

УДК 620.193:621.892

Антикоррозионная эффективность супергидрофобных покрытий на металлах. Обзор.

Л.Е. Цыганкова^{1*} и М.В. Вигдорович^{2,3}

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт по использованию техники и
нефтепродуктов, пер. Ново-Рубежный, 28, Тамбов, 392022 Россия

³Angara GmbH, In der Steele 2, D-40599, Düsseldorf, 40470 Germany

*E-mail: vits21@mail.ru

Аннотация

В последние два десятилетия создание гидрофобных и супергидрофобных покрытий на металлах и практическое применение этих покрытий для самоочистки, защиты от обледенения, разделения масляно-водяной смеси и особенно для защиты от коррозии интенсивно обсуждались в исследовательском сообществе. В этом обзоре рассматриваются металлы и их соответствующая защита от коррозии в различных условиях (в воде, в хлоридных растворах, в атмосфере с агрессивными компонентами) с помощью супергидрофобных материалов и методов их изготовления. Рассматриваются как технологически более совершенные методы, основанные на лазерном текстурировании поверхности металла или плазменном травлении для создания многомодальной шероховатости с последующим нанесением слоя вещества с низкой поверхностной энергией, в первую очередь, фтороксисиланов, так и более простые, обычно экологически чистые и менее затратные подходы, основанные на химическом травлении поверхности металла, химическом или электрохимическом осаждении металлов одинаковой или разной природы с последующей обработкой гидрофобизирующими агентами, такими, как миристиновая или стеариновая кислоты. Исследования антикоррозионных свойств покрытий проводились преимущественно методами электрохимической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии, а в редких случаях – прямыми коррозионными испытаниями. В настоящем обзоре основное внимание уделено защите железа, сталей, меди, цинка, алюминия и магния.

Ключевые слова: супергидрофобизация, металлы, защита от коррозии, многомодальная шероховатость, смачивание, потенциодинамическая поляризация, спектроскопия электрохимического импеданса.

Поступила в редакцию 09.01.2025 г. После доработки 13.01.2025 г.; Принята к публикации 15.01.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-3-1-1-60](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-3-1-1-60)

Введение

Последние два десятилетия проводятся широкие систематические использования супергидрофобизации металлических поверхностей с целью повышения их коррозионной стойкости, антиобледенительной способности и противостояния загрязнению.

Рассматривается действие покрытий, повышающих краевой контактный угол θ смачивания водой до $115\text{--}120^\circ$ и снижающих угол скатывания до $\sim 10^\circ$. При этом под последним углом понимается минимальный угол, при котором капли воды скатываются с твердой поверхности.

В массе подобных публикаций [1–24], представляющих лишь малую долю их реального числа, наибольшее внимание уделяется нанесению защитных пленок супергидрофобизаторов, позволяющих увеличить контактный угол до $165\text{--}171^\circ$ [1].

Антикоррозионная проблема

Один из основных механизмов защитного действия таких покрытий в условиях электрохимической коррозии связан с предотвращением поступления к поверхности металла молекул воды, необходимых для протекания парциальных электродных реакций. Протекание коррозионных процессов и скорость атмосферной и других видов коррозии металлических конструкционных материалов в значительной мере определяются стимулированием молекулами воды парциальных электродных реакций. При этом катодная ассимиляция электронов или процесс ионизации (окисления) металла также могут быть лимитирующими. Нельзя исключить и случай коррозии, когда суммарные скорости катодного и анодного процессов соизмеримы, а кинетика того и другого, естественно, подчиняется закономерностям электрохимической кинетики. Показателем выполнения последнего является зависимость энергии активации электродных реакций и кинетики процесса от потенциала электрода.

Процесс стимулирования коррозии молекулами воды обусловлен, прежде всего, их непосредственным участием в одной или нескольких стадиях парциальных электродных реакций. Коррозия с кислородной деполяризацией в нейтральных средах, когда можно пренебречь содержанием ионов водорода, или имеет место заторможенность их катодного восстановления за счёт высокого перенапряжения процесса, описывается суммарным уравнением:



В кислых средах схема (1) трансформируется в (2):



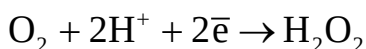
При достаточно высоких катодных потенциалах, например, в условиях катодной защиты, становится возможен разряд воды, тогда параллельно с (2) протекает процесс (3):



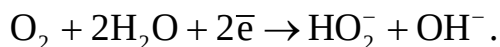
а окисление металла за счёт реакции (3), по существу, можно назвать коррозией с водной деполяризацией.

Конечно, (1)–(3) представляют собой интегральные уравнения материального и электронного балансов многостадийных процессов, одна из стадий которых определяет скорость процесса, в целом, либо все последовательные реакции могут протекать с соизмеримыми скоростями.

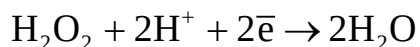
Например, отдельные стадии реакции (2) имеют следующий вид [25]:



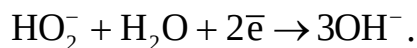
или



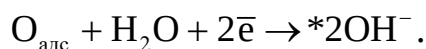
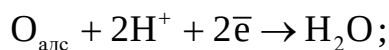
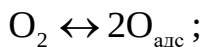
Далее электрохимическое восстановление водорода протекает по уравнениям [25]:



или



Реакция (2) может протекать и по другому механизму [25]:



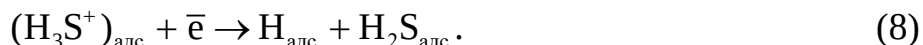
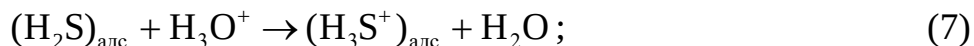
В кислых или подкисленных средах возможно протекание коррозии с водородной деполяризацией, когда электроны ассимилируются в результате восстановления доноров протонов, например:



или



Кроме того, возможен следующий трёхстадийный процесс [26]:



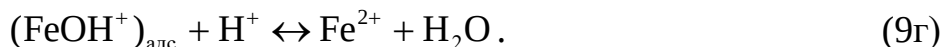
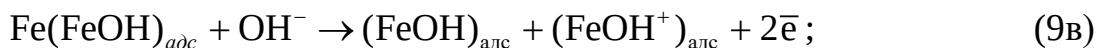
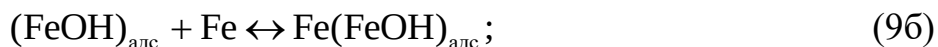
Далее протекает реакция рекомбинации $\text{H}_{\text{адс}}$.

Кинетические закономерности реакции (4) подробно рассматриваются в многочисленных исследованиях [27–32]. В реакциях (4)–(8) вода не является непосредственным реагентом, но, во-первых, она выступает в качестве продукта взаимодействия (реакции (4) и (7)), а, во-вторых, что постоянно имеет место, вода входит в состав гидратных оболочек участников катодных процессов или их отдельных стадий (реакции (4), (7) и (8)).

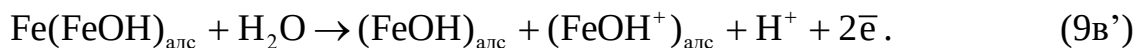
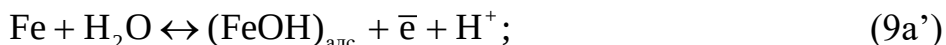
Отсутствие гидратных оболочек (в отсутствие воды) привело бы к существенному изменению (повышению) энергии активации указанных процессов.

Анодные процессы также часто протекают с участием воды как их непосредственным реагентом. В частности, для железа в кислых или слабокислых средах приняты три механизма: Хойслера [33–35], Бокриса [36, 37] и Колотыркина-Флорианович [38].

Так, в 1-й и 3-й стадиях механизма Хойслера:

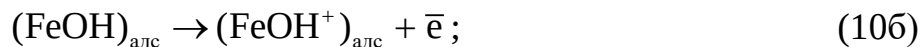


формально участвуют ионы OH^- . Но в средах, где C_{OH^-} находится в пределах 10^{-13} – 10^{-10} моль/л, их концентрацией можно пренебречь, а реально уравнения 1-й и 3-й стадий имеют вид:

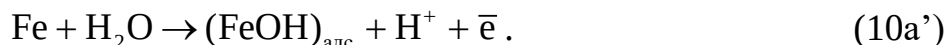


Механизм Бокриса записывают в виде следующего стадийного процесса:

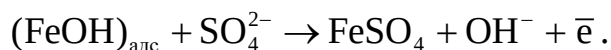
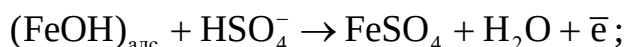
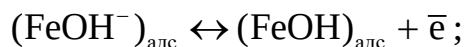
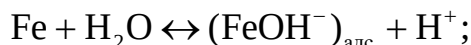




Реально же, из тех же соображений первая стадия механизма Бокриса имеет вид:



В своём механизме Колотыркин и Флорианович, с учётом сказанного выше, первую стадию сразу записали с участием воды:



Таким образом, в кислых хлоридных (механизм Хойслера) и сульфатных (механизмы Бокриса и Колотыркина-Флорианович) средах для ионизации железа и углеродистой стали необходимо наличие молекул воды.

Следовательно, смысл подобного способа защиты в следующем: «нет участника процесса коррозии – нет и самого коррозионного разрушения». Хотя эти механизмы не связывались их авторами с проблемой супергидрофобности, они являются неотъемлемой частью процессов электрохимической коррозии на супергидрофобных (СГФ) поверхностях.

Проблема обледенения

Другое практически важное свойство супергидрофобных поверхностей – препятствие аккумулярованию мокрого снега, льда и инея, резкое снижение адгезии льда и препятствие обледенению рабочих поверхностей [4–8]. Супергидрофобные поверхности с высоким контактным углом характеризуются низким контактно-угловым гистерезисом. В [9] показано наличие количественной связи величины θ с адгезией льда. Супергидрофобность предотвращает или уменьшает адгезию льда по следующим причинам [10]:

1. За счет изоляционного эффекта наноструктурированной шероховатой поверхности, затрудняющей теплоперенос. Микроструктура на супергидрофобной поверхности (СГФП) действует как изолирующий слой на межфазной границе.

2. На СГФП существенно снижена область контакта между поверхностью и каплей воды. Это вызывает рост энергии активации нуклеации и роста кристаллов льда.

3. Капли воды на СГФП характеризуются повышенной подвижностью, легче объединяются при тряске и ударе, либо отскакивают от поверхности. Это существенно снижает время контакта капли с поверхностью, вызывая явление рикошета и способствуя сливу воды. В таких условиях обледенение затрудняется, либо вообще не наблюдается [11–13]. Это важно для функционирования радаров [14], для повышения эффективности работы изоляторов [15–17]. Авторы [18–21], отмечают целесообразность использования покрытий, затрудняющих обледенение, для чего рекомендуют применять самоорганизующиеся монослои покрытий с $-\text{CH}_3$ - и $-\text{CF}_3$ - группами, ориентированными к поверхности льда, как одно из условий гидрофобизации гидрофильных поверхностей [39–40].

Кроме того, обратимо меняющаяся смачиваемость с $\theta > 150^\circ$ до $\theta < 5^\circ$ и обратно нужна для эффективной самоочистки поверхностей [41–43], при контролируемой доставке лекарств [44]. Эти процессы сравнительно легко поддаются управлению, так как УФ-облучение способствует гидрофилизации, а темновая обработка – гидрофобизации [45] поверхности.

В простейшем случае на идеально гладкой поверхности величина контактного угла θ определяется уравнением Юнга:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{т/в}} - \sigma_{\text{т/ж}}) / \sigma_{\text{ж/в}}, \quad (11)$$

где в, ж и т – соответственно воздух, жидкая и твердая фазы; σ_i – поверхностное натяжение на границе соответствующих фаз. Уравнение (11) является результатом вариационной процедуры относительно свободной энергии капли [46], рассматриваемой как функционал Φ локальной высоты поверхности капли $h(x, y)$, как это следует из простых геометрических построений:

$$\Phi[h(r)] = \iint_S \left\{ \sigma_{\text{л/в}} \sqrt{1 + [\nabla h(r)]^2} - (\sigma_{\text{с/в}} - \sigma_{\text{с/л}}) + U[h(r)] \right\} d^2r$$

где S – площадь поверхности под каплей, U – внешний потенциал, к которому равновесный краевой угол не имеет отношения. Увеличение краевого угла указывает на уменьшение поверхностной энергии.

Легко видеть, что с учетом возможного изменения $\sigma_{\text{т/в}}$ величина θ может изменяться в широких пределах: от полного смачивания ($\theta = 0$) до супергидрофобного состояния поверхности. Величина $\theta < 90^\circ$ наблюдается при $\sigma_{\text{т/в}} > \sigma_{\text{ж/т}}$ или $(\sigma_{\text{т/в}} - \sigma_{\text{ж/т}}) > 0$. Если же для воды $\theta > 90^\circ$ ($\cos \theta < 0$), а твердое тело хорошо смачивается углеводородом, то поверхность гидро- либо супергидрофобна или олеофильна. Подобные примеры приведены в таблице 1.

Вместе с тем, смачивание идеально гладких поверхностей наблюдается крайне редко. Влияние химической гетерогенности, согласно [1], можно учесть посредством уравнения Касси:

$$\cos \theta = \sum_i f_i \cos \theta_{i,0}, \quad (12)$$

где f_i – доля гладких поверхностей i -го типа, характеризующихся контактным углом $\theta_{i,0}$.

Таблица 1. Величины контактных углов ($^\circ$) на различных поверхностях.

Природа жидкой фазы	Природа твердой фазы						
	Сталь Ст3	Медь	ПМФС* с числом CF ₂ – групп [47]				ПФЭ** [48]
			3	5	7	9	
Вода	77.0	82.0	105	102.4	106.7	109.3	122
0.5 М NaCl (в воде)	77.0	81.0	–	–	–	–	–
н-С ₇ H ₁₆	0	0	–	–	–	–	–
н-С ₁₀ H ₂₀	0	0	–	–	–	–	–

*Поли (метилпропенксифторалкилсилоксан), **Перфторэйкозан.

На подложках с глубокими порами возможны два типа режимов равновесия капли жидкости (Рисунок 1): гомогенный и гетерогенный типы смачивания. В первом случае поры подложки полностью заполнены жидкой фазой (Рисунок 1а), во втором – не заполнены вообще (Рисунок 1б).

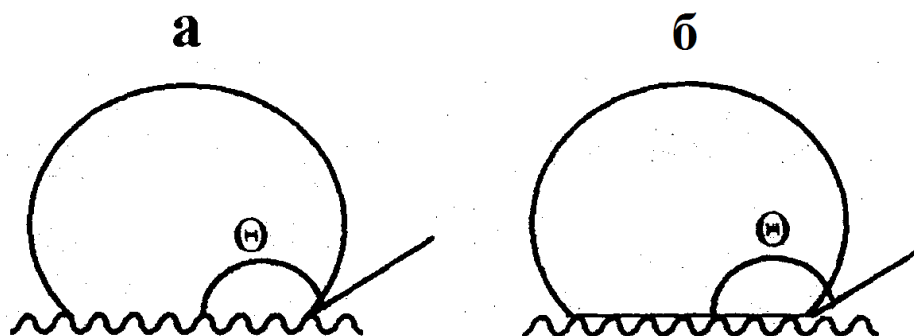


Рисунок 1. Капля на подложке. а – гомогенный режим смачивания на шероховатой подложке, б – гетерогенный режим смачивания на шероховатой подложке.

Между ними может находиться множество промежуточных вариантов, когда на одних участках поверхности реализуется случай, представленный на рисунке 1а, на других – на рисунке 1б. Такая возможность подтверждается данными [49], когда деаэрация супергидрофобного покрытия способствует переходу от гомогенного режима к гетерогенному. Таким образом, один из этих режимов смачивания может иметь место на одной части поверхности, а другой режим на другой части. Фактически, одна из возможностей связана с рисунком 1б, где жидкость могла бы проникнуть в пору, но не достигла бы ее дна. Некоторая соседняя пора могла бы оказаться заполненной до дна, если бы она была менее глубокой, чем первая пора.

Данные о влиянии природы и структуры подложки на контактный угол обобщены в [1]. Значения краевых углов на гладких поверхностях составляют $100\text{--}120^\circ$. Здесь же отметим лишь некоторые особенности подобного влияния, наблюдавшиеся в последнее время.

Ключевыми факторами, влияющими на уровень смачивания, являются:

- уровень шероховатости (Ш) поверхности, причем высокая Ш – один из главных факторов увеличения контактного угла и снижения угла скатывания;

- другим ключевым фактором является морфология поверхности, так как воздух в составе поверхностной структуры играет важную роль в достижении необходимых величин углов контактного и скатывания.

