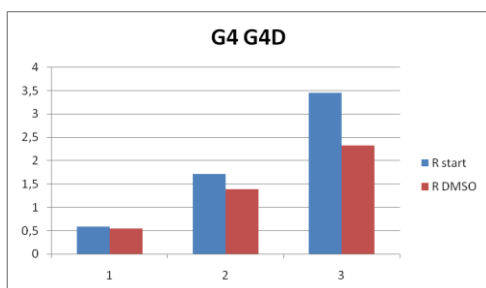


Рисунок 34. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G4D (Cr) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

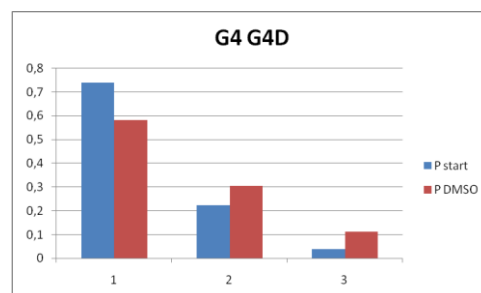


Рисунок 35. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G4D (Cr) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

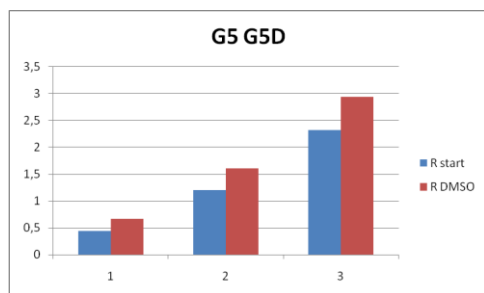


Рисунок 36. Изменение дистанций ID_{min} (1), ID_{av} (2) и ID_{max} (3) для композита G5D (Ti) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

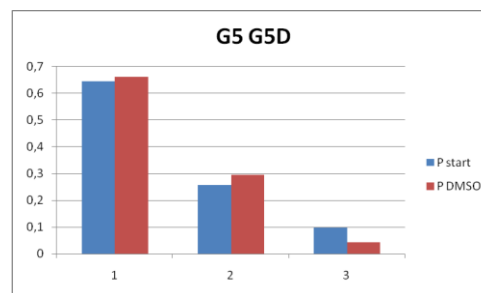


Рисунок 37. Изменение долей P_{min} (1), P_{av} (2) и P_{max} (3) для композита G5D (Ti) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

Анализ диаграмм для ДМСО, Рисунок 28–37, показывает, что для эпоксидных композитов G1D – G3D, G5D в результате сорбции ДМСО все значения расстояний ID растут, а для G4 все ID падают. При этом для всех G1D, G2D, G3D, G4D и G5D значения P растут для малых и/или средних значений и падают для больших, кроме G4D, только для $Сг$ величина P растёт для больших значений ID .

Таким образом, можно сделать выводы, что при воздействии ДМСО

1. Протекают два процесса, а именно, рост ID обусловленный набуханием композита в диффузанте и падение ID , вследствие разрушения агломератов частиц наполнителя.
2. Рост ID для всех эпоксидных композитов ЭК аминного отверждения G1D, G2D и G3D во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя соответствует набуханию прослоек между частицами наполнителя, при этом
 - при наполнении композита TiO_2 наблюдается рост P_{min} (доли малых прослоек), что обусловлено разрушением средних и крупных агломератов наполнителя;
 - при наполнении композита Fe_2O_3 наблюдается рост P_{av} (доли средних прослоек) - разрушаются крупные агломераты;
 - при модификации УНТ композита наполненного Fe_2O_3 система «возвращается» к росту доли малых P_{min} прослоек характерных для TiO_2 , но и сохраняет при этом рост доли средних прослоек P_{av} характерный для немодифицированного УНТ композита G2D.
3. Падение ID для композитов ЭФФ аминного отверждения G4D во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя обусловлено разрушением средних и крупных агломератов наполнителя, при этом
 - снижается только доля P_{min} – несмотря на разрушение крупных агломератов и ожидаемый рост P_{min} , превалирующим является набухание

полимера «раздвигающее» частицы наполнителя и уменьшающее долю $P_{\min}$;

- доли средних P_{av} и больших P_{max} размеров ID увеличиваются – разрушаются крупные агломераты;

4. Рост ID для композитов ЭФФ аминного отверждения G5D во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя соответствует набуханию прослоек между частицами наполнителя, при этом

- снижается только доля P_{max} , что соответствует поведению эпоксидных композитов G1D – G3D.

Можно обобщить, что в процессе сорбции физически и химически активных агрессивных сред МЭК и ДМСО соответственно в эпоксидных композитах ЭК и ЭФФ фиксируются структурные изменения обусловленные процессами набухания полимерной матрицы и диспергирование агломератов наполнителя.

Для эпоксидных композитов ЭК при сорбции как МЭК, так и ДМСО превалирует процесс набухания с закономерным ростом всех значения расстояний ID и изменением долей $P_{\min}$ и/или P_{av} , причём доля P_{max} для всех композитов ЭК в обеих средах уменьшается.

Для модифицированных эпоксидных композитов ЭФФ при сорбции МЭК, напротив, происходит опережающее привес диспергирование агломератов наполнителя, значения ID снижаются (за исключением $ID_{\min}$ для G5M) с уменьшением доли $P_{\min}$ и ростом долей P_{av} и P_{max} ; при сорбции ДМСО только композит G4D демонстрирует снижение ID , композит G5D соответствует поведению G1D – G3D и только композит G4D демонстрирует значительный рост доли P_{max}

Таким образом

- для активных ЭФФ матриц поведение ID зависит от вида наполнителя; для G4D с Cr_2O_3 происходит снижение ID и снижение $P_{\min}$, а для G5D с TiO_2 происходит рост ID и рост $P_{\min}$ во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя; для обеих матриц такое синбатно/антибатное варьирование свойств их структуры позволяет говорить о существенной эволюции ассоциатов/агломератов частиц наполнителя в набухающем в ДМСО композите;

при наполнении системы на основе адаптивной эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановой ЭФФ матрицы G4D оксидом хрома Cr_2O_3 наблюдается комплексный эффект уменьшения доли и размера расстояний между маркерными частицами Cr_2O_3 .

Заключение

Результаты, полученные при отработке предлагаемой методики, позволяют сделать следующие выводы:

1. На основе локального рентгеноспектрального анализа распределения частиц неорганических наполнителей, частицы которого играют роль маркеров, в

полимерных матрицах возможны количественная оценка, как начальной неоднородности структуры, так и анализ её развития под действием агрессивных сред.

2. Статистическая обработка профилей ЛРСА позволяет оценить изменение размеров ID и доли P различных элементов структуры каркаса неорганического наполнителя.
3. Для малопроницаемых промышленных наполненных покрытий на основе эпоксидных смол показана возможность ускоренного варианта испытаний для оценки неоднородности структуры и ее трансформации при воздействии физически и химически активных агрессивных сред.
4. При наполнении системы на основе адаптивной эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановой ЭФФ матрицы оксидом хрома Cr_2O_3 наблюдается комплексный эффект уменьшения доли P и размера ID расстояний между маркерными частицами Cr_2O_3 .
5. Более широкий круг химически активных диффузантов в будущем позволит оценить вклад силы и основности кислот или их солей в комплексный эффект уменьшения доли P и размера ID расстояний между маркерными частицами.

Список литературы

1. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Diffusion of mineral acids into an epoxy coating. Phosphoric acid diffusion model, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1587–1605. doi: [10.17675/2305-6894-2020-10-4-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-4-13)
2. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Concentration dependences of the coefficients of acid diffusion into epoxy binders of anticorrosion coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 1979–1991. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-29](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-29)
3. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Composite protective coatings. Resistance to acid penetration of coatings based on epoxy resins, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 1530–1549. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-22)
4. В.А. Головин, А.Б. Ильин, А.Д. Алиев, В.А. Рабинков, Массоперенос фосфорсодержащих ингибиторов коррозии в эпоксидных защитных покрытиях, *Коррозия: материалы, защита*, **8**, 2018, 18–24. doi: [10.31044/1813-7016-2018-0-8-18-24](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-8-18-24)
5. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and A.K. Buryak, Polymer coatings' long-term adaptation and self-healing effects in corrosive media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1172–1190, doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-16)
6. L. Pallon, J. Josefsson, Smart Materials for Early Corrosion Sensing in Fibre Reinforced Plastics – Final report. RISE KIMAB Karin Jacobson PDS Consulting AB 2019-09-30 www.ri.se/en/what-we-do/projects/smart-materials-for-early-corrosion-sensing-in-fibre-reinforced-plastics
7. А.Г. Воронков и В.П. Ярцев, Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. 92 с. ISBN 5-8265-0519-2.

-
8. А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин и В.И. Соломатов. Синергетика композитных материалов. *Липецк: НПО «Ориус», 1994. – 153 с.*
 9. И.З. Чернин, Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 232 с.
 10. Л.А. Сахарова, Разработка и исследование эпоксидных полимерных покрытий, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах : Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 Ярославль, ГОУВПО «Ярославский государственный технический университет» и ЗАО «НПК ЯрЛИИ». 2005 123 с. РГБ ОД, 61:05-2/520
 11. Z. Zhang, Z. Feng, R. Tian, K. Li, Y. Lin, C. Lu, S. Wang and X. Xue, Novel Fluorescence Method for Determination of Spatial Interparticle Distance in Polymer Nanocomposites, *Anal. Chem.*, 2020, **92**(11), 7794–7799. Doi: [10.1021/acs.analchem.0c00957](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00957).
 12. M. Liu, M. Kang, Y. Mou, K. Chena and R. Sun, Visualization of filler network in silicone rubber with confocal laser-scanning microscopy, *RSC Adv.*, 2017, **84**, no. 7, 53578–53586, doi: [10.1039/c7ra09773e](https://doi.org/10.1039/c7ra09773e)
 13. К.М. Подурец, Д.К. Погорелый, А.А. Калоян, Е.С. Коваленко и В.Г. Кон, Многомодовая рентгеновская томография на станции “Медиана” Курчатовского источника синхротронного излучения. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2012, **10**, 66–70
 14. А.М. Кондранова, А.А. Гладышева, А.В. Гладышева и А.П. Агафонов, Использование синхротронного излучения в вирусологии, *Здоровье населения и среда обитания*, 2022, **30**(12), 81–88. doi: [10.35627/2022-30-12-81-88](https://doi.org/10.35627/2022-30-12-81-88)
 15. И.А. Вайнберг, Э.И. Вайнберг, История, состояние и перспективы промышленной рентгеновской компьютерной томографии. С. 134, ntcexpert.ru
 16. A. Tohsan, R. Kishi and Y. Ikeda, A model filler network in nanocomposites prepared by in situ silica filling and peroxide cross-linking in natural rubber latex. *Colloid Polym. Sci.*, 2015, **293**, no. 7, 2083–2093. doi: [10.1007/s00396-015-3586-8](https://doi.org/10.1007/s00396-015-3586-8)
 17. Y. Lin, S. Liu, J. Peng and L. Liu, The filler-rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: A quantitative correlation with the constrained region, *Composites, Part A*, 2016, **86**, 19–30. doi: [10.1016/j.compositesa.2016.03.029](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.03.029)
 18. J. Yang and C.-R. Han, Dynamics of Silica-Nanoparticle-Filled Hybrid Hydrogels: Nonlinear Viscoelastic Behavior and Chain Entanglement Network, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117**, no. 39, 20236–20243. doi: [10.1021/jp404616s](https://doi.org/10.1021/jp404616s)
 19. Y. Akiyama, H. Shikagawa, N. Kanayama, T. Takarada and M. Maeda, Modulation of interparticle distance in discrete gold nanoparticle dimers and trimers by DNA single-base pairing. *Small*, 2015, **11**, 3153–3161. doi: [10.1002/sml.201500045](https://doi.org/10.1002/sml.201500045)
 20. Y.T. Park, Y. Qian, C.I. Lindsay, C. Nijs, R.E. Camargo, A. Stein and C.W. Macosko, Polyol-assisted vermiculite dispersion in polyurethane nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3054–3062. Doi: [10.1021/am303244j](https://doi.org/10.1021/am303244j)

-
21. B.L. Frankamp, A.K. Boal and V.M. Rotello, Controlled interparticle spacing through self-assembly of Au nanoparticles and poly(amidoamine) dendrimers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, no. 51, 15146–7. doi: [10.1021/ja0280426](https://doi.org/10.1021/ja0280426).
 22. S. Gam, J.S. Meth, S.G. Zane, C. Chi, B.A. Wood, K.I. Winey, N. Clarke and R.J. Composto, Polymer diffusion in a polymer nanocomposite: Effect of nanoparticle size and polydispersity, *Soft Matter.*, 2012, **8**, 6512–6520. doi: [10.1039/C2Sm25269D](https://doi.org/10.1039/C2Sm25269D)
 23. Z. Wang, J. Liu, S. Wu, W. Wang and L. Zhang, Novel percolation phenomena and mechanism of strengthening elastomers by nanofillers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 3014–3030. doi: [10.1039/b919789c](https://doi.org/10.1039/b919789c)
 24. J. Liu, L. Zhang, D. Cao and W. Wang, Static, rheological and mechanical properties of polymer nanocomposites studied by computer modeling and simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 11365–11384. doi: [10.1039/b913511a](https://doi.org/10.1039/b913511a)
 25. J. Rafiee, M.A. Rafiee, Z.Z. Yu and N. Koratkar, Superhydrophobic to superhydrophilic wetting control in graphene films, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 2151–2154. doi: [10.1002/adma.200903696](https://doi.org/10.1002/adma.200903696)
 26. M. Šupová, G.S. Martynková and K. Barabaszová, Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review, *Sci. Adv. Mater.*, 2011, **3**, 1–25. doi: [10.1166/sam.2011.1136](https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136)
 27. A. Taguet, P. Cassagnau, J.M. Lopez-Cuesta, Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 1526–1563. doi: [10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002)
 28. M. Yourdkhani, P. Hubert, Quantitative dispersion analysis of inclusions in polymer composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 35–41. doi: [10.1021/am301459q](https://doi.org/10.1021/am301459q)
 29. C. Balzer, M. Armstrong, B. Shan, Y. Huang, J. Liu and B. Mu, Modeling nanoparticle dispersion in electrospun nanofibers. *Langmuir*, 2018, **34**, 1340–1346. doi: [10.1021/acs.langmuir.7b03726](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03726)
 30. H.S. Khare and D.L. Burris, A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion. *Polymer*, 2010, **51**, 719–729. doi: [10.1016/j.polymer.2009.12.031](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.031)
 31. J. Wang, H. Jia, L. Ding and X. Xiong, Impacts of filler covalent and non-covalent modification on the network structure and mechanical properties of carbon–silica dual phase filler/natural rubber. *Polym. Adv. Technol.*, 2015, **26**, no. 9, 1168–1175. doi: [10.1002/pat.3550](https://doi.org/10.1002/pat.3550)
 32. Авторское свидетельство № RU 2206882C2. МПК G01N 1/32 (2006.01) G01B 11/30 (2006.01) G01N 13/24. Способ определения концентрации и качества распределения высокодисперсных наполнителей в полимерных композициях: № 2001113927/12, заявлен 2001.05.25 : Опубликовано: 2003.06.20 / В.А. Быков, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмулин / Владелец патента: ЗАО "НТ-МДТ" – 2 с. : ил.
 33. О.С. Гаришин и С.Н. Лебедев, Оценка механических свойств матрицы вокруг частиц наполнителя в полимерных нанокомпозитах с помощью атомно-силовой микроскопии. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2011. С.15-24