- Важным фактором получения супергидрофобных покрытий является нанесение на текстурированные поверхности гидрофобных агентов с низкой поверхностной энергией. В качестве таковых используются карбоновые кислоты с длинным углеводородным радикалом, фторуглероды, фтороксисиланы и др.

Для изготовления шероховатых поверхностей обычно используют ряд методов, таких как метод шаблона [22], лазерное травление [24], химическое [39] и электрохимическое [40] осаждение, добавление наночастиц [50] и т. д. Обзор таких методов и применений СГФ покрытий см. в [23, 51, 52].

Гидрофобизация железа и сталей

Широко используется методика гидрофобизации поверхности металла путем нанесения покрытий, в составе которых присутствуют компоненты, обуславливающие возникновение шероховатости, способствующей захвату пузырьков воздуха, препятствующих контакту агрессивного раствора с металлической подложкой [53–56]. В [53] исследована защитная эффективность трехслойного супергидрофобного композитного покрытия на углеродистой стали в 3% растворе NaCl. Покрытие получено нанесением на субстрат слоя полиэфиракрилата (ПЭА), затем слоя частиц TiO_2 , нанесенного методом жидкостного напыления пламенем, и, наконец, слоя вещества с низкой поверхностной энергией, такого как гексаметилдисилоксан (ГМДСО). Толщина слоя ПЭА была 10.8 ± 0.8 мкм, слоя наночастиц TiO_2 – 1–2 мкм, толщина ГМДСО покрытия составляла приблизительно 50 нм. Высокая шероховатость трехслойного покрытия ($R_q = 70\text{--}89$) обусловлена наличием наночастиц TiO_2 . Статический контактный угол $151 \pm 11^\circ$, контактный угол натекания $162 \pm 1^\circ$. Исследования коррозионной стойкости покрытия проведены в 3% растворе NaCl методом импедансной спектроскопии и путем измерения открыто цепного потенциала (ОЦП). Данное покрытие сохранилось практически неизменным после нахождения в растворе NaCl в течение 100 дней. В этом случае ОЦП поддерживался выше потенциала голой стали, а импеданс на нижнем пределе частоты (0.01 Гц) оставался больше $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Авторы полагают, что отличные защитные свойства покрытия обусловлены комбинацией хорошей

адгезии и стабильности слоя ПЭА, поверхностной шероховатости благодаря наличию наночастиц TiO_2 и низкой поверхностной энергии верхнего слоя ГМДСО.

В [54] для получения супергидрофобного покрытия на углеродистой стали смесь полидиметилсилоксана (ПДМС) и гидрофобных частиц кремния была нанесена методом центрифугирования на подложки из углеродистой стали, а покрытые образцы были оставлены во влажной камере на одну неделю для отверждения. Поверхностная шероховатость обусловлена наличием в покрытии частиц кремния, оптимальное содержание которых составляло 20%. Толщина покрытия оценивалась в 13–15 мкм. Статический контактный угол равен 120° . При более высоких концентрациях частиц кремния статический контактный угол был выше, однако при этом в покрытии появлялись трещины. Исследование защитных свойств покрытия проведено в 3% растворе NaCl методом импедансной спектроскопии и путем измерения компромиссного потенциала. Покрытие показало хорошие защитные свойства в течение 80 дней: при этом компромиссный потенциал не изменялся, и отсутствовали признаки коррозии, импеданс на нижнем пределе частоты (0.01 Гц) оставался равным $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

В [55] супергидрофобные алкилкетеновые димерные восковые покрытия (АКД) были нанесены на полированные подложки из углеродистой стали. Поверхностные покрытия были подготовлены либо распылением, либо центрифугированием. Для центрифугирования подложки сначала очищались ультразвуком в ацетоне в течение 10 минут, а затем промывались в воде/этаноле/воде. Примерно 5% АКД растворяли в толуоле, а затем подложки были центрифугированы при 1000 об/мин в течение 30 секунд. Поверхности с распылительным покрытием были подготовлены с использованием метода быстрого расширения сверхкритических растворов, в котором АКД растворялся в сверхкритическом диоксиде углерода. Были использованы давление предварительного расширения 25 МПа и температура в сосуде 70°C . Были подготовлены три различных образца путем изменения скорости нанесения покрытия и количества нанесенных слоев. Использовались две скорости: 5.7 см/с и 8.9 см/с. Толщина покрытий составляла 6–8 мкм. Образец, покрытый один раз со скоростью 8.9 см/с, демонстрировал лотосоподобное поведение смачивания с высокими статическими ($152 \pm 2^\circ$), оттекающими ($152 \pm 2^\circ$) и низкими углами скатывания ($134 \pm 9^\circ$). Образец с покрытием методом центрифугирования показал немного меньший статический угол смачивания и значительно меньший угол оттекания. СЭМ изображения показали микро- и наноструктуру покрытий. Образцы демонстрировали супергидрофобное лотосоподобное смачивание, проявляющее лучшие защитные свойства в 3% растворе NaCl . Для них были достигнуты удивительно высокие значения импеданса $10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (при 0.01 Гц) и практически не изменяющиеся в течение 10 дней. И в этих пробах в течение 10 суток не наблюдалось коррозионных поражений. Через 10 дней воздействия величина сопротивления

снизилась до низкого уровня ($10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), типичного для углеродистой стали без покрытия, а на образцах появились следы коррозионных поражений.

В [56] рассмотрены защитные свойства трехслойного композитного покрытия $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ на углеродистой стали в стерилизованной морской воде. ОДС – октадецилтриметоксисилан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Приготовление супергидрофобного трехслойного композитного покрытия $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ состоит из нескольких процессов с различными методиками. Сначала на углеродистую сталь методом химического осаждения наносится покрытие Ni-P . После химического осаждения на поверхности стального образца с покрытием Ni-P методом золь–гель формируется плотное покрытие TiO_2/ZnO . Кроме того, добавляется ЦТАБ при различном молярном соотношении Ti к ЦТАБ 1/2, 1/1, 2/1 и 4/1 (ЦТАБ – цетилтриметиламмонийбромид). Добавление ЦТАБ с молярным соотношением Ti к ЦТАБ 1/2, 1/1 и 2/1 способствует шероховатости поверхности. Затем ОДС с гидрофобной алкильной цепью самоорганизуется на поверхности стального образца с покрытием путем погружения его в раствор ОДС (1.0 об. % в толуоле) на 12 ч при комнатной температуре. Исследование антикоррозионных свойств покрытия проводилось с использованием потенциодинамической поляризации (ПП) и электрохимической импедансной спектроскопии, а также измерения угла смачивания водой θ на композитном покрытии. Полученное трехслойное композиционное покрытие проявляет супергидрофобность со значениями θ $155 \pm 3^\circ$, $160 \pm 3^\circ$, $153 \pm 2^\circ$ для образцов с молярным соотношением Ti к ЦТАБ 1/2, 1/1 и 2/1. Угол скольжения составляет 5° . Композитное покрытие $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ с молярным соотношением Ti к ЦТАБ 2/1 имеет наименьшее значение $\lg i_{\text{кор}}$ (-8.59) и более чем на 4 порядка меньше, чем у непокрытой углеродистой стали. $E_{\text{кор}}$ и поляризационное сопротивление R_p хорошо согласуются с результатом $\lg i_{\text{кор}}$. Значительный сдвиг $E_{\text{кор}}$ в сторону положительного значения получен, очевидно, для трехслойного композитного покрытия. Полученное значение R_p для композитного покрытия $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ с молярным соотношением Ti к ЦТАБ 2/1 имеет наибольшее значение $2141.3 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$. Таким образом, на основе поляризационных кривых можно сделать вывод, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладает композитное покрытие $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ с молярным соотношением Ti и ЦТАБ, равным 2/1. Результаты измерений импеданса хорошо совпадают с данными ПП. Модуль Z для композитного покрытия $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ с молярным соотношением Ti и ЦТАБ, равным 2/1, составляет около $3.2 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что более чем на 3 порядка выше, чем у непокрытой углеродистой стали ($1.6 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Некоторые экспериментальные результаты вызывают вопросы, например, $E_{\text{кор}}$ углеродистой стали без покрытия в морской воде составляет -919 мВ относительно НКЭ. Омическая составляющая потенциала очень велика, что не учитывается, и не может быть исключена.

В работе [57] методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии исследована защитная эффективность гидрофобных и супергидрофобных нанокompозитных покрытий на поверхности малоуглеродистой стали с оксидными слоями в 0.5 М растворе NaCl. Также использован метод, основанный на изучении эволюции контактных углов при непрерывном контакте капли водного раствора NaCl с поверхностью покрытия. Для сравнения использованы образцы малоуглеродистой стали с естественной оксидной пленкой, полученные естественным окислительным процессом на воздухе. Гидрофобные и супергидрофобные покрытия были сформированы на образцах низкоуглеродистой стали с покрытием из магнетита (МП) [58] и композиционным покрытием, полученным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [57]. Гидрофобные покрытия были нанесены на поверхность оксидных покрытий путем адсорбции гидрофобного агента. СГФ покрытия были получены поверх покрытий МП или ПЭО путем формирования нанокompозитного слоя, обладающего как мультимодальной шероховатостью, так и низкой поверхностной энергией. Процесс осуществлялся путем нанесения смачивающей пленки дисперсии, содержащей наночастицы кремнезема, гидрофобный агент и малолетучую обезвоженную дисперсионную среду. Один и тот же гидрофобный агент, метокси-{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8пентадекафтороктил)окси]пропил}-силан, использовался для получения как гидрофобных, так и супергидрофобных покрытий на поверхности металла. Характерный для гидрофобных покрытий краевой угол составлял 120–140°, для супергидрофобных – более 150°. Наиболее эффективные защитные свойства демонстрируют нанокompозитные СГФ покрытия, нанесенные либо на подслой магнетита, либо на ПЭО. Анализ изменения краевого угла смачивания показал, что более стойкие защитные свойства проявляют покрытия, нанесенные на подслои ПЭО. При этом никаких следов коррозии не наблюдалось даже после 4 суток непрерывного контакта капли с поверхностью. По данным авторов, смоченная часть поверхности для данного покрытия варьировалась в пределах 5.4–5.6%. Согласно электрохимическим измерениям, проведенным после 30-минутной выдержки покрытого электрода в солевом растворе, наилучшие защитные свойства от коррозии демонстрируют нанокompозитные СГФ покрытия, нанесенные на подслой ПЭО. Эти покрытия характеризуются более высоким потенциалом свободной коррозии ($E_{\text{кор}}$), большими (чем у других покрытий, как гидрофобных, так и супергидрофобных) значениями поляризационного сопротивления (R_p) и модуля импеданса ($|Z|_{f=0.02 \text{ Гц}}$), а также меньшими токами коррозии ($i_{\text{кор}}$). Например, разница между токами коррозии для данного образца ($3.27 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$) и контрольного образца с естественным оксидом составляет три порядка величины. Токи коррозии рассчитывались с использованием соотношения Штерна–Гери:

$$i_{\text{кор}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) R_p},$$

где b_a и b_c – тафелевские коэффициенты наклона катодных и анодных поляризационных кривых. По мнению авторов [59], следующие причины обуславливают механизм ингибирования нанокompозитными СГФ покрытиями:

- очень малая доля площади покрытия, находящейся в реальном контакте с раствором электролита из-за установления гетерогенного режима смачивания;
- более высокий омический барьер для коррозионной реакции;
- смещение свободного коррозионного потенциала в сторону положительных значений, создаваемое гидрофобными или СГФ слоями;
- интенсивное снижение коррозионного тока.

В [2] магнетитное покрытие (МП) формировалось на стали Ст3 оксидированием в растворе аммиачной селитры без добавок и с ИФХАНОКС–8.9А. Одновременно оценивалась эффективность оксифосфатного покрытия (ОФП) при нанесении на магнетит или ОФП супергидрофобизаторов МАФ-99 ($\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{HCO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) или МАФ-171 ($\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{HCO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NHCH}_3)_3$). Для формирования поверхностных пленок с помощью МАФ_i проводилось их сорбционное нанесение из $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$. Затем на сформированную пленку МАФ_i после ее специальной обработки дополнительно наносилась дисперсия наночастиц аэросила. После испарения растворителя агрегация наночастиц приводила к появлению многомодальной шероховатости. Коррозионные испытания образцов с гидрофобными и супергидрофобными покрытиями проводились в атмосфере с относительной влажностью 100% или в термокамере при циклировании температуры в диапазоне 40–25°C. Оценивалась кинетика изменения величины угла смачивания водой θ .

Авторы предполагают следующее:

- обработка конверсионных покрытий (КП), сформированных на низкоуглеродистой стали, гидрофобизатором на основе фтороксисилана увеличивает краевой угол смачивания капель воды, но не позволяет надежно защитить сталь от атмосферной коррозии в условиях 100% влажности;
- применение супергидрофобизирующей обработки КП позволяет повысить θ до значений свыше 160°, что положительно сказывается на повышении защитной способности КП при ускоренных коррозионных испытаниях при 100% относительной влажности;
- максимальная стойкость при постоянном контакте с водой характерна для супергидрофобных поверхностей, сформированных на МП, полученных окислением в растворе аммиачной селитры без модифицирующих добавок. В условиях испытаний в термокамере наилучшие результаты получены для супергидрофобных поверхностей

на стали с МП, сформированных в растворе ИФХАНОКС-9А. Такое композиционное покрытие увеличивает продолжительность защиты стали от 1 до 50 суток.

Использование метода лазерной обработки металлической поверхности для создания полимодальной шероховатости считается весьма эффективным для получения супергидрофобного покрытия при использовании гидрофобизаторов [60–63].

Обработка наносекундным ИК-лазером нержавеющей стали 12Х18Н10Т для получения мультимодальной шероховатости поверхности была проведена в [60]. Затем образцы подвергались УФ-озоновой обработке в течение 90 мин для обогащения поверхности гидроксильными группами, служащими центрами хемосорбции для химического связывания гидрофобных агентов с поверхностью. Для нанесения гидрофобного агента на поверхность образцы погружали в 1%-ный раствор метокси-{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)окси]пропил}-силана в декане на 2 ч с последующей сушкой в печи при 130°C. Изготовленное покрытие демонстрирует замечательную супергидрофобность с краевым углом смачивания $170.9 \pm 2.2^\circ$ и углом скольжения $1 \pm 0.5^\circ$ для капли воды объемом 20 мкл. Капля воды, нанесенная на изготовленное покрытие, характеризовалась практически постоянным краевым углом смачивания в течение 24 часов. Покрытие демонстрирует превосходную прочность функциональных свойств при длительном абразивном износе и кавитационных нагрузках.

Для получения многомодальной шероховатости на поверхности углеродистой стали использовалась обработка наносекундным ИК-лазером с последующим нанесением вещества с низкой поверхностной энергией для получения СГФ покрытий двух типов [62]. Для получения покрытия типа 1 на образцах с текстурированной поверхностью использовалась хемосорбция метокси-{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)-гидрокси]-пропил}-силана из раствора в н-декане (МДФ). При такой обработке толщина СГФ покрытия, включающего в себя исследуемый металлический слой и адсорбированный наноразмерный слой гидрофобного агента, составила около 100 мкм на образцах с покрытием типа 1. Для получения покрытия типа 2 на покрытие типа 1 наносили дополнительный наноразмерный композитный слой, состоящий из агрегатов наночастиц аэросила, покрытых тем же гидрофобным агентом. После хемосорбции гидрофобного агента образцы выдерживали не менее 336 часов при комнатной температуре для образования поперечных связей в слое гидрофобного агента. Угол смачивания на супергидрофобных образцах обоих типов составлял $168 \pm 1.5^\circ$. Использовалась углеродистая сталь Ст3 с химическим составом, масс. %: С – 0.20; Мп – 0.50; Si – 0.15; Р – 0.04; S – 0.05; Cr – 0.30; Ni – 0.20; Cu – 0.20; Fe – 98.36. Защитную эффективность СГФ покрытий изучали в 0.5 М растворе NaCl методом поляризационных измерений (ПИ). ПИ проводили через 15 минут после погружения покрытых электродов в раствор NaCl и через каждые 24 часа в течение 168 часов без извлечения электродов из раствора. Коррозионные токи ($i_{кор}$)

рассчитывали путем экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых к потенциалу коррозии. Коэффициент торможения коррозии стали с супергидрофобным покрытием γ рассчитывали по формуле $\gamma = i_{\text{кор},0}/i_{\text{кор},\text{п}}$, где $i_{\text{кор},0}$ и $i_{\text{кор},\text{п}}$ – скорости коррозии непокрытого и покрытого электродов, соответственно. Изменение величины γ со временем показано на рисунке 2.