-
34. A.E. Chalykh, A.D. Aliev and A.E. Rubtsov, Electron probe microanalysis in studies of polymers, Moscow, Nauka, 1990, 192 pp. (in Russian).
 35. X. Llovet, A. Moy, P.T. Pinard and J.H. Fournelle, Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering, *Prog. Mater. Sci.*, 2021, **116**, 100673. doi: [10.1016/j.pmatsci.2021.100818](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100818)
 36. В.И. Кузьмин, Модели и алгоритмы анализа нелинейных колебаний с трендом: монография / В.И. Кузьмин, А.Б. Самохин, В.В. Чердынцев, А.Ф. Гадзаов – М.: МИРЭА, 2015. -94 с.
 37. О.Б. Бутусов, Применение вейвлет-анализа для очистки от шумов сигналов акустической эмиссии/О.Б. Бутусов, С.А. Параев// Актуальные проблемы метода акустической эмиссии (АПМАЭ-2018: Всероссийская конференция с международным участием (Тольятти, 28 мая – 1 июня 2018 года): сборник материалов / отв. ред. Д.Л. Мерсон, А.Ю. Виноградов. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018. – С.167–168.
 38. М.Д. Лебедев, О.Б. Бутусов и А.Г. Колмаков, Прогнозирование свойств композиционных материалов по микрофотографиям их структуры с помощью вейвлет-анализа. *Успехи в химии и химической технологии*, 2023, **37** (4), 20–25.
 39. Е.В. Егорова, М.Х. Аксяитов и А.Н. Рыбаков, Методы повышения эффективности вейвлет-преобразований при обработке, сжатии и восстановления радиотехнических сигналов: Монография. Минобрнауки России, Российский технологический университет. Тамбов: Консалтинговая компания Юком, 2019. 84 с. ISBN 978-5-4480-0211-3 doi: [10.17117/mon.2019.02.01](https://doi.org/10.17117/mon.2019.02.01)
 40. И. Добеши, Всплески и другие методы локализации в фазовом пространстве, *Международный конгресс математиков в Цюрихе. М: Мир*, 1999. С. 84–108.
 41. В.И. Воробьев и В.Г. Грибунин, Теория и практика вейвлет-преобразования. *ВУС*, 1999. С. 1–204.
 42. NACE-CIP2-001

A method for investigating the defectiveness of composites of polymer anticorrosive coatings in highly aggressive environments

**V.A. Golovin,¹ A.B. Il'in,^{*1} O.B. Butusov,^{1,2} A.D. Aliyev,¹
V.A. Shelkov¹ and G.S. Papchenkov¹**

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31 bldg. 4, 119071 Moscow, Russia*

²*D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Russian Federation, Moscow*

**E-mail: ilin@rocor.ru*

Abstract

A quantitative assessment of both the initial heterogeneity of the structure of epoxy composites and the analysis of its development under the influence of aggressive media by local X-ray spectral analysis of the distribution of particles of inorganic fillers has been carried out. Statistical processing of X-ray spectral analysis profiles makes it possible to accelerate the assessment of changes in the size of the ID and the proportion of Z of various elements of the structure of the inorganic filler framework under the influence of physically and chemically active aggressive media. When filling a system based on an adaptive epoxy-phenol-formaldehyde-furan FF matrix with chromium oxide Cr₂O₃, a complex effect of reducing the proportion of P and the size of ID is observed.

Keywords: epoxy composites, dispersed filler, anticorrosive coatings, pores, defects, diffusion, local X-ray spectral analysis, wavelet transform

УДК 544.6.076

Электрохимические методы и компьютерные программы для оценки коррозионного состояния металла¹

В.Э. Касаткин

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

E-mail: vadim_kasatkin@mail.ru

Аннотация

Металлические конструкции, детали машин и технологического оборудования могут подвергаться коррозии в силу термодинамической неустойчивости некоторых металлов при контакте с внешней средой. Это относится, в первую очередь, к «черным металлам» и проявляется как при их нахождении в естественных условиях, так и в технологических средах. Поэтому в процессе их эксплуатации требуется выполнять контроль их коррозионного поведения и при необходимости использовать защитные меры. Среди методов мониторинга коррозии выделяются методы, основанные на принципах электрохимии, поскольку сам механизм коррозии металлов при контакте с электролитами подчиняется законам электрохимической кинетики. При этом измеряются электрические параметры (потенциал, ток, сопротивление, импеданс), что позволяет легко осуществить это с использованием современной микропроцессорной техники и создавать программно-аппаратные комплексы для исследования и контроля коррозионного состояния металлов. Среди множества методов и принципов интерпретации результатов электрохимических измерений для оценки коррозионного состояния металлов, известных на сегодняшний день, не всегда легко выбрать оптимальный метод для решения конкретной задачи. Особенно это относится к специалистам, связанным с контролем коррозионного состояния объектов, но не имеющих фундаментальной электрохимической подготовки. Данный обзор обобщает основные методы исследования коррозии, основанные на электрохимических измерениях, и показывает их возможности и взаимосвязь используемых параметров. Кроме того, приводится описание программного обеспечения, созданного для реализации описанных методов с использованием потенциостатического комплекса IPC-FRA.

¹ Работа проводилась в рамках научно-исследовательской темы (2022–2024 гг.): «Химическая стойкость материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер ЕГИСУ 122011300078-1, № FFZS-2022-0013)

Ключевые слова: электрохимические методы, мониторинг коррозии, поляризационное сопротивление, электрохимический импеданс.

Поступила в редакцию 08.10.2024 г.; После доработки 10.10.2024 г.; Принята к публикации 10.10.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-118-140](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-118-140)

1. Введение

В процессе эксплуатации в природных условиях и технологических средах оборудование из металлов и сплавов подвергается коррозионным разрушениям. Возникающий ущерб не ограничивается лишь потерей массы или снижением прочности, собственно, металлоконструкции. Нужно учитывать возможность последующей «цепной реакции», приводящей к выходу из строя всего комплекса, деталью которого является элемент, подвергшийся коррозионному разрушению. При этом также возникает угроза загрязнения окружающей среды как продуктами коррозии металла, так и протечкой технологических жидкостей и газов, заключенных в конструкциях из металлов (трубопроводы, цистерны, баллоны и др.). Поэтому мониторинг коррозионного состояния металлов в различных средах является актуальным [1].

Коррозия – это самопроизвольный процесс, обусловленный меньшей термодинамической устойчивостью некоторых металлов по сравнению с их окисленными соединениями. Она протекает самопроизвольно с уменьшением свободной энергии (и ростом энтропии) [2, 3]. Поэтому принципиально исключить коррозию металлов невозможно. Однако ее можно и нужно значительно ограничить при использовании различных методов: создание специальных сплавов; пассивация поверхности металла специальной обработкой; нанесение защитных покрытий на металл; использование ингибиторов коррозии, добавляемых в коррозионную среду, либо непосредственно на поверхность изделия; применение протекторной или катодной защиты.

Металлы, находящиеся в контакте с растворами, обладающими ионной проводимостью, а также с некоторыми газами, особенно в присутствии влаги, корродируют по электрохимическому механизму [1, 2]. Поэтому использование электрохимических методов для мониторинга коррозионного состояния металла не только вполне оправдано, но и представляется весьма удобным для объективной регистрации скорости этого процесса. Очевидно, что регистрация электрических характеристик электрохимического процесса таких, как ток, заряд, потенциал, сопротивление (импеданс), может быть легко реализована средствами современной электроники. А в сочетании с компьютерной и микропроцессорной техникой позволяет создавать аппаратно-программные комплексы для мониторинга коррозии металлов как в лабораторных, так и в полевых условиях.

2. Кулонометрические методы

Все электрохимические методы основываются на законе Фарадея [2], который устанавливает пропорциональность массы подвергнутого электрохимическому превращению металла m и пропущенным через систему зарядом q (Кл) за время τ (сек):

$$m = Z \cdot q, \quad (1)$$

где: $Z = n \cdot M / F$ (г/Кл) – электрохимический эквивалент металла, n – число электронов, M – молекулярная масса, F – постоянная Фарадея ($F = 96485,338$ Кл·моль⁻¹).

Используя (1), массовую скорость коррозии K в единицу времени, отнесенную к единице геометрической поверхности металла, можно определить, как:

$$K = \frac{Z \cdot q}{S \cdot \tau} = Z \cdot i_{\text{corr}}, \quad (2)$$

где i_{corr} – плотность тока коррозии.

С учетом плотности металла ρ уравнение (2) можно переписать для расчета скорости коррозионных потерь по толщине K_D :

$$K_D = Z \cdot i_{\text{corr}} / \rho \quad (3)^2$$

Все электрохимические методы оценки скорости коррозии металлов можно разделить на две группы:

1. По концентрации ионов металла, перешедшего в раствор при коррозии.
2. По плотностям тока или поляризационному сопротивлению при наложении на систему внешней поляризации.

Достоинством первой группы методов является полное отсутствие воздействия на образец в процессе коррозионного эксперимента. Однако при низких скоростях коррозии концентрация ионов окисляющегося металла в растворе может быть мала. Это требует применять чувствительные методы анализа состава раствора. Одним из электрохимических методов для решения этой задачи является полярография. Особенно высокую чувствительность имеет метод квадратно-волновой инверсионной полярографии с накоплением [4]³.

Другой метод может быть основан на измерении заряда, потребовавшегося на окисление или восстановление анализируемого иона при характерном для него потенциале. В классической кулонометрии при помощи потенциостата на инертном электроде (платина, стеклоуглерод) задают поляризацию при характерном потенциале, обеспечивающем восстановление или окисления анализируемого иона, и

² В уравнениях (2) и (3) может присутствовать масштабирующий коэффициент для приведения к требуемым размерностям величин (сек – час – год) и (мкм – мм – см – м).

³ Этот метод реализован на потенциостатах серии «Экотест» при помощи специализированной программы POLINA [5].

регистрируют изменение тока до минимального фоновому уровню. Затем, интегрируют ток за все время электролиза и по (1) определяют массу продукта коррозии. В работе [6] предложена модификация этой кулонометрической методики, не требующая ожидания снижения тока до полной выработки раствора. Электролиз при характерном потенциале электропревращения анализируемого иона (продукта коррозии металла)⁴ проводится в течение 2–3 минут, и регистрируется кинетика снижения тока во времени. Затем при помощи специальной программы ELFAN⁵ (Рисунок 4А) определяются параметры кинетического уравнения спада тока⁶:

$$I = I_0 \cdot e^{-k\tau}, \quad (4)$$

где: I_0 – начальный ток электролиза, k – кинетическая константа.

Уравнение (4) с найденными константами интегрируется на условно бесконечное время выработки раствора, и находится полный заряд, требуемый для полного электропревращения анализируемых ионов для расчета по (1):

$$q = \int_0^{\infty} I_0 \cdot e^{-k\tau} d\tau = I_0 / k. \quad (5)$$

Этот метод оказался достаточно быстрым по сравнению с классической кулонометрией, где необходимо продолжать электролиз до полной выработки раствора. При этом он обеспечивает чувствительность и воспроизводимость на уровне спектральных методов анализа.

Таблица 1. Сравнительная оценка потерь массы Δm Ст20 в 3% NaCl при pH = 5,5 при экспозиции 168 и 672 ч [6].

Метод измерения	Ион	168 ч		672 ч	
		Δm , г	S_r	Δm , г	S_r
Весовой Экспресс- кулонометрия	–	0,040±0,002	0,05	0,15±0,02	0,14
	Fe ³⁺	0,0127±0,0001	0,008	0,050±0,002	0,04
	Fe ²⁺	0,0092±0,0003	0,03	0,0378±0,0008	0,02
	Fe ³⁺ + Fe ²⁺	0,0219±0,0002	0,009	0,088±0,002	0,02

⁴ В частности, при коррозии сплавов железа в растворе отдельно анализируют два компонента: для иона Fe²⁺ можно выбрать потенциал его окисления до Fe³⁺, а для иона Fe³⁺, наоборот, провести его восстановление до Fe²⁺. В дальнейшем отдельные заряды, потребовавшиеся на электропревращение этих ионов, можно суммировать для расчета массы прокорродировавшего металла.

⁵ Electrochemical Faraday Analysis. Программа управляет работой потенциостата и выполняет необходимые расчеты.

⁶ В данном примере приводятся уравнения для раствора содержащего продукты окисления стали в виде ионов Fe²⁺ и Fe³⁺.

3. Методы на базе поляризационных измерений

Вторая группа методов основана на закономерностях электрохимической кинетики. При контакте металла с электролитом на его поверхности одновременно протекают два взаимно противоположных процесса: окисление металла, приводящее к его коррозии и восстановление деполаризатора (например, ионов H^+ или активных форм кислорода и других окислителей). Между токами, затрачиваемыми на эти реакции, устанавливается равновесие. При коррозии без наложения внешней поляризации эти токи равны по величине, но противоположны по знаку. Поэтому внешний ток в такой системе отсутствует. Поверхность металла (в пределах локального участка) можно считать эквипотенциальной. На ней устанавливается так называемый «потенциал открытой цепи» или стационарный, коррозионный потенциал E_{corr} . Этот потенциал является компромиссом между потенциалами анодной реакции окисления металла и катодной реакции восстановления деполаризатора.

Графически это отражает диаграмма Эванса [7], из которой видно (Рисунок 1), что потенциал открытой цепи устанавливается при равенстве анодных и катодных токов парциальных реакций 1 и 2. При этом анодный ток соответствует току коррозии металла I_{corr} . Суммарная поляризационная кривая 3 представляет собой алгебраическую сумму кривых 1 и 2. В области перекрытия эти парциальные кривые взаимно нейтрализуют друг друга. Вне этой зоны суммарная кривая все более приближается к одной из парциальных ветвей.

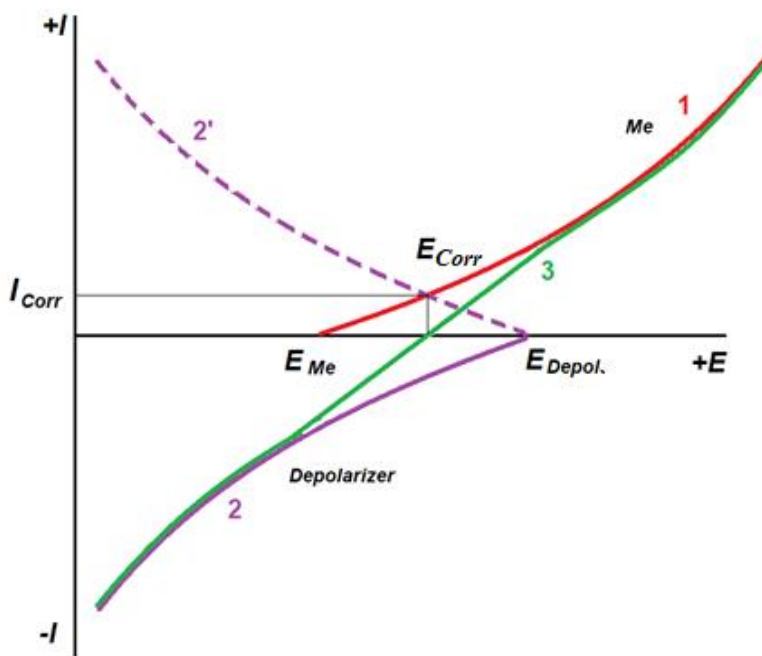


Рисунок 1. Коррозионная диаграмма Эванса: 1 – парциальная анодная поляризационная металла, 2 – парциальная катодная поляризационная кривая деполаризирующей реакции, 2' – катодная кривая «по модулю» для определения потенциала и тока коррозии, 3 – суммарная поляризационная кривая коррозионного процесса.

Величина E_{corr} позволяет качественно оценивать коррозионное состояние данной системы. При помощи диаграммы Пурбе по значению E_{corr} для исследуемого металла можно определить его термодинамическую устойчивость в данном типе электролита, а также возможные формы продуктов его окисления. Некоторые продукты (например, малорастворимые оксиды) могут способствовать пассивации металла и снижать скорость коррозии. В любом случае, измеряя лишь величину E_{corr} невозможно количественно определить скорость коррозии, а только оценить нахождение системы в некоторых границах, где повышается опасность коррозии. При этом сами границы устойчивости металла к коррозии следует предварительно определить экспериментально. Тем не менее, мониторинг состояния системы по величине E_{corr} широко используется на практике ввиду простоты измерения. Нужен лишь высокоомный вольтметр, и не требуется накладывать на исследуемый объект внешнюю поляризацию, которая может нарушить его состояние. Такой метод мониторинга может использоваться как для лабораторных испытаний, так и в полевых условиях для реальных объектов.

3.1. Экстраполяция тафелевских поляризационных кривых

Для количественного определения скорости коррозии применяют различные методики, связанные с наложением на систему внешней поляризации. Непосредственно в эксперименте ток коррозии измерить невозможно, поскольку он протекает в теле металла и не регистрируется во внешней цепи.

Традиционно для определения тока коррозии используют поляризационные кривые, снятые с малой скоростью развертки вблизи потенциала E_{corr} и построенные в полулогарифмических координатах, поскольку зависимость тока от потенциала в широком интервале имеет экспоненциальный характер (Рисунок 2) [2, 8].

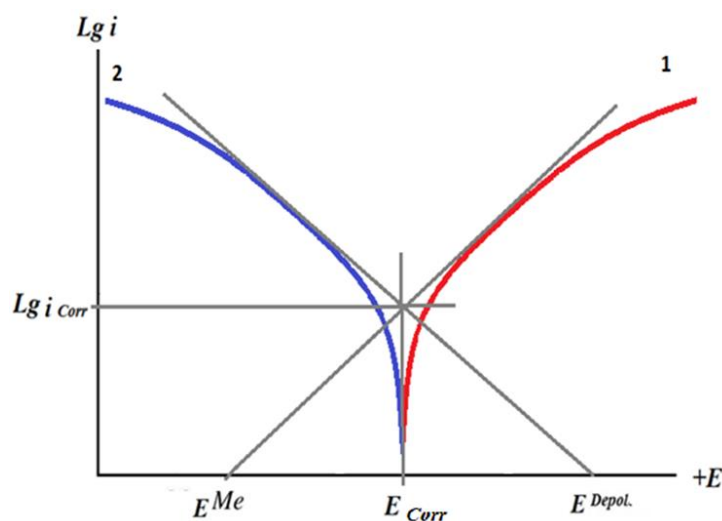


Рисунок 2. Поляризационная диаграмма коррозионного процесса в тафелевских координатах: 1 — анодная ветвь поляризационной кривой, 2 — катодная ветвь поляризационной кривой.

На этой диаграмме представлены плотности тока, регистрируемые во внешней цепи при наложении на систему внешней поляризации. В области недалеко от потенциала $E_{\text{сог}}$ регистрируемые токи снижаются и меняют знак, так как в соответствии с диаграммой Эванса происходит взаимная нейтрализация катодной и анодной парциальных реакций. На полулогарифмических осях это выглядит в виде заостренного V-образного участка. При этом его минимальное значение отображает логарифм наименьшего по модулю регистрируемого тока.

На участках катоднее и аноднее области перекрытия парциальных кривых на рисунке 1, на поляризационной кривой рисунка 2 наблюдаются прямолинейные участки, подчиняющиеся уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (6)$$

В этом уравнении для каждой из ветвей η относится к перенапряжению соответствующей реакции (отклонение от $E_{\text{Ме}}$ или E_{Depol}), i – плотность тока, a и b – константы:

$$a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log i_0, \quad b = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}, \quad (7)$$

здесь R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, α – коэффициент переноса, i_0 – ток обмена соответствующей реакции. Наклон тафелевских участков b поляризационных кривых по мере удаления от $E_{\text{сог}}$ может изменяться по разным причинам. В частности, это может быть связано с изменением природы и/или механизма электрохимической реакции [2, 3, 8], а также влиянием омического фактора.

Поскольку каждая из парциальных кривых 1 и 2 (2') на рисунке 1 подчиняется уравнению (6), следовательно, точка, где они взаимно компенсируются по токам, может быть найдена по экстраполяции прямолинейных участков поляризационной кривой в полулогарифмических координатах до их пересечения (Рисунок 2). Этот метод позволяет графически определить значения логарифма тока коррозии и $E_{\text{сог}}$.

Этот метод тафелевских кривых широко используется в коррозионных исследованиях. Однако он применим лишь в лабораторных условиях, поскольку для него требуется использовать потенциостат, обеспечивающий развертку потенциала и регистрацию тока, изменяющегося в ходе поляризации на несколько порядков (обычно от мА до долей мкА). Для получения четко выраженных прямолинейных тафелевских участков нужно обеспечить хорошую подготовку поверхности металла и равномерное распределение тока по его поверхности. На этот фактор влияет форма электрода и его расположение в ячейке относительно вспомогательного электрода⁷ и

⁷ В некоторых случаях необходимо использовать несколько вспомогательных электродов для более равномерного распределения тока на электроде, например, для поляризации двустороннего плоского образца.

электрода сравнения. Кроме того, в высокоомных средах прямолинейность участков может нарушаться из-за влияния омического фактора с ростом плотности тока. Поэтому при использовании метода тафелевских кривых для определения тока коррозии необходим определенный опыт определения границ линейных участков для построения экстраполирующих прямых.

3.2. Методы на базе измерения поляризационного сопротивления

При небольшой поляризации металла вблизи потенциала коррозии E_{corr} изменение тока суммарной поляризационной кривой 3 на рисунке 1 вблизи потенциала коррозии оказывается пропорционально сдвигу потенциала dE . На поляризационной кривой это выглядит в виде линейного участка в прямых координатах, природа которого обусловлена взаимным влиянием парциальных кривых 1 и 2 в области перекрытия. Отношение dE/dI представляет собой важный параметр процесса, называемый поляризационным сопротивлением R_{pol} .

В 50-е годы прошлого века было эмпирически обнаружено, что скорость коррозии оказывается обратно пропорциональной поляризационному сопротивлению, измерить которое экспериментально значительно легче, чем наклоны тафелевских кривых [9, 10]. Если скорость коррозии выразить через параметр I_{corr} , формально это можно представить уравнением:

$$I_{\text{corr}} = B / R_{\text{pol}}, \quad (8)$$

где B – эмпирический коэффициент пропорциональности, зависящий от коррозионной системы.

Значения коэффициента B для конкретных систем определяли различными методами, в том числе сопоставляя потери массы металла при коррозии и измеряемое значение R_{pol} [10]. В классических работах [11, 12] Штерн и Гири установили взаимосвязь кинетических параметров парциальных катодной и анодной реакций с величиной коэффициента B :

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)}, \quad (9)$$

где b_a и b_c – коэффициенты уравнения Тафеля (6) для анодного и катодного участка поляризационной кривой соответственно. Таким образом, если для определенной системы предварительно исследована кинетика электродных реакций, можно рассчитать значение B и измерить скорость коррозии.

Для выполнения мониторинга скорости коррозии по поляризационному сопротивлению образец металла периодически поляризуют относительно текущего

потенциала E_{corr} на малую величину (например, $dE = 10 \text{ мВ}^8$) и по возникшему току определяют R_{pol} . Затем по формуле (8) находят I_{corr} и по формулам (2) и (3) рассчитывают текущие показатели коррозии.

На данном принципе работают специализированные приборы коррозиметры [13]. Это также можно осуществить при помощи потенциостата под управлением специальной программы [14].

Данный метод поляризационного сопротивления относительно прост для реализации и почти не нарушает состояние объекта при малых dE . Нужно учитывать, что скорость коррозии, определяемая данным методом, не является точной, поскольку рассчитывается по предварительно заданной константе B , которая может значительно измениться с течением времени при изменении состояния металла. Например, для активного состояния стали обычно тафелевские коэффициенты принимают значения $b_a = 120 \text{ мВ}$ и $b_c = 120 \text{ мВ}$, что дает $B = 26 \text{ мВ}$. В пассивном состоянии коэффициент $b_a = \infty$, что вдвое увеличит коэффициент $B = 52 \text{ мВ}$ [12]. Поэтому величины скоростей коррозии, рассчитанные данным методом, нужно принимать, как оценочные. Они могут отличаться от истинных, как правило, в сторону завышения (иногда в 2 и более раз). Также для более точных результатов иногда приходится выполнять калибровку измерений по результатам гравиметрии [15]. Кроме того, нужно учитывать, что метод поляризационного сопротивления дает мгновенные значения коррозии, а гравиметрия – интегральные.

Методика на основе коррозиметра может быть использована при лабораторных испытаниях различных материалов, а также в полевых условиях. В последнем случае используют образцы-свидетели из материала исследуемого объекта, помещенные в коррозионную среду, взаимодействующую с объектом.

3.3. Модифицированный метод Мансфельда

Хотя измерение поляризационного сопротивления не представляет сложности, для мониторинга скорости коррозии этим методом необходимо предварительно определить тафелевские наклоны в отдельном эксперименте либо использовать для расчета коэффициента B их теоретические значения. Чтобы надежно определить тафелевские наклоны поляризационных кривых, требуется поляризовать объект от потенциала коррозии как в катодную, так и в анодную области, по крайней мере, на 100 мВ. Однако в отдельных случаях этого может оказаться недостаточно. Очевидно, что это воздействие на металл будет тем сильнее, чем шире границы изменения потенциала. Это может необратимо изменить его состояние и привести к протеканию реакций с компонентами раствора (и ингибиторами). Для преодоления этих проблем Ф. Мансфельд предложил модификацию метода поляризационного сопротивления,

⁸ Величина сдвига потенциала должна быть минимальна, чтобы не вызвать необратимых изменений состояния металла, но при этом достаточной, чтобы зарегистрировать возникший ток.

позволяющую в каждом отдельном измерении оперативно определять текущее значение коэффициента B . При этом отклонение потенциала от E_{corr} может не превышать 30 мВ в каждой полярности [16].

Данный метод основан на учете некоторой нелинейности поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии. Из рисунка 1 видно, что характер зависимости тока от потенциала вблизи E_{corr} (кривая 3) определяется формой парциальных поляризационных кривых анодного (кривая 1) и катодного (кривая 2) процессов в области их взаимного перекрытия. Ток для каждой парциальной кривой экспоненциально зависит от потенциала. Суммарный ток i поляризационной кривой можно выразить как зависимость от поляризации $\Delta E = E - E_{\text{corr}}$ [17]:

$$i = i_{\text{corr}} \cdot \left(e^{\frac{2,3\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{-2,3\Delta E}{b_c}} \right) \quad (10)$$

Очевидно, что лишь при одинаковых кинетических параметрах парциальных реакций ($b_a = b_c$) ток суммарной поляризационной кривой будет иметь строго линейную зависимость от потенциала. Следовательно, в общем случае вблизи потенциала коррозии формируется квазилинейный участок, кривизна которого зависит от кинетики катодного и анодного процессов.

Если заменить в уравнении (10) i_{corr} , выразив его через R_{pol} , b_a и b_c из уравнений (8) и (9), получим:

$$i = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c) \cdot R_{\text{pol}}} \left(e^{\frac{2,3\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{-2,3\Delta E}{b_c}} \right) \quad (11)$$

Мансфельд предложил перегруппировать члены этого уравнения так, чтобы в правой части оказались переменная ΔE (поляризация) и неизвестные коэффициенты b_a и b_c :

$$2,303 \cdot i \cdot R_{\text{pol}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(e^{\frac{2,3\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{-2,3\Delta E}{b_c}} \right) \quad (12)$$

При этом в левой части уравнения окажется плотность тока, являющаяся функцией от наложенной поляризации ΔE , и поляризационное сопротивление R_{pol} . Это сопротивление можно считать константой, поскольку его легко определить как касательную к поляризационной кривой при потенциале E_{corr} :

$$R_{\text{pol}} = dE / dI \quad (13)$$

Тогда можно назначить новую функцию $Y = 2,303 \cdot i \cdot R_{\text{pol}}$ с учетом предварительно найденного поляризационного сопротивления и построить ее зависимость от поляризации ΔE в координатах Мансфельда (Рисунок 3).

На рисунке 3 сплошной линией показана экспериментально полученная поляризационная кривая в данных координатах. Точками показаны значения, рассчитанные по (12), соответствующие указанным на рисунке кинетическим константам b_a и b_c . Очевидно, что кривизна квазилинейного участка, описываемого зависимостью $Y=f(\Delta E)$ определяется лишь значениями коэффициентов b_a и b_c , которые могут быть подобраны как исходя из теоретических предположений, так и из расчетов методами компьютерной оптимизации. В 70-е годы прошлого века, когда была предложена данная методика, последний метод не мог быть широко использован. В наше время применение компьютерной оптимизации не представляет серьезной проблемы в практике исследований. В частности, Мансфельд сообщает о разработке приложения «POLFIT» [18], которое обеспечивает необходимые вычисления для определения токов коррозии по квазилинейному участку поляризационной кривой.

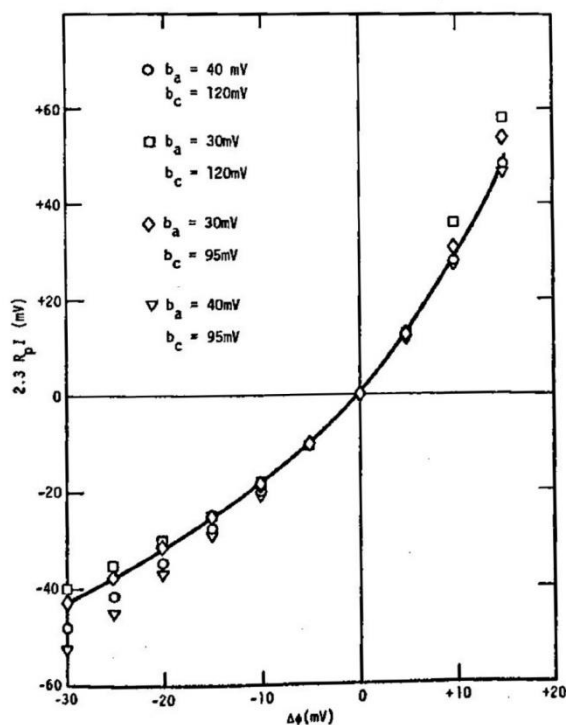


Рисунок 3. Пример поляризационной кривой в координатах Мансфельда [16].

Хотя данный метод не получил достаточного распространения при коррозионных исследованиях, в последнее время к нему возобновился интерес, в частности, для исследования коррозии арматуры в бетоне. Д. Шевцов [19] критически проанализировал теоретические допущения, принятые при выводе уравнений (9)–(11). Он показал, что хотя эти уравнения были выведены исходя из допущений о протекании катодной и анодной реакций в кинетической области на однородной поверхности металла с равномерным распределением тока, они остаются справедливыми и для коррозионных систем, где трудно обеспечить данные условия. Так же они действуют и при наличии питтинговой коррозии. Более того, катодный и/или

анодный процессы не обязательно должны обеспечиваться единственной реакцией. Поэтому коэффициенты уравнения (12) b_a и b_c должны отражать влияние всех анодных и катодных процессов, одновременно и независимо протекающих в квазилинейной области поляризационной кривой. Их следует рассматривать не в качестве истинных тафелевских наклонов, а как эффективные коэффициенты, обуславливающие характер зависимости тока и потенциала в данной области. Сравнение результатов, полученных методом Мансфельда, с результатами, полученными классическим методом поляризационного сопротивления, показали их большую точность по отношению к гравиметрическим измерениям. Например, для коррозии стальной арматуры в бетоне в условиях морской атмосферы метод поляризационного сопротивления завышает скорость коррозии в 10 раз, а по методу Мансфельда – лишь 2,3 раза [19]. Данный метод представляется перспективным и может использоваться наравне с методом поляризационного сопротивления.