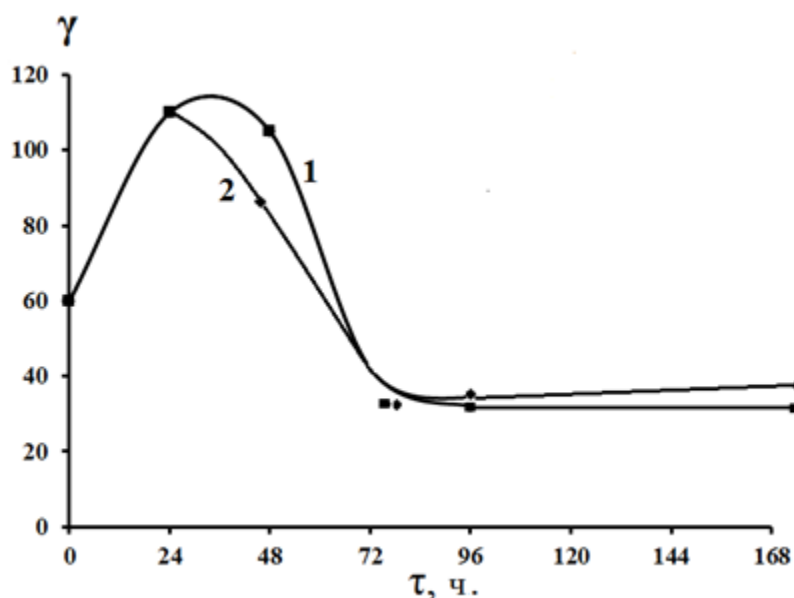


Рисунок 2. Зависимость коэффициента торможения коррозии стали супергидрофобными покрытиями 1 и 2 типов от продолжительности экспозиции электродов в 0.5 М растворе NaCl.

Легко видеть, что стационарный уровень защиты с $\gamma = 23 \pm 3$, одинаковый для обоих типов супергидрофобных покрытий, достигался после 72 часов экспозиции и сохранялся не менее 168 часов. После 15 минут экспозиции в растворе $E_{\text{кор}}$ электродов с СГФ покрытием близок к -0.140 В относительно НВЭ, тогда как $E_{\text{кор}}$ незащищенного электрода составляет -0.420 В. Однако через 24 часа $E_{\text{кор}}$ защищенных электродов становится равным -0.480 В, а через 72 часа близок к -0.60 В из-за торможения катодной реакции. Возможность измерения поляризационных кривых на металлах с супергидрофобным покрытием свидетельствует о том, что контакт металлической поверхности с раствором электролита не полностью исключен. В ряде исследований утверждается, что общая доля смоченной площади для супергидрофобных поверхностей, где шероховатый металл, покрытый слоем гидрофобного агента, находится в непосредственном контакте с жидким раствором, может достигать 10% [2, 57, 63]. Двойной электрический слой на границе раздела металл/раствор, возникающий вдоль смоченной площади, ответственен за возникновение электрохимической коррозии.

В [64] исследовалось влияние концентрации ионов водорода на кинетику парциальных электродных реакций на углеродистой стали с наноразмерными супергидрофобными покрытиями типа 1 и типа 2, нанесенными по методике,

описанной в [62]. Одновременно по данным поляризационных измерений оценивалось влияние длительности эксперимента (*in situ*) на кинетические параметры электродных реакций и скорость коррозии стали. Отметим, что представленные поляризационные кривые следует рассматривать лишь как эффективные, поскольку доля смоченной поверхности в пределах недельного эксперимента (*in situ*), по-видимому, остается близкой к 10%. Однако, как следует из рисунка 3, имеет место значительная шероховатость рабочей поверхности, вследствие чего суммарная истинная величина ее смоченных элементов может быть на порядок выше видимой. Вероятно, это и обуславливает экспериментально наблюдаемые кинетические параметры парциальных электродных реакций, качественно близкие к их значениям на незащищенной поверхности железа (Рисунок 4). Исследования проводились в растворах с комплексным составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М NaCl и $x = 0.0005$ – 0.01 моль/л. В них ионная сила и активность хлорид-ионов оставались практически постоянными.

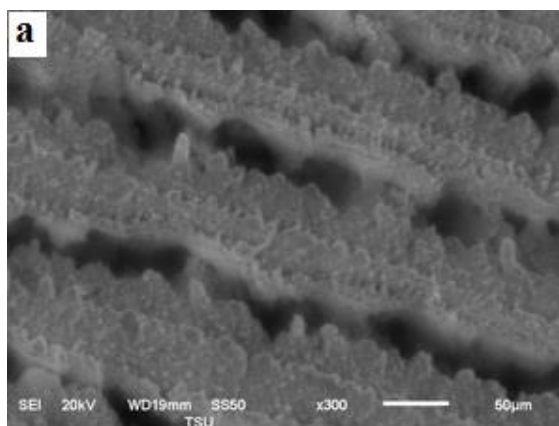


Рисунок 3. СЭМ-изображение поверхности стали с супергидрофобным покрытием.

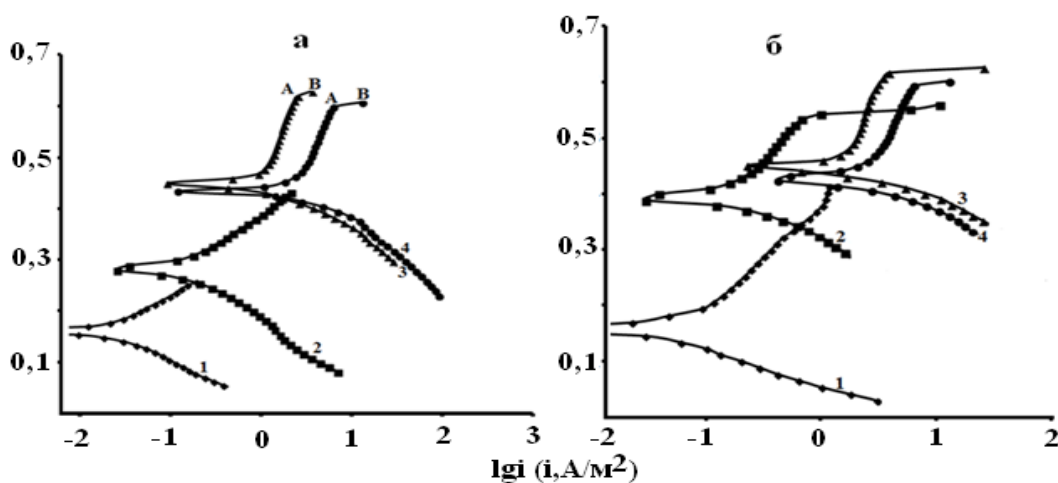


Рисунок 4. Поляризационные кривые гидрофобизированной стали (а – тип 1, б – тип 2) в среде с электролитом x М HCl + $(1-x)$ М NaCl, полученные через 0.25 ч после погружения в раствор. x , моль/л: 1 – 0.0005, 2 – 0.001, 3 – 0.005, 4 – 0.01.

Кинетическое уравнение для механизма анодного растворения железа Хойслера (9а–г) при стационарных измерениях имеет вид [33–35]:

$$i_a = kC_{\text{OH}^-}^2 \exp[EF(2\beta + 1) / RT],$$

а при нестационарных измерениях:

$$i_a = kC_{\text{OH}^-} \exp[EF2\beta / RT].$$

Значение $d \lg i_a / d \lg C_{\text{OH}^-}$ в первом случае равно 2 ($d \lg i_a / d \lg C_{\text{H}^+} = -2$), во втором случае $d \lg i_a / d \lg C_{\text{OH}^-} = 1$ ($d \lg i_a / d \lg C_{\text{H}^+} = -1$).

Согласно механизму Бокриса (10а–в) ($d \lg i_a / d \lg a_{\text{H}^+} = -1$) [36, 37]. Однако для электродов с супергидрофобным покрытием величина $d \lg i_a / d \lg a_{\text{H}^+}$ оказалась положительной в течение 100 часов нахождения электрода в растворе, и только к 120 часам выдержки и более она оказалась равной -1 (Таблица 2, Рисунок 5).

Таблица 2. Влияние продолжительности воздействия слабокислых хлоридных растворов на кинетические параметры парциальных электродных реакций на стали с супергидрофобизированной поверхностью типа 2.

Параметр	Влияние продолжительности экспозиции электрода в растворе, ч				
	0.25	24	48	120	144
$dE_k / d \lg i_k, \text{В}$	0.130	–	–	–	–
$dE_a / d \lg i_a, \text{В}$	0.080	0.100	0.065	0.070	0.065
$d \lg i_k / d \lg a_{\text{H}^+}$	0	>0	>0	>0	–
$d \lg i_a / d \lg a_{\text{H}^+}$	~2.0	~0.5	1.0	–1.0	–1.0
$d \lg i_{\text{кор}} / d \lg a_{\text{H}^+}$	0.8	>0	1.3	1.2	–

Полученные данные в средах $x \text{ М HCl} + (1-x) \text{ М NaCl}$ в диапазоне $x = 0.0005$ – 0.01 моль/л в целом подтвердили удовлетворительную корреляцию кинетических параметров парциальных электродных реакций на обоих типах супергидрофобизированных электродов.

Поверхностная пленка супергидрофобизатора толщиной 2–3 нм на участках, прилегающих к элементам смачиваемой поверхности, обуславливает появление положительного значения $d \lg i_a / d \lg a_{\text{H}^+}$ при экспозиции в растворе около 100 ч. И только при более длительной экспозиции наблюдается отрицательное значение

$d \lg i_a / d \lg a_{H^+}$, что характерно для незащищенного металла, по-видимому, из-за деградации покрытия.

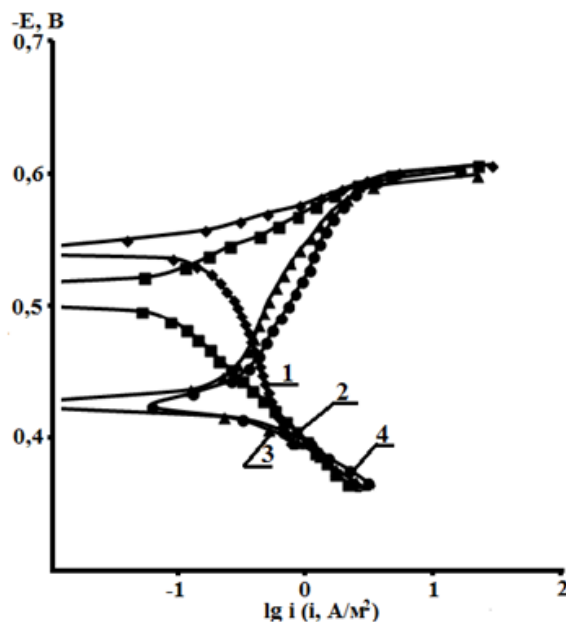


Рисунок 5. Поляризационные кривые гидрофобизированной стали (тип 1) в растворах x М $HCl + (1-x)$ М $NaCl$, полученные после 144-часовой выдержки. x , моль/л: 1 – 0.0005, 2 – 0.001, 3 – 0.005, 4 – 0.01.

Изучены коррозия и кинетика электродных процессов на стали Ст3 с супергидрофобным покрытием на основе лазерного текстурирования поверхности с последующей гидрофобизацией фтороксисиланом $CF_3(CF_2)_6(CH_2)O(CH_2)_2C(OCH_3)_3$ (угол смачивания $165 \pm 2^\circ$, угол скатывания $3 \pm 1^\circ$) в высокоминерализованной хлоридной среде (50 г/л $NaCl$) в отсутствие и в присутствии добавки сероводорода (400 мг/л) [65]. В высокоминерализованной хлоридной среде (50 г/л $NaCl$) исследуемое супергидрофобное покрытие (краевой угол 165°) вызывает снижение скорости коррозии в 67, 13 и 2 раза после 0.25, 24 и 48 ч экспозиции. При этом краевой угол уменьшается до 141 , 133 после 24 и 48 ч. Через 72 ч значения $i_{кор}$ электродов с покрытием и без покрытия практически одинаковы, а краевой угол на покрытом электроде на одних участках поверхности составляет 128° , на других – 80° . В последнем случае на поверхности визуализируются продукты коррозии. Исследуемые образцы (в силу конструктивных особенностей) не подвергались ультрафиолетовому облучению в присутствии плазмы озона. Поэтому исследованное в данной работе СГФ покрытие оказалось менее прочным, чем при наличии такой обработки [66]. Связь гидрофобного слоя с подложкой при нахождении электрода в хлоридной среде со временем ослабевала и через 72 часа образовались довольно обширные участки с нарушенным покрытием и уменьшенным до 80° контактным углом, на которых отчетливо фиксировались продукты коррозии.

Скорость коррозии стали с супергидрофобным покрытием в растворах, содержащих 400 мг/л H_2S , на порядок и более ниже, чем без покрытия при 96 ч выдержки в растворе. Сохранение защитного эффекта супергидрофобным покрытием в хлоридной среде в присутствии сероводорода в течение более длительного времени, чем в его отсутствие, вероятнее всего, обусловлено образованием сульфидных продуктов коррозии, которые изолируют смоченные участки, присутствующие на СГФ поверхности.

Коррозионная стойкость образцов углеродистой стали Ст3 с СГФ покрытиями 1 и 2 типов, описанных выше, была проверена в длительных испытаниях при 100% влажности. Наряду с ними исследовались образцы, на которых СГФ покрытие было сформировано с помощью УФ-облучения в присутствии плазмы озона (тип 3) [67]. Сначала рабочую поверхность Ст3 текстурировали наносекундным ИК-лазером, затем образцы обрабатывали ультрафиолетовым излучением в присутствии плазмы озона и помещали в закрытый контейнер, содержащий насыщенные пары метокси-{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)окси]пропил}-силана в качестве гидрофобизатора. После 2-х часовой выдержки при 95° образцы охлаждали, промывали техническим спиртом и после сушки подвергали термообработке в сушильном шкафу в течение 1 часа при температуре 150°C. Краевой угол смачивания на полученных супергидрофобных образцах составил $172.6 \pm 1.2^\circ$, угол скатывания – $2.5 \pm 1^\circ$. После выдержки в условиях 100% влажности в течение 112 суток все три типа образцов с супергидрофобным покрытием не проявили признаков коррозионного поражения. Также не наблюдалось потери веса. Значение контактного угла как после 14-ти дневной выдержки, так и после 112 суток не отличалось от исходного (Рисунок 6).

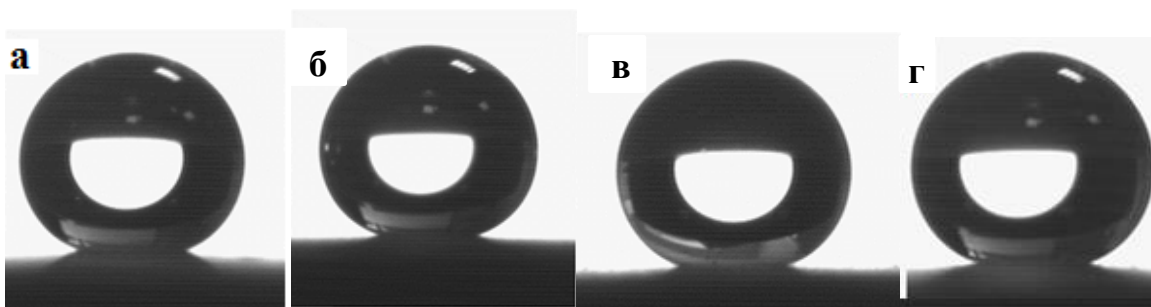


Рисунок 6. Изображения каплей воды на поверхности электрода с супергидрофобным покрытием после экспозиции при 100% влажности в течение: а – до эксперимента, б – 14 суток, в – 56 суток, г – 112 суток.

Защитная эффективность супергидрофобных покрытий, сформированных с использованием УФ-излучения в присутствии плазмы озона, также изучалась в среде NACE (5 г/л NaCl + 0.25 г/л CH_3COOH , $\text{pH} = 3.6$) + 400 мг/л H_2S . Через 24 часа воздействия, а также через 240 часов поверхность электродов была покрыта продуктами коррозии черного цвета с коричневым оттенком. После удаления

порошкообразных продуктов коррозии, промывания электродов водой и сушки на воздухе в течение часа краевой угол смачивания составил в первом случае 63° , во втором – 66° . Текстура поверхности покрытия до испытаний имеет вид равномерно расположенных друг от друга бороздок, на которых, а также в промежутках между ними видны стержнеобразные и сферические агрегаты наночастиц (см., например, рисунок 3). После выдержки в растворе поверхность сглаживается, борозды видны лишь слегка. Но защитный эффект покрытия сохраняется с величинами Z , равными 86% через 24 часа и 65% через 240 часов выдержки (Таблица 3).

Таблица 3. Скорость коррозии K , г/(м²ч) и защитный эффект Z^* , % супергидрофобного покрытия в среде NACE+400 мг/л раствора H₂S, рассчитанные по данным об убыли массы образца за время экспозиции.