3.4. Электрохимический импеданс

Метод электрохимического импеданса получил широкое применение в электрохимических и коррозионных исследованиях [20–21]. Импеданс, измеренный при потенциале коррозии, подобен измерению поляризационного сопротивления, однако поляризация образца в потенциостатическом режиме выполняется наложением гармонического переменноточкового сигнала малой амплитуды. Ответный сигнал тока также будет гармоническим и в общем случае может иметь сдвиг по фазе относительно наложенного сигнала по потенциалу. Таким образом, импеданс системы представляет собой вектор Z^* :

$$Z^* = Z \cdot \cos \varphi + j \cdot Z \cdot \sin \varphi, \quad (14)$$

здесь Z – модуль импеданса, равный отношению амплитуд переменноточковых сигналов потенциала и вызванного им тока, φ – взаимный сдвиг сигналов по фазе, j – мнимая единица.

Из (14) видно, что при отсутствии сдвига фаз импеданс соответствует поляризационному сопротивлению (13). Однако, поскольку в электрохимических системах обычно проявляются емкостные и диффузионные явления, в общем случае между сигналами тока и потенциалом возникает сдвиг фаз, величина которого зависит от частоты гармонического сигнала. Характер частотной зависимости определяется природой объекта.

Таким образом, выполнив ряд измерений импеданса на разных частотах гармонического сигнала, по полученному спектру возможно определить характер взаимодействия активных и реактивных факторов в данной электрохимической системе. Одним из способов анализа частотной зависимости импеданса является подбор эквивалентной схемы – модели, составленной из набора простых элементов (резистор, емкость, индуктивность, элемент постоянной фазы и др.), структура и

номиналы элементов которой обеспечивают идентичность модельного и экспериментального спектра импеданса. Резистивные элементы эквивалентной схемы моделируют процессы, не вызывающие сдвига фаз. Они связаны сопротивлениями ионного переноса через различные участки моделируемого электрохимического объекта, а также сопротивлением фарадеевских реакций, вызывающих коррозионные процессы. Элементы, вызывающие сдвиг фаз, моделируют различные емкостные и диффузионные процессы, связанные с накоплением и неоднородностью зарядов вблизи поверхности электрода и в объеме электролита (например, формирование двойного электрического слоя). Вычленив из данной модели элементы (сопротивления), связанные с коррозионным процессом, можно оценить скорость коррозии, применяя подходы как в методе поляризационного сопротивления. Для анализа спектров импеданса в терминах эквивалентных схем используют компьютерное моделирование на основе алгоритмов оптимизации с использованием симплекс-метода [22].

Выбор структуры и расчет номиналов элементов эквивалентной схемы по экспериментально полученным спектрам электрохимического импеданса представляет собой творческий процесс. Если формально задать какую-либо схему и получить некоторый набор значений ее элементов, их можно осмысленно интерпретировать как параметры исследуемой системы. Важно, чтобы структура модели и набор ее элементов отвечали определенному представлению о природе объекта. При этом набор элементов схемы должен быть минимизирован (с учетом их влияния на результат оптимизации), чтобы сократить число степеней свободы данной модели. Кроме того, нужно анализировать получающиеся результаты на формальную возможность принимать отдельным элементам модели полученные значения. Например, если некоторый резистивный элемент в модели при расчете принимает слишком большое значение, его можно исключить из схемы (заменить разрывом цепи). Если, напротив, получается слишком низкое сопротивление, этот элемент также следует исключить из схемы – заменить короткозамкнутым участком. Что касается элемента постоянной фазы (CPE), следует обращать внимание на его фазовый фактор n , получающийся при моделировании. В некоторых случаях для упрощения модели элемент CPE целесообразно заменить емкостью, диффузионным элементом Варбурга или резистором (либо их комбинацией) в зависимости от приближения n к значениям 1, 0,5 или 0. После оптимизации модели следует повторить расчет и проанализировать результат на адекватность.

В любом случае выбранная эквивалентная схема адекватно описывает определенный частотный диапазон спектра импеданса. Чем шире частотный диапазон, тем сложнее может потребоваться структура модели. И, напротив, можно упростить модель, рассмотрев отдельно различные частотные участки экспериментального спектра импеданса.

Хотя для обработки спектров импеданса существует множество коммерческих приложений, с учетом вышеизложенных замечаний автором была разработана специальная программа DCS (Dummy Circuits Solver), ориентированная на работу с потенциостатическим комплексом IPC-FRA. Она позволяет в автоматическом и ручном режиме обрабатывать экспериментальные спектры импеданса в терминах эквивалентных схем и обеспечивает возможность гибкого управления процессом оптимизации результатов.

Таким образом, метод импедансной спектроскопии позволяет не только оценивать интенсивность коррозионных процессов, но и дает информацию об их механизме. Значительный объем информации о методах импедансной спектроскопии и анализа ее результатов не позволяет детально рассмотреть их в данной публикации. Применительно к процессам коррозии они даны, например, в [23–24].

В заключение стоит отметить, что, хотя электрохимический импеданс и измерение поляризационного сопротивления постояннотоковым методом во многом подобны (оба метода базируются на наложении небольшой поляризации образца относительно E_{corr} и регистрации токового отклика), для импеданса представляется возможным сразу учесть долю токов, не участвующих в фарадеевской реакции, вызывающей коррозию, и затрачиваемых на заряд емкостных структур объекта. Кроме того, при обработке спектров импеданса легко вычленяется омический фактор, связанный с электролитом, и способный завязать поляризационное сопротивление, измеряемое постояннотоковым методом.

4. Разработка программного обеспечения для мониторинга коррозии

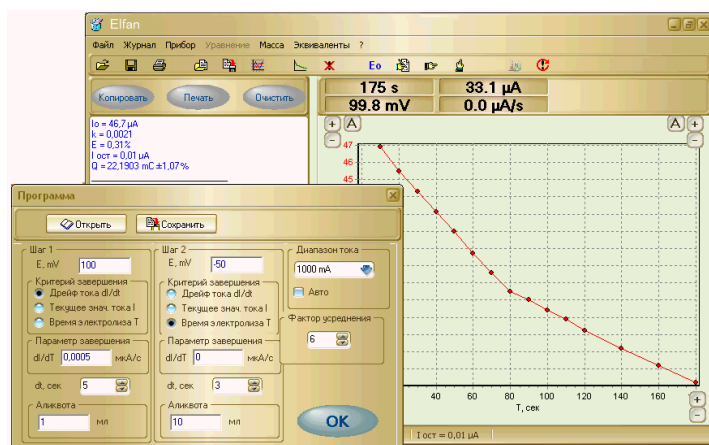
Современные электрохимические комплексы обеспечивают компьютерную регистрацию результатов эксперимента. Для их обработки и расчета показателей коррозии созданы специализированные программы, например, [25, 26]. Автором также было разработано программное обеспечение для обработки результатов вышеописанных методик. Эти программные пакеты для операционной системы Windows созданы с учетом формата данных и системы команд потенциостатов серии IPC [27]. Ряд таких программ упоминался ранее. Ниже будут более подробно рассмотрены две программы.

4.1. Программа CorrMeter

Программный пакет CorrMeter (Рисунок 4Б) позволяет реализовать на серийном потенциостате IPC режим работы коррозиметра, как описано в разделе 3.2. Измерительная ячейка может быть двух- или трехэлектродной. В опциях настройки программы задаются временные интервалы, управляющие периодичностью и длительностью включения поляризации, величиной сдвига потенциала dE , константами для материала исследуемого электрода, необходимыми для уравнений (2) и (3), и площадью поверхности электрода. Программа управляет работой

потенциостата, обеспечивая периодическую регистрацию потенциала коррозии и выполняет расчет поляризационного сопротивления R_{pol} после кратковременного наложения поляризации ΔE и измерения тока ΔI . По значению R_{pol} вычисляются массовые и толщинные показатели скорости коррозии с учетом встроенной в программу базы констант для различных металлов. Результаты отображаются графически на экране компьютера и сохраняются в файлах, что позволяет исследовать изменение коррозионной ситуации во времени.

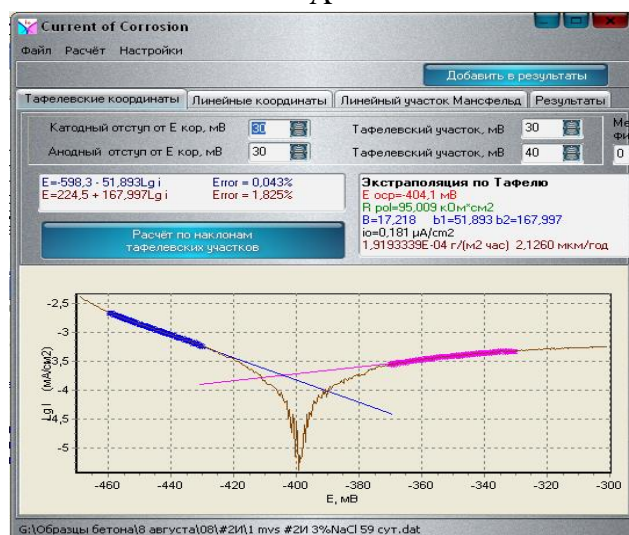
Подробное описание программы CorrMeter и примеры ее работы даны в [14].



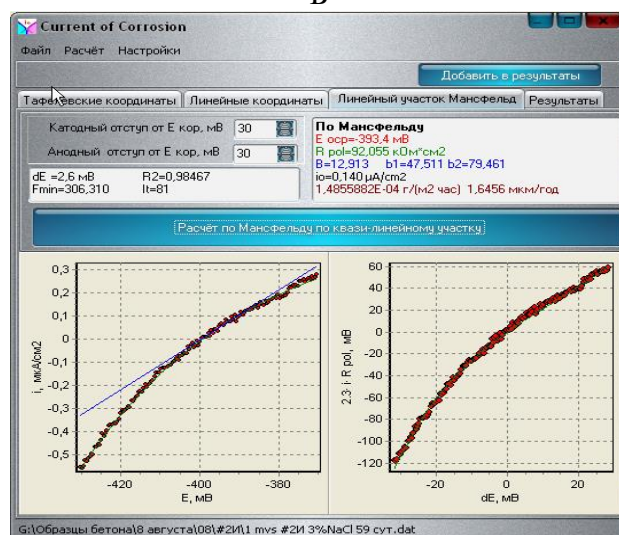
А



Б



В



Г

Рисунок 4. Интерфейс программ: А – Elfan; Б – CorrMeter; В, Г – CurrCorr.

4.2. Программа CurrCorr

Программа CurrCorr разработана для расчета тока коррозии из файлов поляризационных кривых, экспериментально полученных на потенциостатах серии ИРС, однако может использоваться и с другими приборами при соответствующем

согласовании формата файлов. В программе предусмотрено три независимых метода определения I_{corr} :

1. По экстраполяции тафелевских кривых.
2. По линейному поляризационному сопротивлению.
3. По методу Мансфелда.

Из рассчитанных значений I_{corr} определяются массовые и толщинные показатели скорости коррозии. Для всех трех методов используется общий блок программы, алгоритм которого базируется на уравнениях (2) и (3) с возможностью редактирования констант для каждого металла.

Первый модуль, основанный на экстраполяции тафелевских кривых, обеспечивает представление данных в виде графика в полулогарифмических осях (Рисунок 4В). В отличие от подобных программ [25], не предусмотрено автоматическое выделение линейных участков графика, поскольку во многих случаях это может привести к ошибке. При помощи настроек пользователь задает границы потенциалов тафелевских линейных участков отдельно для катодной и анодной ветви поляризационной кривой. В этих заданных границах для каждого участка по экспериментальным точкам рассчитываются коэффициенты уравнения линейной регрессии вида:

$$E_c = a_c + b_c \cdot \log i \quad (15)$$

$$E_a = a_a + b_a \cdot \log i \quad (16)$$

В программе рассчитываются уровень погрешности между экспериментальными точками и аппроксимирующими прямыми, которые визуализируются на фоне экспериментальных значений. Это позволяет оценить корректность выбранных границ участков и при необходимости их скорректировать.

При сравнении выражений (15) и (16) с уравнением Тафеля (6), очевидно, что они отличаются использованием абсолютных потенциалов E_c и E_a вместо перенапряжения η . Это, соответственно, влияет на величины a_c и a_a . При этом коэффициенты b_c и b_a соответствуют тафелевским наклонам ветвей кривой.

Точка пересечения аппроксимирующих прямых в соответствии с рисунком 2 позволяет определить E_{corr} и $\log i_{\text{corr}}$:

$$\log i_{\text{corr}} = \frac{b_a - b_c}{a_c - a_a} \quad (17)$$

$$E_{\text{corr}} = b + a_c \log i_{\text{corr}} \quad (18)$$

По значениям i_{corr} в общем блоке программы определяются массовые и толщинные показатели коррозии. Величины b_a и b_c с помощью уравнений (8) и (9) используются для расчета коэффициента Штерна-Гири B , который позволяет

рассчитать R_{pol} по формуле (8). Эти значения могут быть использованы для расчета и сопоставления с другими методами.

Второй модуль программы позволяет определить наклон линейного участка поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии в заданных пользователем границах. Уравнение линейной регрессии в данном случае имеет вид:

$$E = E_{\text{corr}} + R_{\text{pol}} \cdot i \quad (19)$$

Как и в предыдущем методе, аппроксимирующая прямая отображается на фоне экспериментальных точек с расчетом погрешности аппроксимации. По величине найденного сопротивления R_{pol} и введенного пользователем коэффициента Штерна-Гири⁹ рассчитывается ток коррозии по формуле (8), который передается общему модулю для определения массовых и толщинных показателей коррозии. Кроме того, из найденного значения R_{pol} можно определить ток обмена i_0 для обратимой реакции [8], воспользовавшись формулой:

$$i_0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot R_{\text{pol}}} \quad (20)$$

Третий модуль программы обеспечивает реализацию алгоритма Мансфельда, основанного на анализе кривизны квазилинейного участка поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии (Рисунок 4Г). Чтобы применить уравнение (12) экспериментальные данные поляризационной кривой нужно преобразовать, перейдя от абсолютных потенциалов E к поляризации ΔE . Для этого необходимо предварительно определить потенциал коррозии. Кроме того, нужно рассчитать величину R_{pol} , как касательную к поляризационной кривой при E_{corr} .

Таким образом, для реализации метода Мансфельда требуется предварительно определить два взаимно зависимых параметра. Если участок поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии линейен, наклон ее и, следовательно, поляризационное сопротивление не зависят от погрешности нахождения потенциала коррозии E_{corr} . Однако в общем случае этот участок поляризационной кривой может иметь некоторую кривизну, и величина поляризационного сопротивления R_{pol} как касательная к поляризационной кривой в точке стационарного потенциала будет зависеть от погрешности определения E_{corr} . Это неизбежно отразится на результатах расчета коррозии по методу Мансфельда.

В свою очередь, погрешность определения потенциала коррозии может быть обусловлена рядом факторов. В частности, Мансфельд полагает, что она может быть вызвана омической погрешностью, особенно заметной в плохо проводящих средах [18]. По нашему мнению, значительное влияние на погрешность измерения E_{corr} может оказать систематический дисбаланс регистрирующего устройства при измерении

⁹ Могут быть использованы данные метода тафелевских кривых или метода Мансфельда.

токов и потенциалов. Поскольку токи в процессе регистрации поляризационной кривой при прохождении точки $E_{\text{согг}}$ становятся бесконечно малыми (и меняют знак), даже небольшой дисбаланс регистратора на уровне наноампер может вызвать ошибку фактического определения значения бестокового потенциала в несколько милливольт. Это, в свою очередь, может повлиять на корректность определения наклона кривой потенциал–ток при ошибочном определении $E_{\text{согг}}$.

Для преодоления этого затруднения можно усложнить уравнение (12), добавив дополнительную подбираемую переменную ξ , учитывающую возможную погрешность нахождения $E_{\text{согг}}$, независимо от причины ее возникновения. Критерием корректности данного метода будет снижение погрешности аппроксимирующей зависимости по сравнению с экспериментальными точками.

Таким образом, уравнение (12) для трех подбираемых параметров (b_a , b_c , ξ) принимает вид:

$$2,303 \cdot i \cdot R_{\text{пол}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(e^{\frac{2,3(\Delta E + \xi)}{b_a}} - e^{\frac{-2,3(\Delta E + \xi)}{b_c}} \right) \quad (21)$$

Мы провели сравнительные расчеты по уравнениям (12) и (21) для одного и того же набора экспериментальных точек, сформированного из поляризационной кривой стали (Ст3) в щелочном растворе. Вид аппроксимирующих кривых, полученных в результате оптимизации параметров уравнений, приведен на рисунке 5, а численные значения параметров в таблице 2. Из полученных результатов видно, что при использовании уравнения (21) учет дополнительного параметра ξ позволяет повысить сходимость аппроксимирующей функции с экспериментальными точками. Даже небольшая поправка $\xi = 3,6$ мВ к значению $E_{\text{согг}}$ оказывает существенное влияние на результаты определения показателей коррозии.

Таблица 2. Параметры уравнения Мансфельда и показатели коррозии, определенные с их помощью.

Уравнение	b_a , мВ/дек	b_c , мВ/дек	ξ , мВ	Коэффициент корреляции R^2	Коэффициент Штерна-Гири B	$R_{\text{пол}}$, кОм/см ²	i_{corr} , мкА/см ²
(12) два параметра	43,310	60,958	–	0,9777	10,997	251,86	0,044
(21) три параметра	32,629	57,797	3,3	0,9927	9,057	285,18	0,032

Таким образом, для решения уравнения Мансфельда численным методом в разработанной программе используется принцип многомерной оптимизации с

последовательным приближением до достижения постоянного значения погрешности ξ .

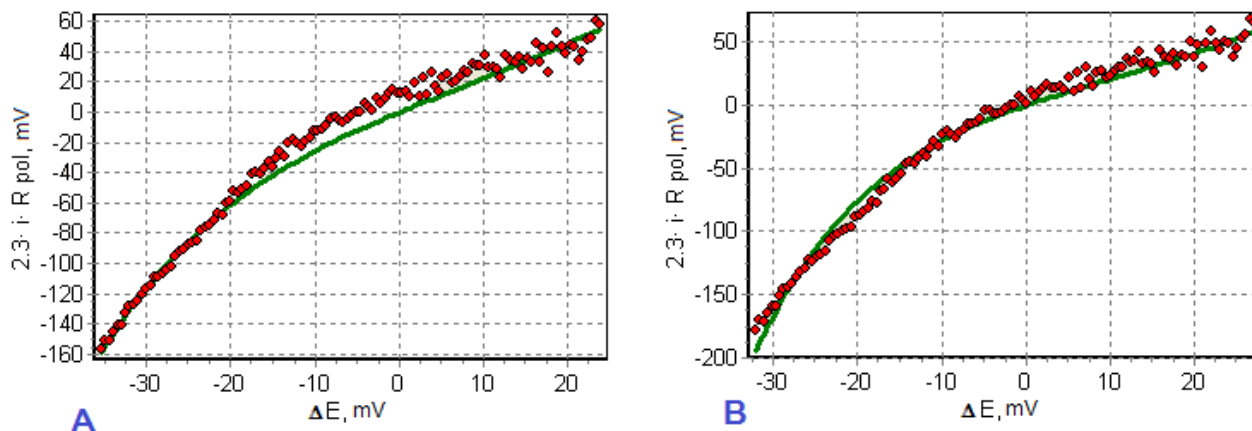


Рисунок 5. Пример оптимизации параметров функции Мансфелда. Красным показаны экспериментальные точки. Зеленая линия – результат оптимизации параметров уравнения. А – расчет для двух параметров b_a , b_c . В – расчет для трех параметров b_a , b_c , ξ .

В программе CorrCott для этого действует следующий алгоритм:

1. Перед первой итерацией задается отсутствие погрешности измерения ($\xi_0 = 0$) и при потенциале E_{corr} , определенном по точке смены полярности тока при развертке рассчитывается R_{pol} , как касательная к поляризационной кривой. С учетом этих значений экспериментальные данные преобразуются как зависимость $Y = f(\Delta E)$, где $Y = 2,303 \cdot i \cdot R_{\text{pol}}$.

2. Используя алгоритмы симплекс-метода [22], программа выполняет трехфакторную оптимизацию и находит значения b_a , b_c и ξ , обеспечивающие наилучшее соответствие экспериментальным данным.

3.1. Если $|\xi_0 - \xi| > 1$ мВ, корректируется значение потенциала коррозии на величину ξ , и в этой точке повторно определяется R_{pol} . С учетом обновленного результата перестраивается зависимость $Y = f(\Delta E)$. Затем программа запоминает новое значение $\xi_0 = \xi$ и повторяет алгоритм оптимизации по пункту 2.

3.2. В противном случае, если $|\xi_0 - \xi| < 1$ мВ, процесс оптимизации завершается и по найденным значениям b_a и b_c вычисляется коэффициент Штерна-Гири B , позволяющий рассчитать показатели коррозии в общем модуле программы.

Адекватность расчета контролируется по уровню погрешности между аппроксимирующей зависимостью и экспериментальной поляризационной кривой и визуализируется на графике (Рисунок 4Г).

Пример расчета по данной программе показан в таблице 3.

Таблица 3. Результаты обработки поляризационных кривых образцов стали 08ПС, погруженных в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\% \text{NaCl}$ без и с добавкой ингибитора коррозии ИФХАН-80. Расчет по программе CurrCorr с использованием алгоритмов Тафеля и Мансфельда.

Электролит	Метод расчета	E_{corr} , мВ	b_c , мВ/дек	b_a , мВ/дек	B , мВ	I_{corr} , мкА/см ²	R_{pol} , кОм·см ²	Скорость коррозии, мкм в год
Без добавок	Тафель	–436	102,3	80,3	19,5	1,442	13,6	16,92
	Мансфельд	–436	120,0	68,0	18,9	1,687	11,2	19,79
+ 3% ИФХАН-80	Тафель	–276	61,1	90,8	15,9	0,058	273,5	0,68
	Мансфельд	–277	60,4	99,6	16,3	0,078	209,4	0,91

Из таблицы видны достаточно близкие результаты при использовании описанных методов. В последующих публикациях будут более подробно обсуждены возможности описанных методик при обработке экспериментальных данных.

Выводы

1. Приведен обзор разных методов мониторинга коррозионного состояния металла, основанных на электрохимических принципах. Из рассмотренных методов лишь измерения потенциала коррозии могут быть непосредственно реализованы в натурных условиях. Однако этот метод не позволяет получить количественные показатели скорости коррозии, а лишь оценивать переход от активного растворения к пассивации металла. Остальные методы рассчитаны на использование преимущественно в лабораторных условиях и позволяют количественно оценить скорость коррозии образца металла.
2. Сопоставлены возможности рассмотренных методов, и показано, как одни и те же показатели коррозии могут быть получены различными путями. При этом численные значения полученных показателей коррозии могут отличаться.
3. Приводится описание специализированных компьютерных программ, предназначенных для мониторинга коррозионных характеристик объектов. Данные программы были разработаны автором применительно к системе команд и формату данных потенциостатического комплекса ИРС. Однако некоторые из программ (DCS и CurrCorr), не связанные с управлением потенциостатом, могут быть использованы для обработки результатов, полученных на других приборах, при условии согласования формата данных.
4. Обсуждение результатов расчета коррозионных характеристик, полученных по различным методикам, описанным выше, будет представлено в последующих публикациях.

Список литературы:

1. O.O Joseph, S. Banjo, S.A. Afolalu and K.O. Babaremu, Global and economic effects of corrosion – An overview, *AIP Conf. Proc.*, 2022, **2437**, no. 2, 1–5. doi: [10.1063/5.0092286](https://doi.org/10.1063/5.0092286)
2. Л.И. Антропов, *Теоретическая электрохимия (учебник)*, Москва, Высшая школа, 1984, 509 с.
3. Н.Д. Томашов и Г.П. Чернова, *Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы*, Москва, Металлургия, 1986, 358 с.
4. Ф. Выдра, К. Штулик и Э. Юлакова, *Инверсионная вольтамперометрия*, Москва, Мир, 1980, 278 с.
5. К.В. Сурмелева, П.М. Зайцев, В.Э. Касаткин и Д.В. Красный, Приборы серии «Экотест» и их применение в производствах гальванотехники, *Мир гальваники*, 2010, № 3, 45–51.
6. А.Е. Кузмак, Кулонометрическая регистрация продуктов коррозии на стеклоглеродном электроде, *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, **8**, № 4, 305–311.
7. U.R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*, London, Arnold, 1960, 1118 pp.
8. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий и Г.А. Цирлина, *Электрохимия*, Москва, Химия, КолосС, 2006, с. 672.
9. K.F. Bonhoeffer and W. Jena, Über das elektromotorische Verhalten von Eisen, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1951, **55**, no. 2. 151–153 (in German). doi: [10.1002/bbpc.19510550215](https://doi.org/10.1002/bbpc.19510550215)
10. R.V. Skold and T.E. Larson, Measurement of the instantaneous corrosion rate by means of polarization data, *Corrosion*, 1957, **13**, no. 2, 69–72. doi: [10.5006/0010-9312-13.2.69](https://doi.org/10.5006/0010-9312-13.2.69)
11. M. Stern and A.L. Geary, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**, no. 1, 56–63. doi: [10.1149/1.2428496](https://doi.org/10.1149/1.2428496)
12. M. Stern, A Method For Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data, *Corrosion*, 1958, **14**, no. 9, 60–64. doi: [10.5006/0010-9312-14.9.60](https://doi.org/10.5006/0010-9312-14.9.60)
13. Н.Г. Ануфриев, Е.Е. Комарова и Н.Е. Смирнова, Универсальный коррозиметр для научных исследований и производственного контроля коррозии металлов и покрытий, *Коррозия: материалы, защита*, 2004, № 1, 42–48.
14. Н.Г. Ануфриев и В.Э. Касаткин, Новое программное обеспечение для коррозионных исследований на базе потенциостатов серии ИРС, *Практика противокоррозионной защиты*, 2020, **25**, № 3, 52–62. doi: [10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6)
15. Y. Liu and R.E. Weyers, Comparison of guarded and unguarded linear polarization CCD devices with weight loss measurements, *Cem. Concr. Res.*, 2003, **33**, no. 7. 1093–1101. doi: [10.1016/S0008-8846\(03\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00018-8)

-
16. F. Mansfeld, Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel Slopes from Polarization Resistance Measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **120**, no. 4, 515–518. doi: [10.1149/1.2403489](https://doi.org/10.1149/1.2403489)
 17. F. Mansfeld, Determination of the corrosion current by the polarization resistance method, in: *Advances in Corrosion Science and Corrosion Protection Technology*, Eds.: M.G. Fontana and R.W. Staehle, Springer, 2012, vol. 6, 174–268.
 18. F. Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, no. 12, 3178–3186. doi: [10.1016/j.corsci.2005.04.012](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012)
 19. Д.В. Шевцов, Метод поляризационного сопротивления для оценки скорости коррозии арматурной стали в бетоне в присутствии хлоридов, дис. канд. хим. наук: 2.6.9, защищена 11.04.24, Воронеж, 2023, с. 239.
 20. З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова и В.В. Елкин, *Электрохимический импеданс*, Москва, Наука, 1991, с. 328.
 21. E. Barsoukov and J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., Edited (University of North Carolina, Chapel Hill), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2005, 596 pp.
 22. A. Schrijver, *Theory of Linear and Integer Programming*, John Wiley & Sons, Chichester New York Weinheim Brisbane Singapore Toronto, 1998, 484 pp.
 23. С.С. Виноградова, И.О. Исхакова, Р.А. Кайдыков и Б.Л. Журавлев, *Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях (учебное пособие)*, Казань, КНИТУ, 2012, с. 96.
 24. H.H. Hernández, A.M.R. Reynoso, J.C.T. González, C.O.G. Morán, J.G.M. Hernández, A.M. Ruiz, J.M. Hernández and R.O. Cruz, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels, *Electrochem. Impedance Spectrosc.*, 2020, 35 pp. doi: [10.5772/intechopen.94470](https://doi.org/10.5772/intechopen.94470)
 25. R. Siva, R. Prabhakar and V. Muralidharan, Corrocal-A computer program for corrosion current density determinations from polarization experiments, *Indian J. Chem. Technol.*, 2002, **9**, 148–153.
 26. Yu.A. Puchkov, S.G. Babich, G.S. Fomin and K.N. Romanenko, A system of computer-aided methods for investigating electrochemical corrosion, *Met. Sci. Heat Treat.*, 1996, **38**, 228–231. doi: [10.1007/BF01397026](https://doi.org/10.1007/BF01397026)
 27. В.Э. Касаткин, Л.Н. Солодкова и Ю.В. Кондрашов, Потенциостаты серии IPC: практика применения в электрохимических методах исследования. Часть 1. Анализатор органических добавок «Кориан-3», *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2011, **19**, № 2, 27–34.

Electrochemical methods and computer programs for estimating the corrosion state of metal

V.E. Kasatkin

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

E-mail: vadim_kasatkin@mail.ru

Abstract

Metal structures, machine parts and technological equipment can be subject to corrosion due to thermodynamic instability of some metals in contact with the external environment. This applies primarily to “ferrous metals” and manifests itself both when they are found in natural conditions and in technological environments. Therefore, it is necessary to monitor their corrosion behavior during operation and use protective measures if necessary. Among the methods of corrosion monitoring stand out methods based on the principles of electrochemistry, because the mechanism of metal corrosion in contact with electrolytes is subject to the laws of electrochemical kinetics. In this case, electrical parameters (potential, current, resistance, impedance) are measured, which makes it possible to easily accomplish this using modern microprocessor technology and create hardware-software complexes for research and control of the metal corrosion state. Among the many methods and principles of the electrochemical measurement results interpretation for the assessment of the metal corrosion state known to date, it is not always easy to choose the optimal method for a particular problem. This is especially true for professionals associated with the control of the corrosion condition of objects, but who have no fundamental electrochemical training. This review summarizes the main methods of corrosion investigation based on electrochemical measurements and shows their capabilities and the relationship of the parameters used. In addition, a description of the software developed to implement the described methods using the IPC-FRA potentiostatic system is given.

Keywords: *electrochemical methods, corrosion monitoring, polarization resistance, electrochemical impedance.*

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*

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.