Образец	Величины K и Z при времени экспозиции в растворе, ч	
	24	240
	K/Z	K/Z
Непокрытая сталь	0.522/–	0.201/–
Сталь с покрытием	0.072/86	0.070/65

* $Z = 100 \cdot (K_0 - K_{\text{сгфп}}) / K_0$, где K_0 и $K_{\text{сгфп}}$ – скорости коррозии непокрытого и покрытого электродов, соответственно.

Из таблицы 3 видно, что скорость коррозии покрытых электродов типа 3 практически не изменилась при увеличении времени выдержки в растворе от 24 до 240 часов. В то же время скорость коррозии незащищенных образцов снизилась в 2.6 раза за счет образования на поверхности защитной сульфидной пленки продуктов коррозии, как это обычно наблюдается в сероводородных средах [68]. Следовательно, защитная эффективность супергидрофобного покрытия формально снижалась с увеличением продолжительности испытаний. Согласно [69], коррозия гидрофобизированных образцов может быть связана с гидролизом связи –O–Si–молекулы гидрофобизатора в кислых средах и частичной десорбцией фтороксисилана из покрытия в раствор, что хорошо согласуется с уменьшением контактного угла. Однако тот факт, что скорость коррозии образцов с супергидрофобным покрытием практически постоянна во времени, заслуживает внимания и может быть объяснена залечиванием активных участков поверхности сульфидными продуктами коррозии, наличие которых также способствует уменьшению контактного угла до $<90^\circ$.

Рассмотренные супергидрофобные покрытия с контактным углом смачивания, равным $172.6 \pm 1.2^\circ$, полностью защищают углеродистую сталь от коррозии в течение 100 суток в атмосфере со 100% влажностью и наличием стимуляторов коррозии CO₂, H₂S и NH₃ попарно и одновременно всех трех в предельно допустимых концентрациях для животноводческих помещений [70]. Допустимые концентрации сероводорода и

аммиака могут достигать 10 мг/м^3 и 20 мг/м^3 соответственно (концентрация CO_2 не нормируется). При этом краевой угол смачивания водой остается в пределах $167\text{--}162^\circ$ в зависимости от вида присутствующих стимуляторов. Такое незначительное снижение контактного угла свидетельствует о высоких защитных свойствах супергидрофобного покрытия.

Более дешевые и экологически чистые методы создания супергидрофобных покрытий основаны на использовании высших карбоновых кислот, в частности, стеариновой и миристиновой. Например, в [71] супергидрофобное покрытие было получено на малоуглеродистой стали (состав, масс. %: $\text{C} \leq 0.1$; $\text{Mn} \leq 0.5$; $\text{P} \leq 0.035$; $\text{S} \leq 0.035$; остальное – Fe) путем катодного осаждения никеля с последующей выдержкой в 0.1 М этанольном растворе миристиновой кислоты при комнатной температуре в течение 1 часа. Перед электроосаждением никеля стальные подложки полировали карбидокремниевой бумагой, промывали деионизированной водой, затем выдерживали в щелочном растворе, содержащем 25 г/л NaOH , $35 \text{ г/л Na}_2\text{CO}_3$ и $35 \text{ г/л Na}_3\text{PO}_4$ при 80°C в течение 10 мин для устранения жира. Затем их погружали в кислотный раствор с 125 мл/л HCl и $1 \text{ г/л C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ при комнатной температуре на 2 мин для удаления возможного оксидного слоя на поверхностях. Наконец, эти подложки активировали в растворе 30 мл/л HCl при комнатной температуре в течение 30 с перед сушкой на воздухе. Раствор для гальванопокрытия состоял из $200 \text{ г/л NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $30 \text{ г/л H}_3\text{BO}_3$ в качестве буфера pH, 30 г/л KCl в качестве активатора анода и 0.1 г/л SDBS в качестве антипиттинговой добавки со значением pH $4.5\text{--}5.0$. Никелевое покрытие было получено при различных плотностях тока: 2, 4, 6 и 8 А/дм^2 в течение 10 мин при 65°C , но только при 6 и 8 А/дм^2 наблюдалась микро-наноструктура, что позволило получить супергидрофобность после модификации миристиновой кислотой. Поверхность, осажденная при 6 А/дм^2 , показала превосходную механическую стабильность после шлифовки наждачной бумагой в течение 10 раз. Угол смачивания уменьшился с 152.6 до 151.2° после истирания. Коррозионная стойкость была измерена на основе потенциодинамических поляризационных кривых и электрохимической импедансной спектроскопии в $3.5 \text{ масс. \%}$ растворе NaCl при комнатной температуре. Измерения проводились после установления стабильного потенциала разомкнутой цепи ($E_{\text{кор}}$). Значение $E_{\text{кор}}$ составляло -0.185 В , плотность тока коррозии уменьшилась с $5.742 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ до $2.022 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$ по сравнению с образцом без супергидрофобного покрытия. Длительные испытания защитной эффективности супергидрофобного покрытия не проводились.

Авторы [72] предлагают простой, экономящий время и экологичный способ получения СГФ покрытия. Стальную подложку погружали в щелочной раствор $0.08 \text{ М Na}_2\text{CO}_3$, 0.5 М NaOH , $0.2 \text{ М Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 2 г/л эмульгатора ОП-10 при 60°C на 3 минуты. Затем образец погружали на 30 с в раствор $0.4 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре для удаления оксидной пленки с поверхности и промывали

деионизированной водой. Супергидрофобное покрытие на стали получали катодным осаждением никеля из раствора, содержащего 0.5 М NiSO_4 , с последующей обработкой поверхности в 0.02 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 1 мин при комнатной температуре. Авторы отмечают, что электроосаждение только при плотности тока 60 А/дм^2 позволяет получить поверхность Ni с микро-нано шероховатой структурой. Полученное супергидрофобное покрытие имеет контактный угол 154.4° и угол скольжения около 2.0° . Шероховатость поверхности была измерена с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа и оказалась равной 2.036 мкм , в то время как для голой стальной поверхности она составила 0.167 мкм . Антикоррозионные свойства полученного супергидрофобного покрытия были продемонстрированы путем измерения потенциодинамической поляризации в 3.5 масс. % растворе NaCl. Значение плотности тока коррозии супергидрофобной поверхности Ni равно $2.05 \cdot 10^{-5} \text{ мА/см}^2$ против соответствующего значения для голой стали, равного $5.62 \cdot 10^{-5} \text{ мА/см}^2$.

Н. Gao и др. [73] описывает приготовление супергидрофобного покрытия на железе. Железные подложки промывали ацетоном, этанолом в течение 15 мин, затем травили в растворе 1 М соляной кислоты в течение 4 мин при комнатной температуре. После травления на железных подложках электрохимически выращивали цинковые пленки в растворе $0.01 \text{ М Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.1 \text{ М NaCl} + 0.1 \text{ М HCl}$ при постоянном напряжении -1.8 В в течение 1100 с. После этого образцы с цинковыми пленками отжигали при 180°C в течение 70 мин. Авторы отмечают, что отжиг образцов с цинковой пленкой вызывает частичное окисление цинка. Они считают, что термический отжиг можно использовать вместо органической модификации для получения СГФ микро/наноstrukturированных поверхностей Fe–Zn–ZnO. Этим методом достигнута супергидрофобность покрытия с $\theta = 163 \pm 2^\circ$ и углом скольжения около $0 \pm 2^\circ$. Была проверена стабильность покрытий. Они подвергались воздействию воздуха при комнатной температуре в течение одного года. Значения θ сохранялись в диапазоне $162-166^\circ$. Используя модель Кэсси-Бакстера [74]:

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta - f_2, \quad (13)$$

где f_1 и f_2 – доли твердой поверхности и воздуха в контакте с жидкостью, соответственно, θ^* и θ представляют собой углы смачивания на шероховатой и гладкой поверхностях, соответственно, авторы рассчитали долю смоченной поверхности супергидрофобного покрытия, которая оказалась равной 4.7%. Коррозионное поведение СГФП исследовалось посредством потенциодинамических поляризационных испытаний в 3% растворе NaCl. По мнению авторов, $E_{\text{кор}}$ образца с СГФП более положительны по сравнению с железной подложкой и цинковой фольгой. Коррозионный ток $i_{\text{кор}}$ СГФП на порядок меньше, чем $i_{\text{кор}}$ чистого железа и на 2 порядка меньше, чем $i_{\text{кор}}$ чистого цинка. Длительные испытания защитной эффективности супергидрофобного покрытия не проводились.

Гидрофобизация меди

Высшие карбоновые кислоты или их соли давно используются для защиты меди и других металлов от коррозии путем формирования защитных покрытий, что подробно обсуждается в обзоре [75]. Эти же кислоты широко используются для формирования супергидрофобных покрытий на металлах, включая медь. Т. Liu и др. [76] предложили химический метод формирования супергидрофобного покрытия на меди с использованием миристиновой кислоты. Медные подложки сначала выдерживали в течение 15 с в 13%-ном растворе HNO_3 для удаления поверхностных оксидов, затем в течение 12 ч в растворе 0.06 мл 37%-ного раствора HCl +0.02 мл CH_3COOH +54 мл H_2O для придания шероховатости поверхностям. После сушки в потоке N_2 образцы выдерживали в 0.1 М этанольном растворе миристиновой кислоты в течение 10 дней. В этом случае образовывалось СГФ покрытие с контактным углом 158° . Если время экспозиции увеличивалось до 15 дней, супергидрофобность поверхности полностью исчезала, а контактный угол становился меньше 90° . Снимки морфологии поверхности, полученные с помощью СЭМ, показали цветкообразную структуру супергидрофобной пленки, которая может удерживать большое количество воздуха. При увеличении времени погружения до 15 дней образовывалось покрытие со структурой, неспособной удерживать воздух. Защитную эффективность супергидрофобного покрытия изучали в стерильной морской воде методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии после предварительной выдержки в растворе в течение 1 суток. Электроды с супергидрофобным покрытием характеризуются смещением потенциала коррозии в положительную сторону и на порядок меньшим током коррозии по сравнению с незащищенным металлом. По данным импедансной спектроскопии защитная эффективность супергидрофобного покрытия составляет 99.7%.

Группа авторов [77] предложили метод получения гидрофобного покрытия на непротравленных медных поверхностях простым методом погружения. Образцы меди были механически отполированы, затем очищены ультразвуком с ацетоном, этанолом и деионизированной водой. Затем очищенные медные подложки были погружены в щелочной раствор дофамина (2 г/л) на 24 часа. После промывки деионизированной водой и сушки в потоке газа N_2 образцы были погружены в 10 мМ раствор 1-додекантиола в дихлорметане на 24 часа. Успешная самополимеризация дофамина и 1-додекантиола на поверхности медной подложки была подтверждена методом РФЭС. СЭМ-изображения модифицированной дофамином/1-додекантиолом медной поверхности свидетельствуют о морфологии поверхности, характеризующейся наклонными стержнеобразными выступами. Контактный угол на такой поверхности составляет 120° . Защитные свойства сформированного гидрофобного покрытия были изучены в 3.5% растворе NaCl методом электрохимической импедансной спектроскопии. Оказалось, что модуль Z на низкой частоте гидрофобной пленки дофамина/1-додекантиола на три порядка больше, чем у чистой меди. Авторы

полагают, что хотя угол смачивания (120°) модифицированной дофамином/1-додекантиолом медной поверхности меньше, чем у супергидрофобного покрытия в [76], коррозионная стойкость гидрофобной пленки превосходит таковую у супергидрофобных пленок. Так, стабильность гидрофобной пленки дофамина/1-додекантиола была оценена в морской воде, где углы смачивания на поверхности оставались практически неизменными в течение 20 дней экспозиции.

Z. Chen и др. [78] предложили быстрый одношаговый процесс электроосаждения для получения супергидрофобного покрытия на меди. Две полированные медные пластины промывали дистиллированной водой и высушивали в атмосферных условиях. Затем их погружали в качестве катода и анода на расстоянии 2 см в этанольный раствор хлорида никеля и миристиновой кислоты при подключении постоянного напряжения 30 В. Быстро получалась супергидрофобная поверхность с микро/наноструктурой на катоде. СЭМ-изображения морфологии супергидрофобной поверхности на катодных пластинах, полученные при 0.074 М хлорида никеля и 0.080 М миристиновой кислоты с постоянным напряжением 30 В в течение 30 мин, показывают упакованный кластер, похожий на цветную капусту. Контактный угол составляет 163° , а угол скатывания меньше 2° . На основании анализа посредством ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской дифракции авторы полагают, что кластер, похожий на цветную капусту, имеет в своем составе Ni и $\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$. Авторы изучили влияние времени электролиза, концентрации хлорида никеля и миристиновой кислоты на краевой угол. Супергидрофобная поверхность с краевым углом 152° образуется уже при времени электролиза 1 мин. При дальнейшем увеличении времени до 10 мин значение краевого угла составляет более 160° . Максимальное значение краевого угла может достигать 164° , а угол скатывания составляет менее 2° при продолжительности электролиза 15 мин. Однако при дальнейшем увеличении времени до 45 мин краевой угол уменьшается. К сожалению, авторы не привели данных об антикоррозионных свойствах полученного супергидрофобного покрытия.

В работе [79] использован метод получения супергидрофобного покрытия на медной пластине, описанный в [78], с некоторыми модификациями. На медной пластине размерами $30 \times 30 \times 0.5$ мм проводилось катодное осаждение никеля из этанольного раствора хлорида никеля (10.4 г/л) и миристиновой кислоты (18.3 г/л) при напряжении 30 В между медными пластинами с продолжительностью эксперимента 10 мин. В течение равных промежутков времени катод ориентировался к аноду разными сторонами пластины. Также исследовалось влияние постоянного реверса тока на величину контактного угла при общей продолжительности электролиза 10 мин: 1) 5 мин – катодный ток, 1 мин – анодный ток, 4 мин – снова катодный ток, 2) 5 мин – катодный ток, 2 мин – анодный ток, 3 мин – снова катодный ток. Морфология полученного покрытия представлена на рисунке 7. Характер покрытия определяется восстановлением на катоде ионов никеля и водорода,

направленное движение которых способствует покрытию катода образующимся в растворе миристалом никеля и созданию ажурной структуры, пустоты которой служат ловушками для пузырьков воздуха, препятствующими проникновению жидкой среды к поверхности металла.

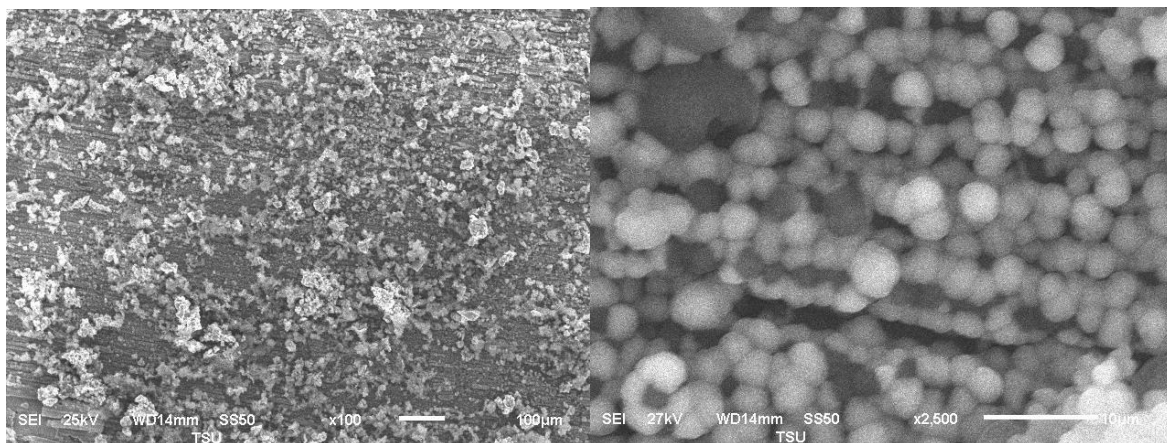


Рисунок 7. Морфология супергидрофобного покрытия, полученного на медной пластине катодным осаждением никеля из этанольного раствора хлорида никеля и миристиновой кислоты.

Полученное в отсутствие реверса тока супергидрофобное покрытие характеризуется начальным углом смачивания, равным в среднем 159° (Рисунок 8). Защитная эффективность супергидрофобного покрытия изучалась в условиях 100% влажности. За 3 суток экспозиции в этих условиях значение угла смачивания увеличивается до 160° , а в последующие сутки либо уменьшается, либо незначительно увеличивается за счет некоторой деградации и залечивания слабых мест покрытия, оставаясь в пределах 150° в течение 100 суток (Рисунок 8, кривая 1). При реверсе тока начальный краевой угол ниже, чем в предыдущем случае, и составляет 151° , но со временем в условиях 100% влажности он увеличивается, сохраняя значение, близкое к 155° , к 100 суткам выдержки (Рисунок 8). По-видимому, этому способствует изменение направления тока в процессе формирования покрытия, причем лучший эффект наблюдается при длительности анодного тока, равной 1 мин, чем 2 мин. Можно предположить, что анодный ток способствует образованию пор в покрытии, которые служат дополнительными ловушками для пузырьков воздуха, препятствующих контакту жидкой среды с металлической подложкой. Значения краевых углов, равные или превышающие 150° , свидетельствуют о том, что на поверхности меди в процессе электрохимической обработки образовалась многомодальная шероховатость.

Р. Wang и др. [80] предложили электрохимический одношаговый метод получения супергидрофобного покрытия на медной пластине, которая является анодом, в этанольном растворе лауриламина. Отшлифованная медная пластина была очищена ультразвуком в этаноле и дистиллированной воде. Супергидрофобная

пленка была электрохимически выращена на медной пластине в качестве анода в 0.2 М растворе лауриламина/этанола при комнатной температуре с напряжением ячейки от 5 В до 50 В в течение 5 мин – 2 ч. Спектры РФЭС образца Cu после электролиза в течение 2 ч при напряжении ячейки 30 В показали, что пленка, образованная на Cu, в основном состоит из комплекса Cu(II)–лауриламин. Авторы объясняют образование комплекса следующим образом. Ионы меди, поступающие в раствор в результате растворения медного анода, взаимодействуют с лауриламином с образованием комплекса $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}]_2\text{Cu}$, который осаждается на поверхности медного электрода, как только он достигает точки насыщения на границе раздела Cu/раствор. Значение угла смачивания зависит от напряжения ячейки и времени электролиза. При напряжении ячейки 30 В наибольший угол смачивания 154.3° наблюдается на поверхности при времени электролиза 1 ч. При времени электролиза 2 ч наибольший угол смачивания 153.6° наблюдается при напряжении ячейки 10 В. Авторы полагают, что питтинговая коррозия в процессе электролиза, как доказано, является основным фактором, способствующим кластерной структуре пленки. Супергидрофобное свойство пленки может быть связано с ее кластерными структурами, состоящими из микропластин, и низкой поверхностной энергией углеводородной цепи. Антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия на меди исследовались в 3.5% растворе NaCl методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии после выдержки электрода в растворе в течение получаса. В присутствии супергидрофобной пленки как анодная, так и катодная плотности тока поляризации снижаются более чем на 4 порядка. Показано, что супергидрофобная пленка устойчива в широком диапазоне потенциалов (более 7.5 В). По данным импедансной спектроскопии, защитная эффективность супергидрофобного покрытия на меди составляет 100%. Однако при длительном нахождении покрытого электрода в растворе хлорида значение контактного угла смачивания со временем уменьшается и через 192 ч достигает 130° . Это свидетельствует о заметной деградации супергидрофобного покрытия.

Те же авторы [80], которые разработали метод получения супергидрофобного покрытия на меди на основе комплекса Cu(II)–лауриламин, предложили «зеленый» метод изготовления супергидрофобной пленки с капсаицином, острым ингредиентом кайенского перца [81]. Молекулярная структурная формула капсаицина N-(4-гидрокси-3-метоксибензил)-8-метилнон-транс-6-енамид (95 масс. %) (ГММТЕ) показана на рисунке 9. Полированная Cu фольга площадью 1 см^2 была обезжирена этанолом, высушена и погружена в 0.02 М раствор ГММТЕ/этанола в качестве анода с платиновой проволокой в качестве катода. Супергидрофобная пленка была выращена путем приложения напряжения ячейки 5–30 В между анодом и катодом от 30 мин до 2 ч при комнатной температуре. После извлечения образца Cu из ячейки его промывали этанолом, высушивали в потоке азота и изучали методами определения угла смачивания, РФЭС, СЭМ и электрохимических измерений.

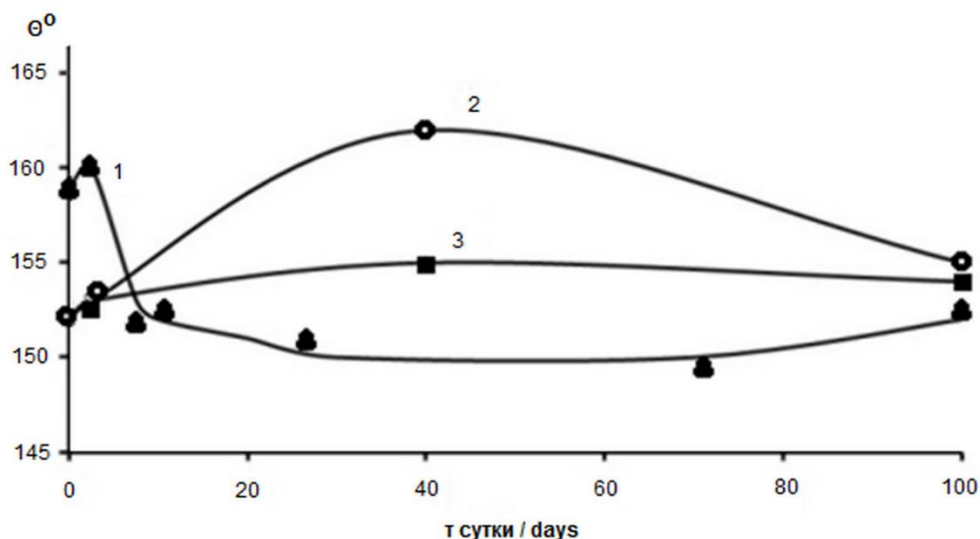


Рисунок 8. Изменение во времени при 100% влажности контактного угла смачивания супергидрофобной поверхности, полученной на медном катоде в этанольном растворе хлорида никеля и миристиновой кислоты, при ориентации каждой стороны катода к поверхности анода в течение 5 мин (1), при 9 мин катодного тока и 1 мин анодного (2), 8 мин катодного тока и 2 мин анодного (3).

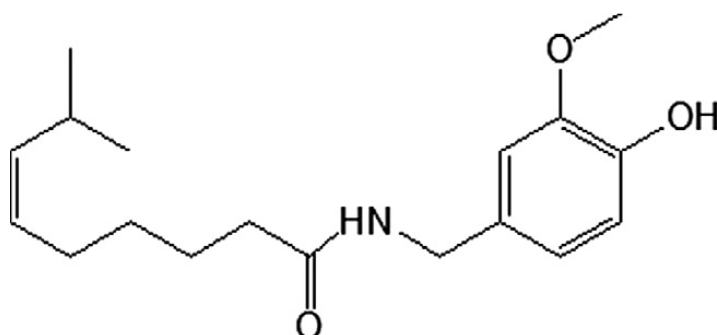


Рисунок 9. Структурная формула капсаицина.

Супергидрофобное покрытие на меди с $\theta = 153.7 \pm 3^\circ$ было получено при напряжении 30 В в течение 2 ч в растворе 0.02 М ГММТЕ/этанол. Аналогичный эксперимент был проведен авторами в тех же условиях в растворе этанола, не содержащем капсаицин. Образец Cu после электролиза проявляет гидрофильные свойства с углом смачивания $54.1 \pm 5^\circ$, что близко к таковому у чистой Cu. Таким образом, авторы доказали, что супергидрофобные свойства Cu после электролиза в растворе ГММТЕ/этанол, в основном, обусловлены существованием ГММТЕ. Авторы предложили механизм формирования супергидрофобного покрытия на меди, аналогичный предложенному в предыдущей работе [80]. Ионы Cu, образующиеся в растворе в результате растворения медного анода, образуют комплекс с капсаицином, который при пересыщении раствора осаждается на медном аноде. Авторы отмечают, что высокий потенциал электролиза является предпосылкой для создания

супергидрофобной пленки на Cu в течение короткого периода времени (2 ч). Снимки поверхности Cu, полученные методом СЭМ после электролиза при напряжении ячейки 30 В в течение 2 ч, показывают, что поверхность меди покрыта частицами, создающими пористую структуру. Эти частицы имеют форму микросфер диаметром сотни нанометров. После удаления осажденной пленки с помощью ультразвуковой осцилляции в этаноле на поверхности Cu были обнаружены питтинги, свидетельствующие о том, что на поверхности Cu во время электролиза имеет место неравномерная коррозия. Спектры РФЭС поверхности Cu после электролиза показали, что пленка на поверхности, в основном, состоит из Cu(II), координированной с ГММТЕ. На основе квантово-химических расчетов авторы утверждают, что в комплексе Cu(II)–ГММТЕ существует донорно-акцепторная связь, в которой Cu(II) действует как акцептор электронов, в то время как ГММТЕ является донором электронов. Предполагая, что воздух захвачен в канавки супергидрофобной пленки, авторы рассчитали доли твердой поверхности и воздуха, контактирующих с водой, на основе модели Кэсси-Бакстера (13). Учитывая, что θ на полученной супергидрофобной поверхности составляет 153.7° , а на плоской поверхности с группой –CH₃ находится в диапазоне $113\text{--}115^\circ$, авторы рассчитали, что доля смоченной поверхности составляет 16.99%. Исследуя антикоррозионные свойства медного электрода с СГФ покрытием после экспозиции в течение одного часа в 3.5% растворе NaCl, авторы обнаружили, что $E_{\text{кор}}$ примерно на 0.15 В положительнее, чем у чистой Cu. Согласно данным потенциодинамической поляризации, в присутствии супергидрофобной пленки как анодная, так и катодная плотности тока поляризации снижаются более, чем на 4 порядка. Эффективность ингибирования покрытием в хлоридном растворе, рассчитанная по данным импедансной спектроскопии, составила 99.99%. Длительных исследований коррозии в хлоридном растворе авторами не проводилось.

Авторы [82] изготовили супергидрофобную никелевую пленку с микро-наноконусным массивом на медной подложке только электроосаждением без применения каких-либо материалов с низкой поверхностной энергией. Перед нанесением покрытия медные подложки были механически полированы, электрополированы при 20 мА/см² в течение 1 мин в растворе, содержащем 70 г/л Na₂CO₃, 10 г/л КОН и 10 г/л додецилсульфата натрия (C₁₂H₂₅NaO₄S), а затем активированы в 20% HCl в течение 20 с. После этого их промывали деионизированной водой и немедленно помещали в ванну для электроосаждения с электролитным составом NiCl₂·6H₂O (1 моль/л)+H₃BO₃ (0.5 моль/л)+C₂H₁₀Cl₂N₂ (этилен диаммоний дихлорид 1.5 моль/л). Иерархические никелевые пленки были изготовлены на медной подложке с помощью двухэтапного процесса электроосаждения. На первом этапе процесс гальванизации проводился при различных плотностях тока (10–70 мА/см²) и времени осаждения (120–171 с). Постоянная плотность тока 50 мА/см² применялась в течение 60 с на втором этапе осаждения. Пленка Ni, осажденная при 20 мА/см² в

течение 600 с и на втором этапе при 50 мА/см², продемонстрировала наилучшую супергидрофобность с углом смачивания 155°. Снимки СЭМ показали, что пленка Ni, изготовленная при двухэтапном электроосаждении, имела иерархическую микро-наноструктуру. Микрочастицы в форме микрокластеров, похожих на сосновые шишки, были покрыты наноконусами разного размера. Однако $\theta = 155^\circ$ был достигнут только после выдержки на воздухе в течение двух недель. Но для пленок Ni с микро-нано иерархическими структурами, когда они были свежееосаждены на Cu, капли воды выбрасывались на поверхность, а углы смачивания водой составляли около 0°. Авторы, ссылаясь на аналогичные явления и их объяснение в других работах [83, 84], приходят к выводу, что основной причиной перехода от супергидрофильности к супергидрофобности является адсорбция органических углеводов на поверхности покрытия из окружающей атмосферы. Антикоррозионные свойства супергидрофобных покрытий Ni изучались методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3.5% растворе NaCl после 30 мин погружения в него. Положительный сдвиг $E_{\text{кор}}$ и уменьшение $i_{\text{кор}}$ в 16 раз по сравнению с чистой медной подложкой свидетельствовали о существенном ингибировании коррозии. Данные импедансных исследований подтверждают защитную эффективность полученного супергидрофобного покрытия. Для оценки долговременной стабильности супергидрофобной пленки, изготовленной при 20 мА/см², были проведены измерения ЭИС при различном времени погружения в 3.5 масс. % раствор NaCl. В течение 6 суток наблюдается рост сопротивления переносу заряда, однако при дальнейшем продолжении пребывания электрода в растворе оно снижается. Анализ состояния супергидрофобного покрытия после 15 суток воздействия физиологического раствора показал наличие на пленке продуктов коррозии.

Ряд принципиально важных наблюдений обобщен в работах [40, 83], в которых авторы электролитически осаждали пленки сплава Ni–Co на поверхность меди. При этом оценивалась связь величины θ с используемой плотностью катодного тока (20–50 мА/см²), длительностью электролиза (240–900 с), толщиной формирующейся поверхностной пленки (4–6 мкм) и старением покрытия (до 2 недель). Полученные результаты позволили связать структуру и химический состав формируемой пленки с величиной контактного угла. При этом, по мнению авторов, они выявили ключевые факторы, влияющие на уровень смачивания. Ими являются:

- уровень шероховатости поверхности (R), причем высокий R является одним из основных факторов увеличения угла смачивания и уменьшения угла скатывания;

- еще одним ключевым фактором является морфология поверхности, поскольку воздух в составе структуры поверхности играет важную роль в достижении требуемых углов смачивания и скатывания. Структура, которую авторы [40] называют цветкообразной, либо стимулирует захват воздуха, либо, в зависимости от физических размеров, не допускает этого.

Однако есть еще один ключевой фактор, который вступает в игру в процессе старения. Это химический состав поверхности. В процессе старения происходит окисление поверхности металла (сплавы Ni–Co) с образованием поверхностных оксидов NiO и CoO. Кроме того, наблюдается адсорбция углеводородов, что фиксируется по появлению фрагментов со связями C–C–, C–H–, C–O– и C–O–C–. Такое объяснение согласуется с литературными данными [85, 86]. Оба эти фактора также способствуют значительному снижению смачиваемости водой с увеличением угла смачивания до 158 и 163° для покрытий, нанесенных одно- и двухступенчатым электроосаждением, соответственно [40].

Покрытие сплавом никель–кобальт на медные подложки осаждалось электролитически в ванне состава $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (238 г/л) + $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 г/л) + H_3BO_3 (31 г/л) + $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (200 г/л) при 60°C и pH=4 [83]. Свежеполученное покрытие сплавом Ni–Co показало супергидрофильность с $\theta = 0^\circ$. После экспозиции на воздухе в течение 2 недель поверхность покрытий, нанесенных одно- и двухступенчатым электроосаждением, перешла от супергидрофильности к супергидрофобности. Стабильность супергидрофобных пленок оценивали путем измерения «статических» углов смачивания водой поверхностей образцов после погружения их в водные кислотные, основные и солевые растворы. θ супергидрофобного покрытия Ni–Co, полученного двухэтапным электроосаждением, превышает 150° после 24 ч контакта с растворами H_2SO_4 (pH=2) и солевым раствором (3.5 масс. % NaCl). В случае основного раствора (NaOH, pH=13) θ снижался быстрее с увеличением времени погружения: после 24 ч экспозиции он оценивался в 118°. Долговечность супергидрофобности оценивали путем воздействия на супергидрофобное покрытие из сплава Ni–Co воздуха в течение более 4 месяцев. За это время угол смачивания снизился до 153°, что указывает на химическую стабильность и долговременную долговечность [83]. Антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия из сплава Ni–Co были изучены методом потенциодинамической поляризации в 3.5% растворе NaCl. Результаты показывают, что $E_{\text{кор}}$ супергидрофобного покрытия Ni–Co сместился в положительную сторону, а $i_{\text{кор}}$ уменьшился на два порядка по сравнению с чистой медной подложкой [40]. Более того, супергидрофобные поверхности обладали свойствами самоочищения.