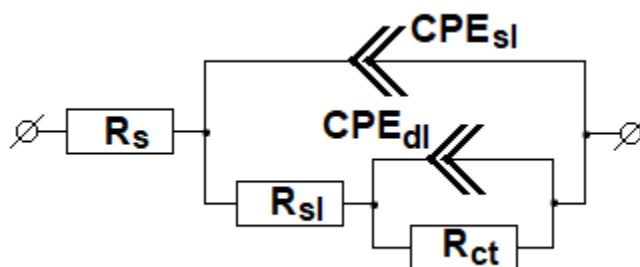


Рисунок 1. Модифицированная эквивалентная схема Мансфельда.

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°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°C , продолжительность – 1 час, $\tau_{\text{выд}}$ – 24 часа.

– $\tau_{\text{выд}}$ цинка на воздухе после КО этилгексановой кислотой (ЭГК) [29]. Температура КО – 100°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 $K^{\text{ис}}/K^{\text{об}}$ – не что иное, как коэффициент торможения коррозии, часто обозначаемый в научной литературе буквой γ . При этом $b^{\text{ис}}/b^{\text{об}}$ – кратность снижения K за счет изменения концентрации в системе коррозивных веществ. Обозначим эту величину $\gamma_{\text{конц}}$. $S^{\text{ис}}/S^{\text{об}}$ – кратность снижения K за счет изменения площади активной поверхности металла, т.е. за счет блокировочного механизма или $\gamma_{\text{бл}}$. Соотношение $\exp(-W_{\text{акт}}^{\text{ис}} / RT) / \exp(-W_{\text{акт}}^{\text{об}} / RT)$ – кратность снижения K из-за роста энергии активации коррозии или $\gamma_{\text{акт}}$.

Учитывая введенные обозначения получаем:

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

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

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 $\gamma_{\text{конц}} = 1$, а уравнение (5) упрощается к виду:

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

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

$$\gamma_{\text{бл}} = R_{\text{sl}}^{\text{об}} / R_{\text{sl}}^{\text{ис}}, \quad (7)$$

$$\gamma_{\text{акт}} = R_{\text{ct}}^{\text{об}} / R_{\text{ct}}^{\text{ис}} \quad (8)$$

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

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

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

Уравнение (9) выведено для процесса ингибиторной защиты. Однако оно дает возможность расчета Θ 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_{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:

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

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:

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

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:

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

Существенно, что описанный выше подход может быть использован для оценки взаимного влияния компонентов смесевых КИН. Основным 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 Σ 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:

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

¹ 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:

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

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_{sl} и R_{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 Θ 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 Θ 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 Θ 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. Θ 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 Θ 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 , $k\Omega \cdot cm^2$	CPE_{sl} , Ss^n/sm^2	n_{sl}	R_{sl} , $k\Omega \cdot cm^2$	CPE_{dl} , Ss^n/sm^2	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega \cdot cm^2$
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
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст	0,43	$3,63 \cdot 10^{-6}$	0,86	11,52	$6,82 \cdot 10^{-5}$	0,58	38,27
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст	0,45	$9,06 \cdot 10^{-6}$	0,82	3,50	$14,4 \cdot 10^{-5}$	0,64	17,77
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст	0,27	$1,15 \cdot 10^{-5}$	0,68	4,89	$1,94 \cdot 10^{-7}$	1	4,52
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст	0,36	$2,23 \cdot 10^{-6}$	0,90	7,60	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,79	6,64
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст	0,46	$4,61 \cdot 10^{-6}$	0,77	20,85	$4,51 \cdot 10^{-5}$	1	28,09
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст	0,41	$4,33 \cdot 10^{-6}$	0,76	24,76	$4,11 \cdot 10^{-5}$	1	19,20
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст	0,43	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,81	92,70	$1,31 \cdot 10^{-5}$	1	69,30
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст	0,56	$2,19 \cdot 10^{-7}$	0,93	794,75	$8,77 \cdot 10^{-7}$	1	1000
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-2}$ 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	$\gamma_{бл}$	$\gamma_{акт}$	$\gamma_{акт}^*$	Θ	Z^*
ИС	—	—	—	—	—
ТО без КИН	3,39	8,03	2,37	0,70	0,87
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст	4,29	12,61	2,94	0,76	0,92
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст	1,30	5,85	4,50	0,23	0,82
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст	1,82	1,49	0,82	0,45	0,33
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст	2,83	2,19	0,77	0,65	0,54
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст	7,76	9,26	1,19	0,87	0,89
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст	9,21	6,33	0,69	0,89	0,84
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст	34,45	22,84	0,66	0,97	0,96
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст	295,78	359,60	1,22	0,997	0,997
$\rho_{ОДА} = 3,5 \cdot 10^{-2}$ 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 Θ за счет формирования адсорбционных слоев. $p_{\text{ОДА}} > 3,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. обеспечивает блокировку, фактически, всей поверхности. При этом Θ 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 Θ , 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 Θ 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 Θ характеризует смесь ОДА 75%+БТА 25% (0,99).

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

Условия обработки	R_s , $k\Omega \cdot cm^2$	CPE_{sl} , Ss^n/sm^2	n_{sl}	R_{sl} , $k\Omega \cdot cm^2$	CPE_{dl} , Ss^n/sm^2	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega \cdot cm^2$
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	γ_{bl}	$\gamma_{акт}$	$\gamma_{акт}^*$	Θ	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 γ_{bl} и $\gamma_{акт}^*$ позволяет сделать вывод о чисто блокировочном механизме торможения коррозии меди всеми изученными в работе КИН. Отметим, что сравнение величин γ_{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% ($Z^*=0,94$)². 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 отсутствии 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 Θ . 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 Θ 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.

² 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 , $k\Omega \cdot cm^2$	CPE_{sl} , Ss^n/sm^2	n_{sl}	R_{sl} , $k\Omega \cdot cm^2$	CPE_{dl} , Ss^n/sm^2	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega \cdot cm^2$
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 $\tau_{выд} = 1$ ч	0,42	$3,51 \cdot 10^{-6}$	1	13,24	$2,19 \cdot 10^{-5}$	1	18,34
ЭГК $\tau_{выд} = 5$ ч	0,42	$1,68 \cdot 10^{-6}$	1	30,37	$1,15 \cdot 10^{-5}$	1	20,99
ЭГК $\tau_{выд} = 24$ ч	0,49	$1,10 \cdot 10^{-6}$	1	49,21	$6,88 \cdot 10^{-6}$	1	45,49
ЭГК $\tau_{выд} = 72$ 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	$\gamma_{бл}$	$\gamma_{акт}$	$\gamma_{акт}^*$	Θ	Z^*
ИС	—	—	—	—	—
ТО без КИН	1,14	1,13	0,99	0,12	0,11
ЭГК $\tau_{выд} = 1$ ч	13,4	27,0	2,00	0,92	0,963
ЭГК $\tau_{выд} = 5$ ч	30,7	30,8	1,00	0,97	0,967
ЭГК $\tau_{выд} = 24$ ч	49,7	67,5	1,36	0,98	0,985
ЭГК $\tau_{выд} = 72$ ч	49,5	56,6	1,14	0,99	0,982

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

Сопоставление величины $\gamma_{бл}$ и $\gamma_{акт}^*$ 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 ($\tau_{выд} = 1$ час) до 0,98 ($\tau_{выд} = 24$ 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 коррозия 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 Wiley & 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*

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.*

УДК 669.14+541.13

Изучение влияния лазерной обработки на коррозионно-электрохимические характеристики высоколегированных сталей 14X17H2, 12X18H10T и сплава ХН77ТЮР

Е.В. Коробейникова,^{1*} С.М. Решетников,^{1,2} М.Д. Кривилев,^{1,2}
А.А. Белослудцева,¹ А.С. Широбокова¹ и Е.А. Дурман¹

¹Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

²Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*E-mail: kathoran02@gmail.com

Аннотация

Проведено исследование коррозионно-электрохимических характеристик высоколегированных сталей 14X17H2, 12X18H10T и сплава ХН77ТЮР. Подобран оптимальный, с точки зрения коррозионной стойкости, режим лазерной обработки поверхности. Коррозионно-электрохимические свойства указанных сталей исследовали методом потенциодинамической поляризации в водном боратном буферном растворе (ББР) при pH = 7,4. С целью увеличения коррозионной стойкости исследованные стали подвергались лазерной обработке в атмосфере воздуха или аргона при мощности излучения 4,5 и 17,9 Вт. Показано, что лазерная обработка на воздухе с мощностью 4,5 Вт улучшает коррозионную стойкость стали 12X18H10T и сплава ХН77ТЮР по сравнению с исходными данными в растворе ББР. Для стали 14X17H2 оптимальной является обработка на воздухе с мощностью излучения 17,9 Вт.

Ключевые слова: высоколегированные стали, лазерная обработка, коррозионно-электрохимические свойства, потенциодинамический метод.

Поступила в редакцию 18.11.2024 г. После доработки 26.11.2024 г.; Принята к публикации 26.11.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-159-170](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-159-170)

Введение

Многие отрасли промышленности нуждаются в материалах с высокими коррозионными свойствами. Однако разработка и создание новых материалов с заданными химическими, физическими и электрохимическими свойствами занимает большое количество времени. В связи с чем, актуальной задачей является поиск

методов увеличения коррозионной стойкости уже имеющихся материалов. Среди таких методов чаще применяют легирование металла, нанесение защитных покрытий, рациональное конструирование [1].

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны высоколегированные стали 14X17H2, 12X18H10T и сплав ХН77ТЮР. Сталь 14X17H2 применяется при изготовлении оборудования и деталей энергетических установок, в частности, приводов системы управления, пружин, шестерен, валов, штанг, штоков и т.д. В связи с этим к таким деталям предъявляются повышенные требования по прочностным свойствам, а для деталей, которые работают в среде теплоносителя и эксплуатируются в условиях коррозии под напряжением, дополнительно необходимо обеспечить коррозионную стойкость [7]. Сталь 12X18H10T является коррозионностойкой и применяется в различных отраслях промышленности, включая производство пищевых продуктов, медицинские препараты, химическую промышленность. Коррозионная стойкость, проявляющаяся в значительном интервале температур, позволила использовать ее в энергетическом машиностроении. Этим объясняется необходимость повышения качества заготовок из этого материала, в частности, используемых в агрессивных средах [8]. Сплав ХН77ТЮР является жаропрочным конструкционным материалом и применяется для изготовления различных деталей, таких как лопатки, кольца, диски. Также сплав используется для оформления технических устройств, работающих с расплавленными солями [9].

Целью данной работы является сравнение базовых коррозионно-электрохимических характеристик сталей 14X17H2, 12X18H10T и сплава ХН77ТЮР до и после лазерной обработки. На основе полученных данных сделана попытка установления закономерности между режимами лазерной обработки и улучшением коррозионно-электрохимических свойств материалов.

Методика эксперимента

Материалы для исследования представляли собой пластины размером 10×10×2 мм, вырезанные электроискровой резкой из бруска в состоянии поставки. Химический состав исследованных материалов представлен в таблице 1. Далее проводилась механическая обработка образцов – шлифовка абразивом (P1000, размер зерна 14–20 мкм, ГОСТ Р 52381-2005) с последующей промывкой дистиллированной водой и обезжириванием этанолом.

Образцы подвергались короткоимпульсной лазерной обработке с помощью оптоволоконного импульсного иттербиевого лазера Laser Scan-44 с длиной волны излучения ~1 мкм. Время продувки камеры для всех образцов – 1 мин. Для обработки материалов в среде инертного газа присоединялась камера, позволяющая устранить влияние других газов. Лазерная обработка проводилась в режимах, представленных в таблице 2.

Таблица 1. Химический состав исследованных образцов.

Марка стали/сплава	Химический состав, масс. %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	S	P	Ti	Al
14X17H2	0,11– 0,17	≥0,80	≥0,80	16,00– 18,00	1,50– 2,50	основа	≥0,25	≥0,030	–	–
12X18H10T	≥0,12	≥0,80	≥2,00	17,00– 19,00	9,00– 11,00	основа	≥0,020	≥0,040	0,40– 0,80	–
ХН77ТЮР	≥0,07	≥0,60	≥0,40	19,00– 22,00	основа	≥1,00	≥0,007	≥0,015	2,40– 2,80	0,60– 1,00

Таблица 2. Режимы лазерной обработки.

Обозначение режима	Атмосфера	Мощность излучения, Вт
Режим 1	воздух	17,9
Режим 2	воздух	4,5
Режим 3	аргон	17,9
Режим 4	аргон	4,5

Поляризационные измерения образцов проводились путем снятия анодных потенциодинамических кривых на потенциостате EcoLab 2A-100 в боратном буферном растворе (ББР) с pH=7,4 при естественной аэрации. Использовалась стандартная электрохимическая ячейка ЯСЭ-2. Электродные потенциалы E (мВ) приведены относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения. Скорость сканирования потенциала составляла 1 мВ/с. Плотность тока I (мкА/см²) на рисунках и в тексте приведена в расчете на видимую (геометрическую) поверхность электрода. Перед электрохимическими исследованиями все неработающие поверхности образцов были изолированы лаком.

Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе FEI Inspect S50. Съемку осуществляли в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ и геометрических увеличениях 5000×, постоянная времени 7,68 мкс, рабочее расстояние 10 мм. Время накопления 200 с. Детектирование поверхности осуществляли в режиме вторичных электронов (ETD). Рентгеноспектральный микроанализ образцов проводили после обдува поверхности воздухом. Количественный анализ проводили точно по дефектам структуры образцов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве количественных характеристик пассивного состояния материалов в работе выбраны потенциал перепассивации и анодные токи растворения в области пассивного состояния образцов. Чем больше потенциал перепассивации и меньше анодные токи, тем более устойчив пассивный слой. На рисунке 1 (обозначения сталей указаны в левом верхнем углу рисунка) представлены анодные потенциодинамические кривые исследованных материалов до лазерной обработки. Можно отметить, что ход анодных кривых имеет разный вид для каждого образца. Для сплава ХН77ТЮР наблюдаются меньшие значения токов в области пассивации. Однако сплав быстрее других образцов достигает область перепассивации при значении потенциала 514,5 мВ. Для стали 12Х18Н10Т отчетливо наблюдается большая область пассивности, значение плотности тока в этой области не превышает 30 мкА/см². Область перепассивации образец этой стали достигает при потенциале 952,6 мВ. Сталь 14Х17Н2 в области пассивности ведет себя аналогично образцу 12Х18Н10Т, однако плотность тока превышает 60 мкА/см² и перепассивация достигается при потенциале 851,7 мВ. Таким образом, по устойчивости стали в области потенциалов перепассивации лучшие результаты показывает сталь 12Х18Н10Т.