S. Khorsand и др. [87] подробно изучили характеристики коррозионной стойкости супергидрофобной пленки Ni–Co на Cu, полученной одностадийным процессом электроосаждения в соответствии с методом, описанным в [40, 83]. Покрытие было получено при плотности тока 20 мА/см² и времени осаждения 10 мин. Снимки СЭМ показали, что поверхностная пленка Ni–Co шероховатая и покрыта микроконусами и микроцветами. Микроцветы покрыты многочисленными нерегулярными наноконусами. Эта микроструктура обладает способностью захватывать воздух среди канавок, образованных микро-нано конусами. Готовая пленка Ni–Co была супергидрофильной с θ ниже 5°. После выдержки на воздухе в течение двух недель

поверхность сплава Ni–Co становится супергидрофобной с θ , равным 158° , и углом скольжения около 5° . Адсорбция углеводородов воздуха на микро-наноструктурированной поверхности Ni–Co снижает поверхностную энергию и способствует ее супергидрофобизации. Защитные свойства супергидрофобной поверхности изучались методами ПП и импедансной спектроскопии в 3.5% растворе NaCl. Плотность тока коррозии супергидрофобного покрытия на три порядка ниже, чем у свежего покрытия Ni–Co, а значение $E_{\text{кор}}$ более положительно. Данные импедансной спектроскопии, полученные после 30 мин погружения в исследуемый раствор, показывают, что супергидрофобный образец проявляет наибольшее сопротивление переносу заряда. Размер емкостной петли для СГФ покрытия Ni–Co примерно на порядок выше, чем у свежеприготовленной пленки, что доказывает улучшенную защиту от коррозии супергидрофобной поверхности. Чтобы охарактеризовать долговременную стабильность СГФ пленки, супергидрофобный покрытый Ni–Co медный электрод был погружен на 15 дней в 3.5% раствор NaCl, и состояние покрытия в течение этого времени исследовалось с помощью импедансной спектроскопии. При более коротком времени погружения, 4 и 24 часа, спектры импеданса СГФ пленки Ni–Co остаются неизменными, что указывает на то, что пленка стабильна после 24 часов пребывания в агрессивном растворе. Это объясняется стабильно захваченным воздухом, который ограничивает доступ воды и коррозионноактивных частиц в канавках пленки Ni–Co. При увеличении времени погружения с 2 до 5 дней данные импеданса показали некоторое изменение, однако супергидрофобный образец все еще сохраняет защиту от коррозии после погружения в 3.5 масс. % раствор NaCl. После 7–9 дней погружения модуль импеданса заметно уменьшается, что указывает на снижение коррозионной стойкости. При увеличении времени погружения до 15 дней супергидрофобная поверхность исчезает.

Наряду с измерением ЭИС также контролировались углы смачивания СГФ пленки Ni–Co. Результаты показали, что электроосажденная пленка Ni–Co может сохранять свои супергидрофобные свойства в течение первых 2 дней погружения. Хотя величина θ падает ниже 150° после погружения на 7 дней, он все еще выше 120° , что указывает на хорошую стабильность СГФ пленки Ni–Co в 3.5 масс. % растворе NaCl. После 11 дней погружения θ покрытия Ni–Co близок к 100° , а через 15 дней поверхность становится гидрофильной ($\theta = 70^\circ$).

В [88] были проанализированы свойства супергидрофобных покрытий Ni на медной подложке, полученных электрохимическим путем по методу, описанному в [82], в котором в качестве кристаллического модификатора вместо этилендиаммонийдихлорида использовался NH_4Cl . Добавки NH_4Cl изучались в количестве, г/л: 150, 200, 250 и 300. Сравнение проводилось с результатами, полученными при отсутствии солевых добавок. Никелевые покрытия были получены путем применения двух последовательных плотностей тока. На первом этапе слой массива микроконусов осаждался при более низкой плотности тока (2 А/дм^2 в течение

10 мин). После этого наноконусы были получены соответствующим образом на поверхности прежних микроконусов при более высокой плотности тока (5 А/дм^2 в течение 3 мин). NH_4Cl изменил предпочтительную ориентацию зерен никелевых покрытий с (220) на (111). Электрохимические испытания показали, что NH_4Cl действовал как ингибитор в процессе электроосаждения и замедлял зарождение никелевых отложений. Свежеприготовленные пленки Ni, несмотря на микро-нано иерархическую структуру, были гидрофильными с контактным углом около 0. После 2 недель хранения на воздухе покрытие Ni, полученное в присутствии NH_4Cl , стало супергидрофобным с $\theta > 150^\circ$, но контактный угол покрытия, полученного в отсутствие NH_4Cl , составлял около 110° , т. е. оно не было супергидрофобным. СГФ поверхность демонстрирует хорошую долговременную прочность на воздухе, поскольку θ остается выше 150° даже после 4 месяцев. Для подтверждения возникновения супергидрофобности покрытия Ni из-за адсорбции молекул углеводородов в воздухе СГФ покрытия были выдержаны при 150°C в печи. Через 2 дня воздействия угол смачивания был ниже 90° , что указывает на десорбцию и удаление органических молекул с поверхности покрытия.

Коррозионное поведение супергидрофильных и супергидрофобных покрытий, полученных в присутствии $200 \text{ г/л NH}_4\text{Cl}$, исследовалось в $3.5 \text{ масс. \%}$ растворе NaCl с помощью потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. $E_{\text{кор}}$ супергидрофобного покрытия было на 110 мВ положительнее, а $i_{\text{кор}}$ в 3 раза ниже, чем у супергидрофильной поверхности. Сопротивление переноса заряда (R_{ct}) супергидрофобной поверхности было примерно в 13 раз больше, чем у супергидрофильной поверхности после 30-минутного погружения в $3.5 \text{ масс. \%}$ раствор NaCl . Однако после 24-часового погружения R_{ct} супергидрофобной поверхности снизился и стал близким к значению R_{ct} супергидрофильной поверхности. Но после 48 часов погружения поляризационное сопротивление резко возросло, оказавшись, примерно, в 29 раз больше поляризационного сопротивления, достигнутого при 24-часовом погружении. Такое поведение было обусловлено образованием пассивной оксидной пленки во время погружения. После 21 дня погружения поляризационное сопротивление продолжало расти и было в 240 раз выше, чем после 24 часов погружения. На 36-й день погружения поляризационное сопротивление резко снизилось. СЭМ-изображения покрытия на 40-й день погружения показали образование некоторых ямок диаметром около 5 мкм . Авторы [95] полагают, что микроструктура никелевого покрытия, полученного в присутствии NH_4Cl , с большей вероятностью подходит для формирования пассивной пленки. Они пришли к выводу, что модификаторы кристаллов оказали значительное влияние на микроструктуру отложений и, таким образом, на последующие свойства покрытия.

В работе [89] супергидрофобное покрытие на меди было получено путем реверсивной обработки меди в течение 40 с в растворе $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ с длительностью анодной поляризации 0.05 с , катодной поляризации 0.1 с , с последующей выдержкой

в 0.01 М этанольном растворе стеариновой кислоты. Контактный угол при этом составил 154° . Увеличение длительности реверсивной обработки до 120 с позволило получить СГФ покрытие с контактным углом 158° . Авторы отмечают, что полученные покрытия имели очень низкую механическую устойчивость из-за дендритной структуры поверхности и смывались даже направленной струей воды. Катодное осаждение меди из разбавленного раствора CuSO_4 (0.25 М раствор CuSO_4 , 0.5 М раствор H_2SO_4) при силе тока 0.25 А/см^2 в течение 50 с позволило получить покрытие с контактным углом смачивания 163° . Покрытие показало достаточно высокую коррозионную стойкость в дистиллированной воде, сохраняя супергидрофобность более двух лет. В камере соляного тумана это покрытие сохранялось не более суток. Но при обработке парами 1-додекантиола вместо стеариновой кислоты коррозионная стойкость сохранялась в указанной камере в течение 105 часов. Проведенное авторами соосаждение меди с частицами SiC с последующей обработкой этанольным раствором стеариновой кислоты позволило получить супергидрофобное покрытие, которое в камере соляного тумана обнаружило следы питтинга только через 84 часа выдержки.

Нами получено супергидрофобное покрытие на медном катоде ($20 \times 30 \times 0.5 \text{ мм}$), расположенном между двумя медными анодами, из раствора 0.25 М $\text{CuSO}_4 + 0.5 \text{ М}$ H_2SO_4 при плотности тока 250 мА/см^2 в течение 30 с с последующей выдержкой в 0.01 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 1 ч [79]. Контактный угол составляет $155\text{--}157^\circ$. Морфология супергидрофобной поверхности представлена на рисунке 10.

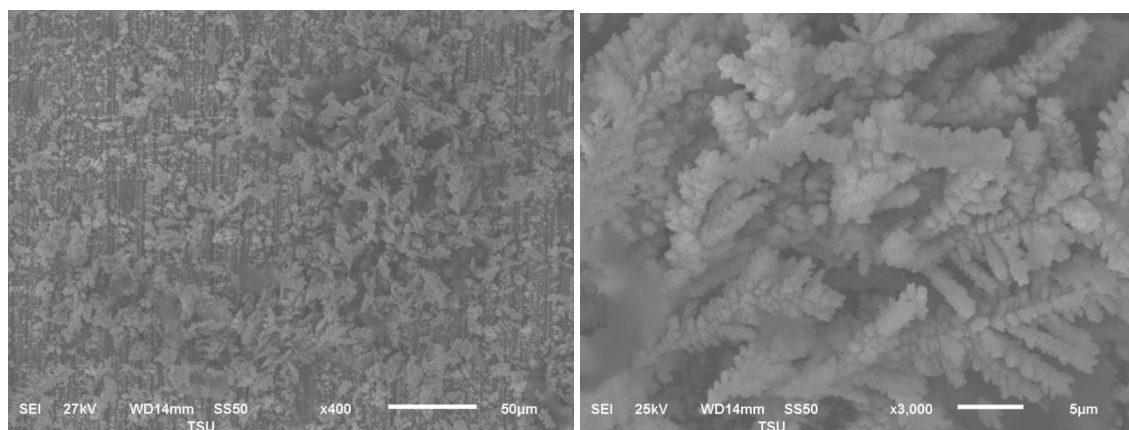


Рисунок 10. СЭМ изображение СГФП на медной пластине после осаждения меди и выдержки в растворе стеариновой кислоты (при разном увеличении).

В условиях 100%-ой влажности в пределах 186 дней супергидрофобное покрытие показало достаточную устойчивость; контактный угол сохранил значение в пределах 150° . Выдержка в течение 46–56 суток образцов с супергидрофобным покрытием в атмосфере со 100% влажностью и содержанием стимуляторов коррозии NH_3 , H_2S и CO_2 попарно и одновременно всех трех в концентрациях, максимально допустимых

для животноводческих помещений по нормам Минсельхоза России [90], показала высокую коррозионную стойкость покрытий. Краевой угол смачивания практически не изменился, следов коррозионных поражений на образцах не обнаружено.

Супергидрофобизация цинка

Супергидрофобизация цинка в [49] была достигнута с использованием углеродных волокон, полученных путем деструкции ацетилена. Слой супергидрофобного углеродного волокна (УВ) на Zn был получен в результате двух последовательных стадий. На первой стадии металлическая дендритная структура Cu формируется на поверхности Zn с помощью гальванической реакции замещения в растворе $0.1 \text{ M CuCl}_2 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. На второй стадии метод химического осаждения из паровой фазы (ацетилен при 350°C) был применен для выращивания УВ на поверхности Zn с использованием закрепленной структуры Cu в качестве катализатора. Наномасштабная структура Cu в сочетании с толщиной УВ в несколько сотен микрометров создает микро-нано шероховатость. ИК Фурье-спектры УВ указывают на существование группы $-\text{C}-\text{H}$. Группа $-\text{C}-\text{H}$ вносит критический вклад в гидрофобность УВ, как указано авторами [55]. Краевые углы смачивания водой голой поверхности Zn, Zn–Cu и Zn–УВ составляют 68.24 ± 1 , 8.03 ± 1 и $153.26 \pm 1^\circ$ соответственно. По расчетам авторов, площадь контакта воды с подложкой Zn составляет 9.84%, что свидетельствует о высоком качестве супергидрофобного покрытия. Важно, что предварительная деаэрация рабочего раствора резко увеличивает скорость коррозии за счет стимуляции катодных и анодных процессов. Дело в том, что в процессе деаэрации удаляется воздушная пленка и облегчается контакт раствора электролита с поверхностью металла. Подобная ситуация, естественно, влияет и на скорость коррозии цинка, в том числе оцениваемую по поляризационным измерениям. Так, плотность тока коррозии незащищенного цинка в 3.5% азрированном растворе NaCl в условиях, исследованных в [49] (комнатная температура), составляет порядка $3.05 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Скорости коррозии Zn–УВ и деазрированного Zn–УВ составляют $2.83 \cdot 10^{-11}$ и $3.18 \cdot 10^{-3}$ соответственно. По сравнению с чистым Zn, УВ может резко снизить как анодную, так и катодную плотность тока, и $E_{\text{кор}}$ смещается от -1250 мВ до примерно -250 мВ (по сравнению с НКЭ). Плотность тока коррозии Zn–УВ уменьшается до 6 порядков величины, меньшей, чем у Zn. Однако при длительном воздействии коррозионной среды защитные свойства покрытия исчезают. После погружения в течение 2 дней материал устойчиво корродировал. Однако супергидрофобная поверхность остается стабильной в течение как минимум 13 месяцев на воздухе. Через 13 месяцев контактный угол 150.5° соответствовал сохранению супергидрофобности.

Peng Wang и др. [91] изучали антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия, электрохимически полученного на пластине Zn в качестве анода в 0.1 М этанольном растворе лауриламина при постоянном потенциале 30 В в течение 30 мин

при 25°C. Спектры РФЭС показали, что пленка, полученная на Zn, в основном состоит из комплекса цинк–лауриламмин. Оголенная поверхность цинка является гидрофильной с углом контакта с водой $62 \pm 3^\circ$, а цинк с покрытием проявляет супергидрофобные свойства с $\theta = 151.2 \pm 3^\circ$. После выдержки в условиях окружающей среды в течение 1 месяца угол смачивания водой покрытого цинка составил $150.5 \pm 3^\circ$. Используя модель Кэсси-Бакстера (13), авторы рассчитали, что доля смоченной поверхности на супергидрофобной пленке составляет 0.2030. На снимке поперечного сечения, полученном с помощью СЭМ, можно заметить, что пленка имеет грубую структуру толщиной около 200 мкм. Супергидрофобные свойства пленки обусловлены наличием папилл и гребневидных структур, а воздух удерживается между этими структурами. Образование папилл объясняется преимущественным осаждением цинк–лауриламина над ямками, которые образуются при неравномерной коррозии цинка при высоком анодном потенциале. Защитная эффективность супергидрофобного покрытия была изучена методом импедансной спектроскопии в 3.5% растворе NaCl после 30 минут экспозиции. По данным авторов, эффективность ингибирования составляет 99.99%. Однако авторы [91] обосновывают отсутствие эффекта ингибирования коррозии супергидрофобной пленкой в имитированной морской атмосферной среде. Это связано с проникновением соленой воды в подложку за счет вытеснения воздуха из карманов покрытия. Но, по их словам, после удаления воды, проникшей в пленку, покрытие восстанавливает супергидрофобность после высыхания.

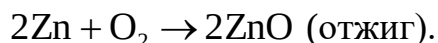
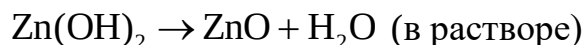
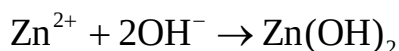
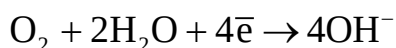
Супергидрофобные поверхности были изготовлены на цинковых подложках путем электроосаждения покрытий ZnO и последующего термического отжига [92]. ZnO является перспективным материалом для создания функциональных структур, для которых существенны физические и химические свойства оксида цинка, его структура и другие характерные параметры. Известны различные формы нано- или микроструктур ZnO, такие как нанопроволоки [93], наностержни [94], нанотрубки [95]. Получение пленок оксида цинка с супергидрофобными свойствами было успешно достигнуто многочисленными методами, включая электрохимическое осаждение [96, 97], химическое осаждение из паровой фазы [98], гидротермальный метод [99] и т. д. В частности, Liu и др. [98] сообщили об обратимом переходе иерархической пленки ZnO из супергидрофобности в супергидрофильность (УФ-излучение, темновой метод) и обратно путем термической обработки ($\theta = 164^\circ$). Однако, согласно [92], большинство методов синтеза требуют сложных операций и использования специфических органических соединений для достижения супергидрофобности. Такие системы легко повреждаются и загрязняются. Одним из наиболее экономически эффективных, доступных и хорошо управляемых методов является электроосаждение ZnO на цинковой подложке. В этом случае получение супергидрофобного покрытия достигается электроформовкой с последующим отжигом, но без химической модификации. В [92] были исследованы морфология пленки, механизм роста,

стабильность и защитная эффективность супергидрофобной поверхности на основе ZnO. Электроформирование поверхностного оксида ZnO проводилась в трехэлектродной электрохимической ячейке с цинковой фольгой в качестве катода и платиновым анодом. Очищенные поверхности цинковых подложек предварительно протравливались в 1 М растворе HCl в течение 4 мин при комнатной температуре для удаления слоя оксида цинка и органических загрязнений. Использовался раствор электролита, содержащий 10 мМ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 0.3 М KCl. Электроосаждение проводилось при постоянном потенциале, равном -1.25 В (SCE), в течение 900 сек. Затем полученную поверхность промывали водой и высушивали на воздухе. Далее осажденные образцы отжигали при 200°C в течение 60 мин в печи. Данные условия оказались оптимальными и позволили получить супергидрофобное покрытие с θ , равным $170 \pm 2^\circ$.

Значения контактных углов составили:

- 1) необработанный Zn – $62 \pm 2^\circ$,
- 2) протравленный в 1.0 М HCl – $29 \pm 2^\circ$,
- 3) электроосажденный при потенциале -1.25 В в течение 900 сек – $40 \pm 2^\circ$,
- 4) отожженный при 200°C в течение 60 мин – $170 \pm 2^\circ$.

СЭМ изображение показало, что после отжига образца появились иерархические микро/наноструктуры, которые обеспечивают необходимую шероховатость для достижения превосходной супергидрофобности на поверхностях. На основании измерений РСА и РФЭС авторы [92] предлагают следующий механизм формирования супергидрофобных поверхностей ZnO на цинковых подложках:

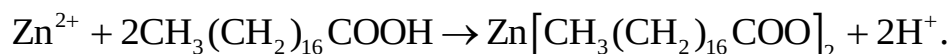


По мнению авторов, кристаллиты ZnO растут преимущественно в определенных ориентациях, что способствует снижению поверхностной энергии. Авторы полагают, что микро/наноструктуры могут удерживать большую часть воздуха внутри образующихся канавок, придавая поверхности превосходную супергидрофобность. Расчет на основе соотношения Кэсси-Бакстера (13) показал, что воздух занимает около 99.1% площади контакта между супергидрофобными поверхностями ZnO и водой. Авторы оценили устойчивость СГФ поверхностей при воздействии воздуха и захоронении в земле в течение 6 месяцев. В то же время значение θ оставалось практически неизменным, что указывает на то, что СГФ поверхность демонстрирует хорошую долгосрочную устойчивость на воздухе и в земле. Коррозионное поведение супергидрофобных поверхностей изучалось методами потенциодинамической

поляризации и импедансной спектроскопии в 3% растворе NaCl. Потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$) положительно увеличивается от -1.05 В голой цинковой подложки до -1.01 В СГФ поверхности. Соответственно, плотность тока коррозии ($i_{\text{кор}}$) образца с СГФ поверхностью ($7.249 \cdot 10^{-5}$ А/см²) уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с чистой цинковой подложкой ($1.663 \cdot 10^{-4}$ А/см²)

Авторы [92] показали, что эти поверхности могут быстро и обратимо переключаться между супергидрофобностью и супергидрофильностью путем чередования УФ-освещения и темного хранения или термического отжига. Поверхности с обратимой смачиваемостью представляют значительный интерес для химических, биологических, электронных и микрофлюидных приложений. Кроме того, в работе [92] были изучены противообледенительные свойства пленок ZnO, в результате чего было установлено, что время замерзания оказалось на 1500 с позже.

Jain и др. [100] получили СГФ покрытие на Zn в два этапа. Они электрохимически осаждали слой Zn с полимодальной морфологией из водного раствора $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, как это было сделано в [92]. Однако на втором этапе они модифицировали свежеприготовленные поверхности путем погружения в 0.01 М метанольный раствор стеариновой кислоты при 22°C на 20 часов. В результате на поверхности образовалась игольчатая и ветвистая фрактальная морфология, которая определяет супергидрофобные свойства с $\theta = 156\text{--}166^\circ$ и углом скольжения $4\text{--}7^\circ$. По данным элементного анализа, обработка электроосажденных покрытий раствором стеариновой кислоты приводит к образованию стеарата цинка:



Исследованы антикоррозионные характеристики полученных супергидрофобных покрытий на основе цинка в 3.5 масс. % растворе NaCl. Наблюдалось значительное снижение $i_{\text{кор}}$ более, чем на порядок величины, по сравнению с непокрытой цинковой подложкой. Такие покрытия были устойчивы в воде в статических и динамических условиях, к механическому истиранию. Отличные супергидрофобные свойства покрытий были продемонстрированы при длительном воздействии воздуха (6 месяцев). «Статический» контактный угол практически не изменился.

В [101] электроосаждение цинка на стальную пластину с переменной плотностью тока позволило получить иерархическую микро-нано структуру. Последующее выдерживание пластины в 0.02 моль/л этанольном растворе стеариновой кислоты (СК) в течение 10 мин привело к образованию супергидрофобного покрытия с $\theta = 158.7^\circ$ и углом скатывания 6.4° . Значение θ на голой стальной поверхности составляет всего 79.1° , а значение θ голой стали, модифицированной СК, увеличилось до 102.6° . Значение угла смачивания водой модифицированных покрытий Zn составляет 158.7° из-за иерархической микро-нано структуры покрытия Zn. Авторы исследовали антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия Zn на стали в 3.5% растворе NaCl методом потенциодинамической поляризации и показали, что

покрытие ингибирует коррозию стали со значением $Z=97.75\%$. Эти данные были подтверждены импедансной спектроскопией. После 7 дней погружения и электрохимического испытания на коррозию значение θ СГФ цинкового покрытия снижается всего до 156.5° .

Супергидрофобизация Al и Mg

В [3] исследовалась защитная эффективность СГФ покрытия, сформированного на магниевом сплаве МА8 с добавками Mn и Ce (Mn – 1.5–2.5% масс. %, Ce – 0.15–0.35% масс. % и Mg – остальное) в 3% растворе NaCl. Для формирования гидрофобных и супергидрофобных покрытий использовался тот же гидрофобизатор, что и в [66]. Сначала проводилось плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) сплава МА8 в силикатно-фторидном электролите. Затем для создания гидрофобного покрытия образец выдерживался в течение 2 часов в 2% растворе гидрофобизатора в 99% декане. Полученное покрытие имело контактный угол $131 \pm 2^\circ$. Для создания супергидрофобного покрытия на гидрофобный слой наносились частицы аэросила ($\theta = 166 \pm 3^\circ$). По данным авторов, толщина гидрофобного покрытия составила один монослой, а супергидрофобного покрытия – 1–3 мкм. СЭМ-изображения супергидрофобного покрытия свидетельствуют о многомодальной шероховатости, обусловленной агрегацией наночастиц аэросила. Антикоррозионные свойства защитных покрытий изучались методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии после выдержки электродов в 3% растворе NaCl в течение получаса. Некоторые результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения потенциала, скорости коррозии и поляризационного сопротивления, наблюдаемые на сплаве МА8 в 3% растворе NaCl.

Покрытие	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/м}^2$	$R_p, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$
Отсутствует	1.37	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^3$
ПЭО	1.34	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^4$
ПЭО+гидрофобизация	1.19	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^6$
ПЭО+супергидрофобизация	1.01	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^7$

Как видно, гидрофобные покрытия снижают скорость коррозии сплава на два порядка, а супергидрофобные покрытия – на три порядка. 24-часовая выдержка в хлоридной среде показала, что супергидрофобное покрытие сохранило почти на порядок более высокие изолирующие характеристики по сравнению с гидрофобным и меньшую тенденцию к снижению значений импеданса со временем.

Для получения супергидрофобного покрытия на сплаве Al AMg3 (масс. %: Mg – 3.2–3.8; Mn – 0.3–0.6; Si – 0.5–0.8; Ti – до 0.1; Cu – до 0.1; Zn – до 0.2; Fe – до 0.5; Al – остальное) [108] использовался тот же гидрофобизатор, что и при

супергидрофобизации сплава МА8 [3]. После ПЭО-обработки сплава и перед обработкой в дисперсии гидрофобизатора поверхность очищалась ультрафиолетовым излучением в плазме озона. Полученное СГФ покрытие характеризуется контактным углом смачивания, равным $165.5 \pm 3.5^\circ$. Антикоррозионные свойства СГФ покрытий изучались после 30-минутной выдержки в 3% растворе NaCl методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. Коррозионный ток при наличии СГФ покрытия на 4 порядка ниже, чем для сплава без покрытия. Согласно данным импеданса, значение $|Z|_{f=0.01}$ для СГФ покрытия на 6 порядков больше, чем при его отсутствии.

В [103] супергидрофобные покрытия на подложках из алюминиевого сплава АА 6061 были получены путем химического травления в щелочном растворе NaOH с последующей пассивацией раствором стеариновой кислоты в этаноле. Химическое травление имеет технологические преимущества, заключающиеся в том, что оно является как экономически эффективным, так и легко масштабируемым. После травления в растворе 1 М NaOH в ультразвуковой ванне, промывки дистиллированной водой протравленная подложка из алюминиевого сплава была высушена при температуре 70°C в закрытой печи в течение более 10 часов. Затем подложка была погружена для пассивации в 0.01 М раствор СК в этаноле. Морфологический анализ образцов был выполнен с помощью СЭМ. Химический состав поверхностей был проанализирован с помощью РСА, ИК Фурье спектрометра и РФЭС.

Угол смачивания на подложке из алюминиевого сплава, протравленной NaOH, снизился до $34 \pm 4^\circ$ по сравнению со значением на исходной подложке, которая составляла $87 \pm 3^\circ$. И только выдержка в растворе СК в течение 24–60 мин привела к увеличению угла смачивания до $155 \pm 1^\circ$. В то же время поверхность подложки покрылась чешуйчатыми микро-нано структурами стеарата алюминия с низкой поверхностной энергией, обусловившими супергидрофобные свойства. Антикоррозионные свойства защитных покрытий изучались методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3.5 масс. % растворе NaCl. Поляризационное сопротивление, рассчитанное по поляризационным кривым СГФ поверхностей, полученных путем пассивации стеариновой кислотой в течение 60 минут, оказалось в 137 раз больше, а модуль импеданса в 70 раз больше для супергидрофобных поверхностей по сравнению с исходной поверхностью из алюминиевого сплава.

В [104] предложен простой метод изготовления СГФ покрытия на алюминии путем комбинации простого процесса химического травления в водном растворе HCl и постмодификации стеариновой кислотой в смеси N,N'-диметилформамида (ДМФ)/воды. Механически полированные алюминиевые листы (чистота 99.99%) выдерживались в 1 М растворе NaOH в течение 1 мин, промывались деионизированной водой и высушивались на воздухе при комнатной температуре.

Затем подложки Al подвергались химическому травлению в 2.6 М водном растворе HCl при комнатной температуре в течение 1.5 мин и промывались деионизированной водой. Далее подложки Al модифицировались в растворе СК в смеси ДМФ/вода, содержащей 0.01 М СК при 99°C в течение 0.5 ч. Авторы исследовали влияние объемного соотношения ДМФ и воды. Снимки СЭМ поверхности Al, протравленной HCl и модифицированной СК в растворителе смеси ДМФ/вода, показывают, что полученные поверхности обладают иерархически шероховатыми структурами. Толщина пленки составила 290–320 нм. Значение «статического» угла смачивания водой увеличивалось с увеличением объемной концентрации ДМФ в смеси, и при концентрации ДМФ 86, 90 и 100% значения θ составляли 154.2, 163.4 и 167.3°, соответственно. При более низких концентрациях ДМФ углы смачивания составляли менее 150°. Антикоррозионные свойства полученного супергидрофобного покрытия изучались методом потенциодинамической поляризации после 0.5, 4 и 48 ч выдержки в 0.6 М растворе NaCl. Результаты показали, что $i_{\text{кор}}$ модифицированной поверхности Al уменьшается, а $E_{\text{кор}}$ увеличивается по сравнению с голой подложкой даже после экспозиции в агрессивном водном растворе NaCl в течение 48 ч.

В [105] супергидрофобизация поверхности алюминия (чистота 99.9%) осуществлялась путем ее анодирования с последующей адсорбцией расплавленной миристиновой кислоты. Перед анодированием образцы отжигали при 500°C в течение 3 ч, полировали, выдерживали в 1 М растворе NaOH в течение 2 мин при 25°C, затем в 1 М растворе HNO₃ в течение 1 мин и промывали в деионизированной воде. Анодирование проводили при постоянном токе 0.32 А/см² в 15 масс. % растворе H₂SO₄ в течение 7 мин при перемешивании. Затем образцы химически модифицировали расплавленной миристиновой кислотой в течение 30 мин при 70°C. Далее пластины промывали в этаноле при 70°C, деионизированной воде и сушили в печи при 80°C в течение 1 ч. После анодирования на поверхности образца фиксировалось множество однородно распределенных нанопор со средним диаметром 50–60 нм. Химическая модификация придавала поверхности особую упорядоченную листообразную структуру. Полученное таким образом СГФ покрытие характеризовалось контактным углом 154°. Способность СГФ поверхности защищать алюминий от коррозии в стерильной морской воде (после 20 мин кипячения, 3.2 масс. % NaCl, pH = 8.02) изучалась методами ПП и импедансной спектроскопии. Измерения проводились после 1 часа экспозиции электрода в растворе. По расчетам авторов, доля смоченных площадей СГФ поверхности составляла 3%. По данным ПП, СГФ поверхность, в основном, влияет на ток анодной реакции алюминия, снижая его на 3 порядка по сравнению с чистым алюминием. Потенциал коррозии смещается в положительную сторону примерно на 0.2 В. По данным ЭИС, сопротивление переносу заряда в присутствии супергидрофобного покрытия увеличивается более, чем в 30 раз, по сравнению с непокрытым алюминием.

В некоторых случаях при получении СГФ покрытий рассматривалось совместное использование высших карбоксилатов и некоторых триалкоксисиланов (ТАС). Например, в [106] образцы сплава АД31 (масс. %: Al – 97.65–99.5, Fe – до 0.5, Si – 0.4–0.6, Mn – до 0.1, Cr – до 0.1, Ti – до 0.15, Cu – до 0.1, Mg – 0.45–0.9, Zn – до 0.2) травили в 10.0% NaOH растворе при $t=65^{\circ}\text{C}$ в течение 10 с (для создания необходимой шероховатости поверхности), промывали и погружали в этанольные растворы стеариновой кислоты и/или различных ТАС на 60 мин при $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$. В качестве супергидрофобизаторов, помимо СК, использовали следующие ТАС: винилтриэтоксисилан (ВС) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и *n*-октилтриметоксисилан (ОТС) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Послойная обработка поверхности сплава АД31 в этанольных растворах ВС ($C_{\text{ВС}} = 10$ ммоль/л, 1 ч), а затем СК ($C_{\text{СК}} = 10$ ммоль/л, 1 ч) позволила получить СГФ покрытие с $\theta = 160^{\circ}$. Послойная гидрофобизация раствором другого ТАС – ОТС с $C_{\text{ОТС}} = 10$ ммоль/л (1 ч), а затем в СК с $C_{\text{СК}} = 10$ ммоль/л ($\tau = 1$ ч) также обеспечивает СГФ ($\theta = 159^{\circ}$). Образцы с супергидрофобными покрытиями были испытаны в различных средах (дистиллированная вода, 3.0 масс. % раствор NaCl, камера солевого тумана). Установлено, что наилучшая устойчивость гидрофобизированной поверхности и защита от коррозии наблюдаются при двухэтапной гидрофобизации поверхности: адсорбция сначала ТАС, предпочтительно ОТС, а затем СК. В дистиллированной воде послойное СГФ покрытие сохраняет эти свойства всего двое суток. Однако гидрофобизация поверхности и ее пассивное состояние сохраняются более месяца. В условиях соляной камеры наиболее устойчивым и гидрофобным остается покрытие, сформированное из растворов ОТС и СК: после 72 ч испытаний $\theta = 101^{\circ}$. Первые признаки коррозии на сплаве, испытанном в соляной камере, появились через 90 ч, что в 30 раз дольше, чем без покрытия. Ни СК, ни ОТС не обеспечивают такой защиты сплава в этих условиях. Согласно поляризационным измерениям в 3% растворе NaCl, наибольшее смещение потенциала питтингообразования $E_{\text{пт}}$ наблюдается при послойной СГФ поверхности Al в ОТС и СК: $E_{\text{пт}} = -0.44$ В по сравнению с $E_{\text{пт}} = -0.51$ В для образца Al без покрытий. Первые питтинговые поражения на образцах Al в 3% растворе NaCl появляются через 4 ч ($\tau_{\text{пт}} = 4$ ч), а для образцов, модифицированных ВС и СК, ОТС и СК $\tau_{\text{пт}} = 25$ и 30 ч соответственно.