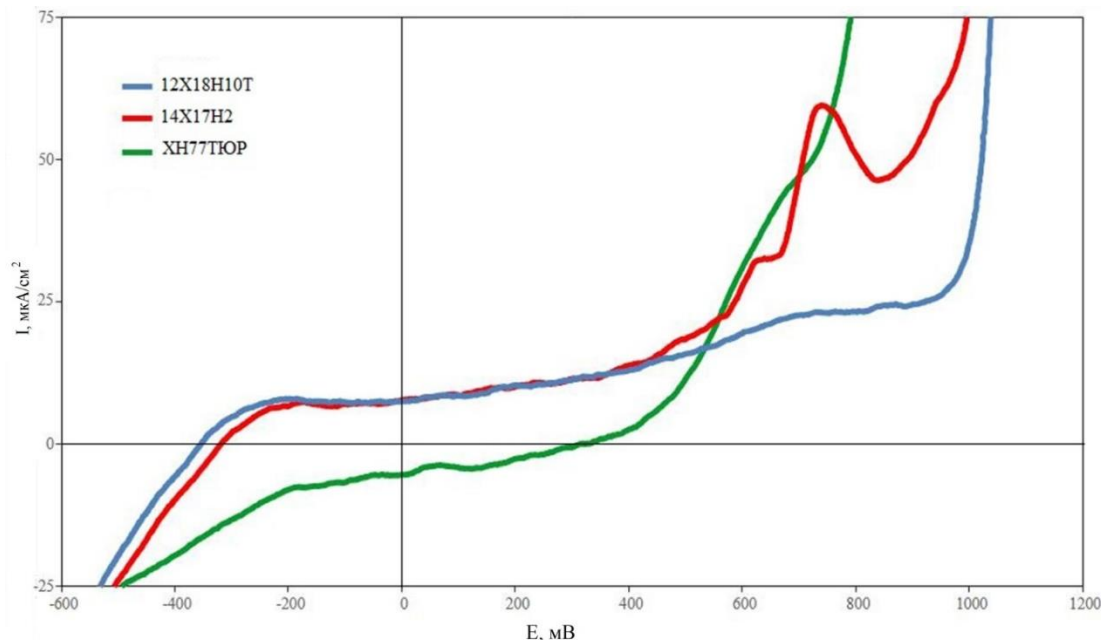


Рисунок 1. Потенциодинамические кривые исследованных материалов в ББР.

Лазерная обработка в режимах 1, 2 и 4 заметно улучшают ход анодных кривых для стали 14Х17Н2 в сравнении с образцом без обработки (рисунок 2). Ход кривых при данных режимах аналогичен. Можно отметить наличие двух потенциалов перепассивации, что часто фиксируется для хромоникелевых сталей. Основную роль

в образовании поверхностного защитного слоя играют никель и хром. Лазерная обработка в данном случае способствует образованию шпинельных фаз (смешанных плотноупакованных оксидов). Самые низкие токи анодной поляризации характерны для обработки в режиме 1, перепассивация при такой обработке стали наблюдается при значении потенциала 860,1 мВ. Исходя из этого с точки зрения коррозионной стойкости лучшие результаты для стали 14X17H2 достигаются после лазерной обработки в режиме 1.

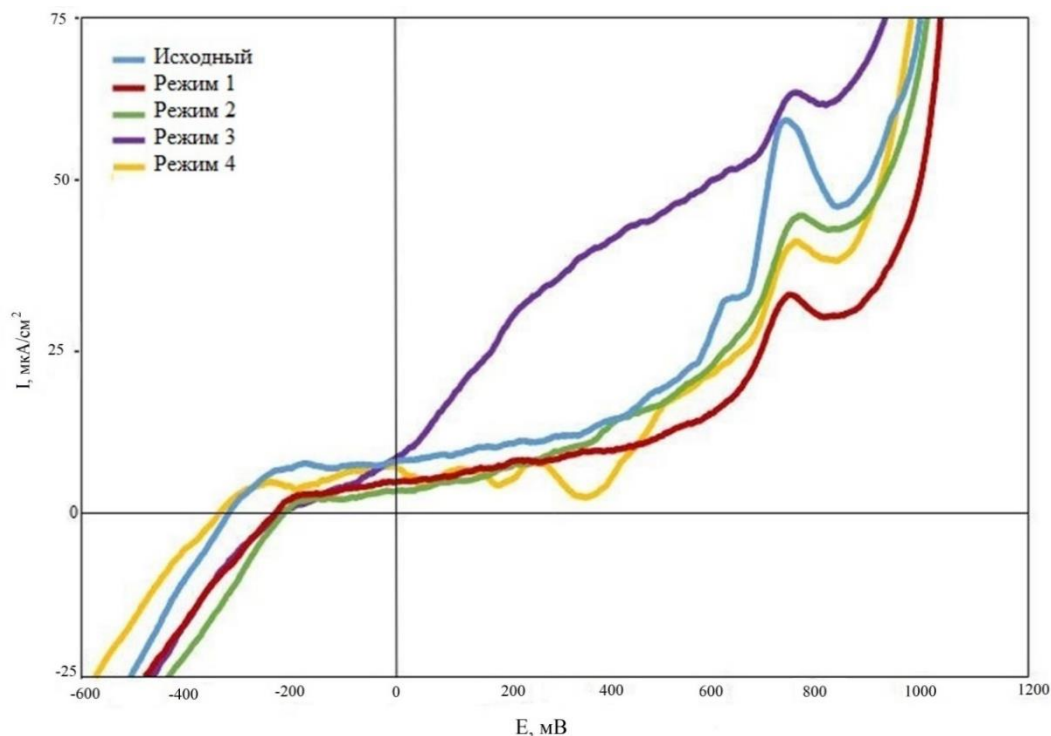


Рисунок 2. Потенциодинамические кривые стали 14X17H2 в ББР при различных режимах лазерной обработки.

Для стали 12X18H10T отчетливо прослеживается положительное влияние лазерной обработки в режиме 2 (Рисунок 3). Для режима 2 характерны наиболее низкие токи анодной поляризации и достаточная протяженность области пассивности. Ход анодных кривых во многом аналогичен и потенциал перепассивации для всех образцов составляет примерно 960 мВ. Отметим, что режимы обработки 1, 3 и 4 не уменьшают плотность токов в области пассивности.

На рисунке 4 представлены результаты электрохимических исследований сплава ХН77ТЮР. Отметим, что лазерная обработка в режиме 2 оказывает положительное влияние на сплав ХН77ТЮР (Рисунок 4). Для образца, обработанного в данном режиме, характерны более низкие токи анодной поляризации и более поздний переход в состояние перепассивации по сравнению с исходным образцом. После обработки в режимах 1, 3 и 4 наблюдается увеличение анодных токов в области пассивности и более быстрое достижение потенциала перепассивации.

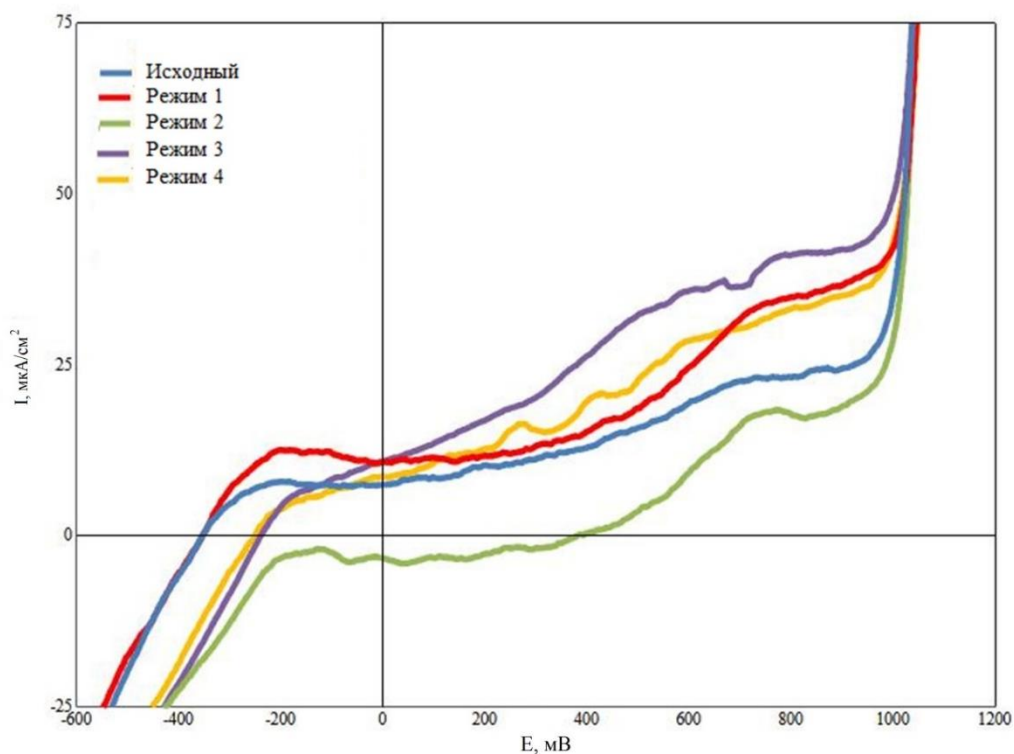


Рисунок 3. Потенциодинамические кривые стали 12Х18Н10Т в ББР при различных режимах лазерной обработки.

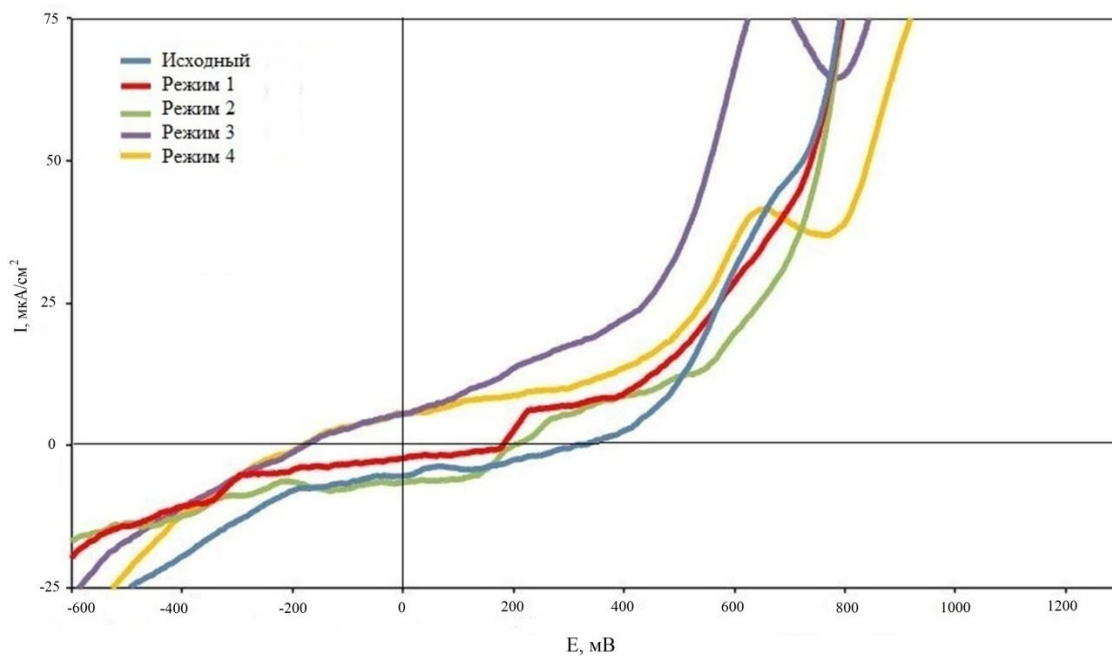


Рисунок 4. Потенциодинамические кривые сплава ХН77ТЮР в ББР при различных режимах лазерной обработки.

В таблице 3 представлены сводные результаты электрохимических испытаний для всех образцов сталей до и после лазерной обработки. Для характеристики анодных токов выбран потенциал 0 мВ, при котором все образцы находятся в пассивном состоянии, а также 400 мВ и 700 мВ, находящиеся вблизи потенциалов перепассивации, где токи заметно выше. Данные таблицы 3 в целом подтверждают выводы, приведенные выше.

Таблица 3. Анодные токи растворения образцов при двух фиксированных потенциалах в среде ББР.

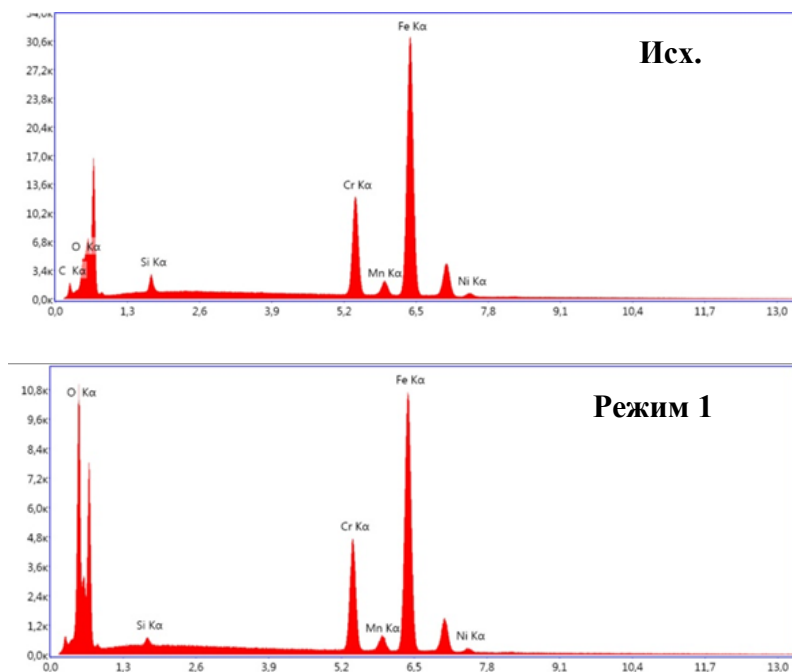
Режим обработки	I_1 , мкА/см ² при $E = 0$ мВ			I_2 , мкА/см ² при $E = +700$ мВ, при $E = +400$ мВ (для ХН77ТЮР)			$E_{пп}$, мВ		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
исх.	11,7	5,5	–3,4	58,3	25,4	2,7	851,7	952,6	514,5
Режим 1	5,8	12,0	0,3	31,0	33,3	8,9	860,5	977,9	410,9
Режим 2	5,0	–8,2	–5,8	40,6	16,4	12,4	871,4	970,9	522,5
Режим 3	7,8	11,6	6,1	64,1	37,3	25,4	161,4	961,5	805,6
Режим 4	4,5	7,5	3,5	39,7	35,7	13,1	845,7	967,0	792,3

Примечание: исходным обозначен образец без лазерной обработки.
Обозначения образцов: 1 – 14X17H2, 2 – 12X18H10T, 3 – ХН77ТЮР.

Влияние лазерной обработки на поверхностный слой исследованных материалов было изучено на электронном микроскопе с помощью приставки EDAX. Данное исследование дает информацию о составе поверхности по элементам. Как видно из рисунка 5, для стали 14X17H2 лазерная обработка в режиме 1 уменьшает на 0,87 вес. % количество кремния в поверхностном слое, количество никеля на 0,29 вес. % и железа на 9,7 вес. % по сравнению с исходным образцом. Это связано с тем, что в ходе лазерной обработки происходит перераспределение элементов, и возможно элементы, концентрация которых согласно данным анализа уменьшается, фактически распределяются в более глубокие слои. Увеличении концентрации кислорода свидетельствует о синтезе защитных оксидных пассивационных слоев, которые обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с исходной поверхностью.

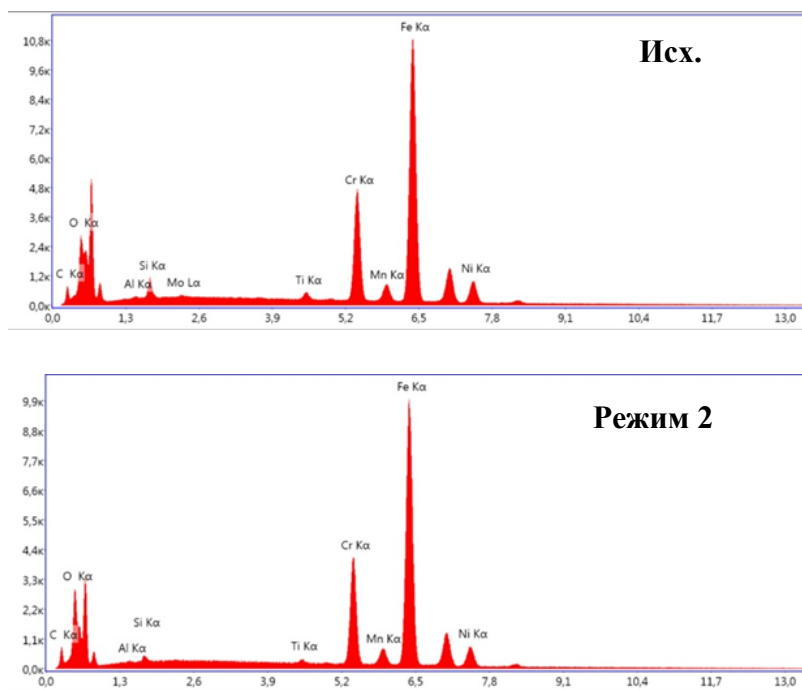
На рисунке 6 представлены результаты EDAX исследования для стали 12X18H10T в исходном состоянии без обработки и после лазерной обработки в режиме 2. Можно отметить, что после обработки в режиме 2 наблюдается уменьшение содержания кремния (на 0,86 вес. %), марганца (на 0,53 вес. %), никеля (на 0,47 вес. %) и титана (на 0,41 вес. %) в поверхностном слое. С другой стороны,

происходит увеличение содержания углерода (на 0,3 вес. %), железа (на 1,79 вес. %) и кислорода (на 0,79 вес. %) по сравнению с исходным образцом.



Химический элемент	Массовая доля, вес. %	
	исх.	режим 1
C	0,13	0,13
Si	1,40	0,53
Cr	16,91	16,99
Mn	0,45	0,45
Fe	79,48	69,78
Ni	1,62	1,33
O	—	10,92

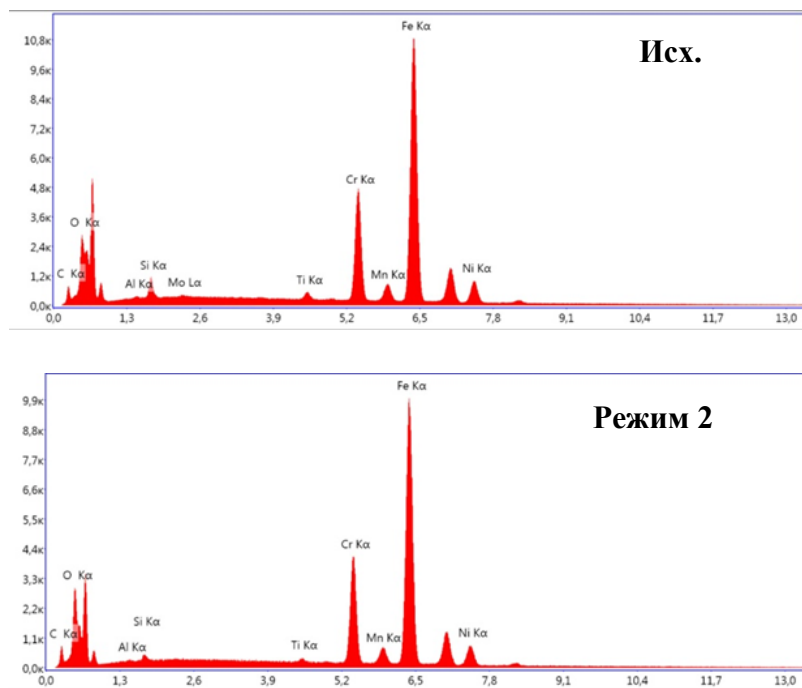
Рисунок 5. Результаты энергодисперсионного анализа стали 14X17H2.



Химический элемент	Массовая доля, вес. %	
	исх.	режим 2
C	0,37	0,67
Si	1,34	0,48
Cr	16,63	16,19
Mn	1,23	0,70
Fe	68,43	70,22
Ni	8,37	7,90
O	2,51	3,30
Al	0,10	0,14
Ti	0,81	0,40

Рисунок 6. Результаты энергодисперсионного анализа стали 12X18H10T.

Для сплава ХН77ТЮР в ходе энергодисперсионного анализа отмечается значительное изменение содержания кислорода, его количество возрастает на 3,81 вес. %. Увеличивается также содержание марганца (на 0,26 вес. %), алюминия (на 1,04 вес. %) и титана (на 0,69 вес. %). Наравне с этим наблюдается уменьшение количества углерода (на 0,22 вес. %), кремния (на 0,54 вес. %) и значительное изменение содержания никеля (на 5,1 вес. %) в поверхностном слое по сравнению с исходным образцом.



Химический элемент	Массовая доля, вес. %	
	исх.	режим 2
C	0,22	–
Si	0,79	0,25
Cr	19,33	19,48
Mn	0,40	0,66
Fe	0,56	0,46
Ni	74,31	69,21
O	1,15	4,96
Al	0,88	1,92
Ti	2,37	3,06

Рисунок 7. Результаты энергодисперсионного анализа сплава ХН77ТЮР.

Выводы

Потенциодинамическим методом снятия анодных поляризационных кривых были получены экспериментальные данные о коррозионно-электрохимическом поведении высоколегированных сталей 14Х17Н2, 12Х18Н10Т и сплава ХН77ТЮР в боратном буферном растворе с $\text{pH} = 7,4$. Для всех исследованных образцов найден оптимальный режим лазерной обработки, который увеличивает их электрохимическую коррозионную стойкость в используемом растворе.

По результатам энергодисперсионного анализа показано, что содержание некоторых основных элементов матрицы исходных образцов заметно изменяется после лазерной обработки в оптимально подобранных режимах. Это связано с тем, что под действием лазерного пучка происходит перераспределение элементов матрицы, и некоторые элементы уходят в более глубокие слои материала. Повышенное содержание кислорода, которое отмечается в образцах после лазерной обработки, способствует формированию стойкой пассивационной пленки на поверхности

материалов, которая заметно повышает защитные свойства поверхности в исследованной коррозионной среде.

Лазерная обработка в атмосфере воздуха с мощностью излучения 4,5 Вт улучшает коррозионную стойкость для стали 12X18H10T и сплава ХН77ТЮР по сравнению с исходными потенциодинамическими данными. Для стали 14X17H2 оптимальной является обработка в атмосфере воздуха с мощностью излучения 17,9 Вт.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры теоретической и экспериментальной физики УдГУ А.С. Алапыкину за содействие в организации и проведении экспериментов.

Список литературы

1. В.В. Овчинников, Ю.М. Боровин, С.В. Якутина, Е.В. Лукьяненко, Д.А. Козлов и О.А. Парфеновская, Повышение коррозионной стойкости конструкционной стали 30ХГСН2А путем имплантации ионов меди и свинца, *Машиностроение и инженерное образование*, 2013, № 3, 35–41.
2. В.И. Колотыркин, Л.А. Янов и В.М. Княжева, Высокоэнергетические способы обработки поверхности для защиты металлов от коррозии, *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*, 1986, **12**, 185–258.
3. В.И. Шастин, Лазерная обработка сопрягаемых пар трения, *Современные технологии. Системный анализ. Моделирование*, 2009, № 4, 202–208.
4. С.М. Решетников, Е.В. Харанжевский и Э.Е. Садиоков, *Повышение коррозионной стойкости металлических материалов при лазерной обработке*, Ижевск, Удмуртский государственный университет, 2016, 116 с.
5. С.М. Решетников, Е.В. Харанжевский, М.Д. Кривилев, Э.Е. Садиоков и Н.С. Матвеева, Коррозионно-электрохимическое поведение стали 40Х, подвергнутой лазерной обработке, *Химическая физика и мезоскопия*, 2011, **13**, № 2, 255–261.
6. Н.А. Смирнова и А.И. Мисюров, Особенности образования структуры при лазерной обработке, *Вестник МГТУ*, 2012, № 6, 115–129.
7. Н.М. Сидоркина, Об исследовании режимов термообработки стали 14X17H2, обеспечивающих стойкость против межкристаллитной коррозии в различных диапазонах твердости, *Актуальные вопросы технических наук*, 2008, № 2, 191–203.
8. С.В. Рябошук и П.В. Ковалев, Анализ причин образования дефектов заготовок из стали 12X18H10T и разработка рекомендаций по их устранению, *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*, 2023, 25, № 1, 6–15. doi: [10.17212/1994-6309-2023-25.1-6-15](https://doi.org/10.17212/1994-6309-2023-25.1-6-15)

-
9. О.И. Ключникова и Е.В. Никитина, Изучение фазового состава продуктов коррозии нихрома ХН77ТЮР в расплаве карбонатов щелочных металлов методом рентгеноэлектронной спектроскопии, *Химическая физика и мезоскопия*, 2002, **4**, № 1, 108–114.

Study of the influence of laser processing on the corrosion-electrochemical characteristics of high-alloy steels 14Cr17Ni2, 12Cr18Ni10Ti and alloy CrNi77TiAlB

E.V. Korobeynikova,^{1*} S.M. Reshetnikov,^{1,2} M.D. Krivilyov,^{1,2}
A.A. Belosludtseva,¹ A.S. Shirobokova¹ and E.A. Durman¹

¹Udmurt State University, Universitetskaya str., 1, 426034 Izhevsk, Russian Federation

²Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
T. Baramzina str., 34, 426067 Izhevsk, Russian Federation

*E-mail: kathoran02@gmail.com

Abstract

A study of the corrosion-electrochemical characteristics of high-alloy steels 14Cr17Ni2, 12Cr18Ni10Ti and the CrNi77TiAlB alloy was carried out. The optimal laser processing mode was selected from the point of view of corrosion resistance. The corrosion-electrochemical properties of these steels were studied by the method of potentiodynamic polarization in an aqueous borate buffer solution at pH=7.4. In order to increase corrosion resistance, the studied steels were subjected to laser processing in air and argon atmospheres at the radiation powers of 4.5 and 17.9 W. It has been shown that laser processing in air with the power of 4.5 W improves the corrosion resistance of 12Cr18Ni10Ti steel and CrNi77TiAlB alloy compared to the initial data. For steel 14Cr17Ni2, processing in air with the radiation power of 17.9 W is optimal.

Keywords: high-alloy steels, laser processing, corrosion-electrochemical properties, potentiodynamic method.

Головин Владимир Анатольевич



25.06.1950–06.11.2024

Коллектив исследователей коррозии и защиты металлов ИФХЭ РАН и редакционная коллегия нашего журнала понесли тяжелую потерю: скоропостижно скончался замечательный человек и талантливый ученый, заведующий лабораторией, доктор технических наук, лауреат Премии Правительства России в области науки и техники Головин Владимир Анатольевич.

Закончив школьное образование с серебряной медалью, Владимир Анатольевич поступил Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева по специальности «Химия и технология высокомолекулярных соединений» и окончил его с красным дипломом. Там же он защитил диссертацию кандидата химических

наук, посвящённую исследованию кинетики фазового расслоения в системах полимер–кристаллизующийся пластификатор.

В 1980 году В.А. Головин поступил на работу во Всероссийский институт коррозии Министерства химической промышленности СССР, где он принял активное участие в разработке и организации производства мастичных составов для защиты емкостного крупногабаритного оборудования в атомной промышленности, атомной и тепловой энергетике, химической промышленности и промышленности минеральных удобрений. Основанием для расширенного применения противокоррозионных компаундов послужили глубокие исследования диффузии кислот в полимерные материалы на основе эпоксидных смол, модифицированных нитрильным каучуком. Под руководством Владимира Анатольевича вошли в практику лаборатории метод люминесцентных индикаторов, флуоресцентный сканирующий микроспектроскоп и интерференционный микрометод для регистрации фронтов диффузии кислот в полимеры. Исследование нестационарной диффузии растворов кислот в гидрофобных полимерах и сшитых реактопластах, а также создание уникальной операционной системы и компьютерной программы для математического моделирования многослойных градиентных покрытий, привели к применению в промышленности целого ряда разработок. Среди них эпоксидные, эпоксидно-фенольные, эпоксидно-фурановые компаунды и системы селективных покрытий МЕТАКОР, ВИКОР и СУПЕРХИМ для защиты от коррозии в химической промышленности для жестких условий эксплуатации.

Комплекс научных исследований и прикладные аспекты применения антикоррозионных покрытий вылились в 1996 г. в защиту Владимиром Анатольевичем диссертации на соискание степени доктора технических наук «Процессы массопереноса высокоагрессивных сред в реактопластах и разработка многослойных полимерных противокоррозионных покрытий». Результаты диссертации послужили научной основой разработки линейки высокотеплопроводных материалов РОКОР и высокоэлектропроводных компаундов СЕЛЕКТОН, не имеющих мировых аналогов технологии их нанесения и создание уникального технологического оборудования для защиты внутренней поверхности теплообменных трубок конденсаторов пара турбин атомных электростанций. Разработанная под руководством В.А. Головина технология РОКОР-ТТ «Способ защиты от коррозии и отложений накипи и восстановления трубок теплообменного оборудования и устройства для осуществления этого способа» была запатентована в 2001 году.

Расширяя свои научные горизонты и отвечая на вызовы коррозионной науки нового столетия, Владимир Анатольевич в 2003 году получил приглашение дирекции Института физической химии РАН и возглавил лабораторию защиты от коррозии металлов и сплавов в сильноагрессивных средах. Расширение спектра и глубокая модернизация аналитических методов исследования полимерных покрытий, таких как

инфранизкочастотный импеданс и электрохимическое моделирование с элементами искусственного интеллекта, компьютеризированные физико-механические и адгезионные испытания, локальные рентгеноспектральные и рентгеноструктурные микронзонды, позволили Владимиру Анатольевичу создать пул покрытий, удостоенных Премии Правительства России в области науки и техники: «Новое поколение композиционных полимерных противокоррозионных покрытий для защиты в промышленности» в 2010 году. В последние годы уникальный инженерный талант Владимира Анатольевича и его неординарное конструкторское мышление позволили реализовать авторские установки измерения теплоэффективности покрытий и антиобрастающих свойств их поверхности.

Уважение коллег и подлинный научный авторитет позволяли Владимиру Анатольевичу продуктивно участвовать в Ученом и Диссертационном Советах Института, активно работать в редакциях авторитетных журналов, завоёвывать внимание коллег на множестве Российских и Международных конференций, Школ и Семинаров коррозионистов, быть идейным мотором Всероссийской Ассоциации Коррозионистов, получать Гран-при и Золотые Медали коррозионных, лакокрашочных и химических Международных выставок.

Авторские свидетельства СССР, патенты современной России, действующие патенты ЕЭС, США, Японии, Австралии отражают большой опыт внедрения покрытий, разработанных коллективом под руководством Владимира Анатольевича.

Научная эрудиция Владимира Анатольевича, его забота об учениках, привлекали в коллектив лаборатории его дипломников, аспирантов, кандидатов наук, защитившихся под его руководством, и реализовывались в публикации сотен научных статей. Нам, друзьям и ученикам, много лет проработавшим с Владимиром Анатольевичем, хорошо известны его доброжелательность и корректность, остроумие и оптимизм, мы называли его Шеф, и наш Шеф всегда входил в лабораторию с улыбкой.

Мы глубоко скорбим о его неожиданном уходе, соболезнуем его прекрасной семье, Владимир Анатольевич навсегда останется с нами, как замечательный человек и талантливый ученый. Прощай наш коллега, друг и учитель.

Коллектив лаборатории защиты от коррозии металлов и сплавов в сильноагрессивных средах, дирекция и коллеги-коррозионисты ИФХЭ РАН, редколлегия журнала «Коррозия: защита материалы и методы исследований».