Эти же авторы в [107] исследовали антикоррозионные свойства супергидрофобных покрытий, сформированных на образцах алюминиевого сплава 6063 после их лазерного текстурирования (ЛТ) обработкой в растворах ТАС. Использовались водные растворы метилтриэтоксисилана (МТЭС), винилтриметоксисилана (ВТМС), аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и водно-этанольные растворы октилтриэтоксисилана (ОТЭС) и октадецилтриметоксисилана (ОДТМС). После ЛТ и последующей обработки образцов в 10 мМ растворах ВТМС, ОТЭС или ОДТМС поверхность становится супергидрофобной с $\theta = 155, 157$ и 160° соответственно. Свойства ЛТ покрытий в воде постепенно ухудшаются. СГФ

покрытия с ОТЭС и ОДТМС являются наиболее стабильными, сохраняя СГФ состояние в течение 21 и 28 дней, соответственно, однако даже после 70 дней испытаний в воде поверхность остается гидрофобной. В 0.05 М растворе NaCl покрытия ОТЭС и ОДТМС эффективно предотвращают локальную депассивацию. Результаты измерения ЭИС подтверждают более высокую защитную эффективность ОДТМС. В камере солевого тумана первые коррозионные поражения на текстурированном лазером сплаве 6063 с покрытиями ОТЭС и ОДТМС появились через 28 и 32 дня соответственно, тогда как на чистом сплаве это наблюдается через 8 часов испытаний.

В [108] предлагается простой и недорогой метод изготовления супергидрофобного покрытия на алюминии и стали путем химического травления с последующей модификацией стеариновой кислотой. Стальная подложка (масс. %: 96.30 – Fe, 1.34 – Cr, 1.33 – C, 1.03 – Mg) и блок алюминиевого сплава (масс. %: 92.81 – Al, 5.51 – Cu и 1.68 – Mg) были очищены ультразвуком в спирте после механической полировки металлографической абразивной бумагой. Затем их протравили в смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Время травления составило 5 мин для стали и 20 мин для алюминиевого сплава. Затем их промыли, высушили и прогрели в печи при 80° в течение 30 мин. Далее эти подложки погружали в раствор СК и N,N'-дициклогексилкарбодиимида в н-гексане (5 ммоль/л) на 24 ч, а затем высушивали на воздухе. Подготовленные супергидрофобные поверхности стали и алюминиевого сплава показали углы смачивания водой 161 ± 1 и $156 \pm 1^\circ$, соответственно. Анализ РФЭС подтвердил наличие СК на поверхности алюминия и стали. СЭМ изображение СГФ поверхности стали показало полость, похожую на цветок, и островную структуру. Островки диаметром 10–20 мкм распределены среди зерен диаметром около 200 нм. Изображение супергидрофобной поверхности алюминиевого сплава, полученное с помощью СЭМ, показывает наличие микро-нано пор. По данным авторов, СГФ покрытия на Al и стали после 20 суток воздействия сред с pH от 1 до 14 сохранили свои свойства и показали значения θ , более 150° .

В [109] описывается формирование гидрофобного покрытия на сплаве Mg методом гидротермальной кристаллизации. Листы сплава Mg (AZ31) полировали, промывали ацетоном и деионизированной водой в ультразвуковой ванне и высушивали. Затем их помещали в автоклав с суспензией, содержащей соотношение $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3:1$, для формирования конверсионного покрытия гидротальцит/гидромагнезит. Процесс продолжался при 398°C в течение 12 часов. Для получения гидрофобного покрытия образцы погружали в 0.01 М этанольный раствор силанового связующего агента $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{--S}_4\text{--}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ на 12 часов и затем нагревали при 355 К в течение 2 часов. Изображение полученного покрытия, полученное с помощью СЭМ, показало наличие морфологии с иерархической структурой листа лотоса. Измеренный контактный угол составил около 130° . Антикоррозионные свойства гидрофобного покрытия изучались в 3.5%

растворе NaCl с помощью потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. Гидрофобная поверхность демонстрирует более низкие плотности тока коррозии 0.432 мкА/см^2 по сравнению с 89.176 мкА/см^2 , типичными для сплава Mg. Результаты ЭИС показали, что импеданс полученного покрытия достигал 9000 Ом , свидетельствуя, что пленка может служить пассивным слоем с высоким сопротивлением переносу заряда. После 24-часового погружения в хлоридный раствор значение импеданса составило около 4000 Ом , что свидетельствует о том, что пленка все еще способна защищать сплав Mg от коррозии. Авторы отмечают, что, хотя использование силанового связующего агента не позволяет достичь супергидрофобного состояния, его применение экономично и экологично по сравнению с использованием фторалкилсилана и других фторсодержащих смесей.

В [110] оценили антикоррозионные свойства супергидрофобной пленки, полученной на магниевом сплаве AZ31 методом химического осаждения из паровой фазы с плазменным усилением. В качестве сырья использовалась газовая смесь триметилметоксисилана $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ и Ar. Время осаждения изменялось от 10 мин до 30 мин. Гидрофобность и среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки увеличивались с увеличением времени осаждения. Результаты ИК Фурье спектроскопии показали, что поверхность была покрыта гидрофобными группами – CH_3 . Значение контактного угла увеличилось от 105° при 10 мин нанесения покрытия до более 150° при 20 мин и более. Таким образом, супергидрофобные покрытия были сформированы при 20 и 30 мин их нанесения. Антикоррозионные свойства покрытия были исследованы в 5% растворе NaCl. По данным поляризационных кривых, $i_{\text{кор}}$ покрытого образца, полученного в течение 30 мин, на 3 порядка меньше, чем у сплава AZ31 без покрытия. По данным ЭИС, сопротивление переносу заряда этого же образца на два порядка больше, чем у AZ31 без покрытия. Авторы исследовали изменение статического угла смачивания супергидрофобной пленки, нанесенной в течение 30 мин на AZ31, в зависимости от времени погружения в растворы с pH 4, 7 и 10. При pH=4 угол смачивания уменьшался от 152.5° до 128.2° в течение 24 часов нахождения в растворе. При pH=7 статический угол смачивания сохранялся в пределах $150\text{--}140^\circ$ в течение 24 часов. При pH=10 его значение уменьшалось до 91.2° в течение 24 суток.

Другой простой способ получения супергидрофобного покрытия на магниевом сплаве путем химического травления и модификации поверхности описан в [111]. Подложки из магниевом сплава AZ31 (состав, масс. %: Al – 2.5–3.5, Zn – 0.7–1.3, Mn – 0.38, Si – 0.0135, Cu – 0.001, остальное – Mg) были протравлены водным раствором 5 масс. % HNO_3 и 1 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре, затем промыты в сверхчистой воде и этаноле и высушены при температуре около 150°C . Наконец, поверхности магниевом сплава были модифицированы 2.0 масс. % раствором триэтоксиктилсилана в этаноле в течение 0.5 ч и затем нагреты при 150°C в течение 1 ч. Морфология поверхности, состав, смачиваемость и коррозионная

стойкость покрытия были исследованы с помощью СЭМ, РФЭС, измерения угла смачивания и электрохимического метода, соответственно. СЭМ анализ показал, что покрытие магниевового сплава довольно шероховатое и имеет относительно однородную микро- и нанопористую структуру, которая может улавливать большое количество воздуха, что определяет ее супергидрофобность. Значение θ составило около $157.3 \pm 0.5^\circ$ с небольшим углом скольжения менее 10° . СГФ покрытие показало хорошую стабильность на воздухе в течение 3 месяцев с уменьшением угла смачивания всего на $4\text{--}6^\circ$. Элементный анализ показал наличие силановой пленки на модифицированной поверхности магниевового сплава. Согласно данным потенциодинамической поляризации в 3.5% растворе NaCl, магниевый сплав с СГФ покрытием имеет значение $E_{\text{кор}}$ на 0.3 В более положительное и значение $i_{\text{кор}}$ на 3 порядка меньше по сравнению с голым магниевым сплавом. Авторы рассчитали по соотношению Кэсси-Бакстера (13), что воздух занимает 90% поверхности СГФ покрытия, а доля смоченных участков составляет 10%.

Другой простой метод получения супергидрофобного покрытия на Al был предложен в [112]. Подложки Al погружали в раствор NaClO (0.8, 2.0 и 3.0 масс. %) при комнатной температуре на 5–40 мин. Затем образцы переносили в этанольный раствор гексадецилтриметоксисилана на 1 ч, а затем выдерживали при 130°C в течение 0.5 ч в печи. Значения θ и угла скольжения (УС) зависят от концентрации NaClO и времени обработки в нем. Окисление Al 3% раствором NaClO в течение 15 мин с последующей обработкой HTS дало наилучшие результаты: $\theta = 165.4^\circ$, УС = 4.5° . Согласно СЭМ изображению, морфология покрытия в этом случае характеризовалась наличием микропиттингов/наночастиц. Это определяло супергидрофобность поверхности. При хранении на воздухе ($25\text{--}30^\circ\text{C}$, 50~60% Н) в течение двух месяцев супергидрофобное состояние сохранялось, и не было никаких признаков коррозионного поражения. Согласно данным ПП испытаний в 3.5 масс. % растворе NaCl, подложка Al с СГФ покрытием характеризовалась более высоким значением $E_{\text{кор}}$ и более низким значением $i_{\text{кор}}$ по сравнению с чистым Al. Испытания на длительную коррозионную стойкость проводились путем погружения образцов в водный раствор NaCl (3.5 масс. %) при комнатной температуре в течение 7 суток. Гидрофильный образец Al после этого испытания покрылся множеством трещин по всей поверхности. Подложка Al, защищенная СГФ покрытием, после испытания практически не изменилась.

В [113] на примере сплава Al–Mg (AMG) рассматривается дорогостоящий метод сочетания функциональной наноинженерии и наносекундного лазерного текстурирования с соответствующими режимами обработки, позволяющий превратить металл в супергидрофобный материал с исключительными механическими и химическими свойствами. Образцы сплава AMG (состав, масс. %: Al – 95.55, Mg – 2.9, Mn – 0.2, Cr – 0.05, Cu – 0.1, Fe – 0.4, Si – 0.4, Ti – 0.1, Zn – 0.2) после обезжиривания 1 М раствором KOH, промывки деионизированной водой и

сушки подвергались наносекундной лазерной обработке при $t=20-25^{\circ}\text{C}$. Были использованы два различных режима обработки образцов. Образец SPLT соответствовал однократной лазерной обработке, образец ILT соответствовал 10 повторным запускам. Оба типа лазерно-текстурированных образцов подвергались УФ-озоновой обработке. Далее гидрофобный агент фтороксисилан, состав которого приведен выше [66], был хемосорбирован из паровой фазы при $t=95^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч с последующей сушкой в печи в течение 1 ч при 130°C . Это привело к образованию слоя гидрофобного агента с низкой поверхностной энергией поверх лазерно-текстурированной поверхности. Морфология СГФ покрытия образцов SPLT и ILT содержит микро- и наноэлементы текстуры, что свидетельствует об образовании многомодальной шероховатости. Углы смачивания покрытий водой были больше 170° , а углы скатывания $1-2^{\circ}$.

Крайне высокая химическая устойчивость полученных покрытий подтверждена испытаниями в условиях перегретых и пересыщенных паров воды. При этом для обоих образцов наблюдалась незначительная деградация супергидрофобного состояния после 30 циклов, соответствующих 150 мин общего времени контакта с пересыщенными и перегретыми парами и 1200 мин воздействия насыщенных паров при $t=80^{\circ}\text{C}$. Высокая устойчивость супергидрофобного состояния подтверждается постоянством угла смачивания в течение 24 ч контакта с 3 М раствором KCl. По данным ПП электродов с супергидрофобным покрытием, после 10 суток погружения в 3 М раствор KCl образцы SPLT и ILT характеризуются значением $i_{\text{кор}}$ более, чем на 2 порядка, ниже, чем у необработанного образца сплава AMG. Более того, супергидрофобный образец ILT показывает ток коррозии $5 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$, что ниже, чем у образца SPLT. Даже после месяца непрерывного погружения образца ILT в 3 М KCl $i_{\text{кор}}$ оставался $<10^{-8} \text{ А/см}^2$ с $E_{\text{кор}}$ более, чем на 0.6 В, положительным, чем у необработанного образца AMG. Разница в защитных свойствах от коррозии образцов SPLT и ILT обусловлена изменением барьерных свойств модифицированного текстурированного слоя. Кроме того, изготовленные СГФ покрытия на сплаве AMG показали высокую устойчивость к абразивному износу песком и быстрому циклированию температур от жидкого азота до комнатных температур без заметного ухудшения супергидрофобных характеристик. Кроме того, авторы отмечают явление самовосстановления частично разрушенных механическими нагрузками супергидрофобных лазерно-текстурированных поверхностей при простом длительном воздействии атмосферы на поврежденные образцы или при термической обработке при 120°C .

Проблема: что измеряется и почему?

Читатель мог заметить, как часто выше использовалось слово «статический» (по отношению к углам смачивания (контактным углам)). Это представление сегодняшнего преобладающего лексикона в сообществе смачивающих поверхностей.

Мы не случайно сопровождали это слово кавычками в предыдущих разделах. В 2017 году была опубликована статья авторитетного сообщества [114], где они охарактеризовали этот термин как вводящий в заблуждение, а соответствующие измерения как бессмысленные. Значение имеет измерение измеримого угла смачивания, который является величиной, полученной из усредненных локальных контактных углов в каждой точке трехфазной контактной линии [115]. Поэтому выражение «статический угол смачивания» в этой статье следует воспринимать скорее как «измеряемый угол смачивания», который является истинно измеримым. Важно понимать, что мы измеряем. Это именно измеряемый угол смачивания, тогда как «статический угол смачивания» так точно определяется как что-то среднее между углами оттекания и натекания.

Еще более захватывающая вещь связана с параметром f (см. уравнение (13)). Идеи о том, что f и $1-f$ представляют доли твердой поверхности и воздуха, контактирующие с жидкостью, соответственно, по-видимому, остаются довольно популярными и касаются площадей поверхности (см. части настоящего обзора выше). В 2003 году C.W. Extrand убедительно показал [116], что истинный смысл параметров f и шероховатости r обнаруживает себя в ассоциации с линией контакта, а не с площадью поверхности под каплей. Затем было неоднократно подтверждено, что вариационная процедура, приводящая к уравнениям для измеряемых углов смачивания в различных режимах смачивания, не имеет ничего общего с площадями поверхности, а с линией контакта [117–119]. Таким образом, для эффективного измерения характеристик смачивания одной капли необходимо контролировать трехфазную линию контакта, что, по-видимому, является проблемой для многих лабораторий [120].

Другая проблема связана с измерениями характеристик смачивания на наклонных поверхностях. Излюбленным решением в исследованиях, связанных с этой проблемой, было закрепление сидячей капли на горизонтальной поверхности с последующим наклоном [121–125]. Проблема в том, что закрепление капли на горизонтальной поверхности, которая затем наклоняется, и на уже наклонной поверхности – это две физически разные задачи. В первом случае линия контакта должна быть окружностью, не искажающейся при наклоне из-за удерживающих сил. Во втором случае линия контакта представляет собой овал, и нет никаких оснований ожидать, что углы скольжения и все виды контактных углов будут одинаковыми. Измерения контактных углов на поверхностях, наклоненных перед закреплением капель, представляют собой особую проблему, поскольку из-за овальной формы контактной линии, (i) локальный контактный угол испытывает не менее 4 экстремумов вдоль контактной линии [115], (ii) небольшой наклон подложки в сторону камеры для удобства позиционирования базовой линии, рекомендуемый некоторыми производителями оборудования, вносит дополнительные погрешности; (iii) подгонка формы капли на основе уравнения Юнга-Лапласа не имеет ничего

общего с овалами и другими искаженными фигурами и т. д. Само собой разумеется, что многие явления, рассмотренные выше как процессы, связанные с коррозией или обледенением, происходят не обязательно на горизонтальных поверхностях.

Интересная вещь вытекает из общепринятых в научном сообществе протоколов измерения контактных углов [126]. Зависимость контактных углов от размера капли там не упоминается. Однако то, что такая зависимость, безусловно, имеет место, не является откровением. Недавно было выведено и проанализировано соответствующее приближенное уравнение [115]:

$$\cot \theta_1 / \cot \theta_2 \approx \sqrt{R_1 / R_2}, \quad (14)$$

где θ_i и R_i – измеряемые контактные углы и линейные размеры (радиусы) капель, соответственно. Может возникнуть вопрос, почему в это уравнение не включены масса капли или плотность жидкости. Его следует воспринимать именно как приближенное, как известное уравнение для периода колебаний маятника $T \sim \sqrt{1/g}$, не включающее угол отклонения, что разумно только при малых отклонениях. По аналогии, если бы уравнение (14) получило некоторую коррекцию в следующем порядке приближения, то зависимость от массы (плотности) капли обязательно возникла бы. Следующая экспериментальная задача, связанная с уравнением (14), состоит в том, чтобы выяснить, каковы отклонения от экспериментально наблюдаемых измеряемых контактных углов в зависимости от размера капли, природы жидкости и т. д. Ясно, что, чем больше капля, тем больше должны возникать отклонения.

Заключение

Электрохимическая коррозия металлов протекает с участием молекул воды в анодных и катодных парциальных электродных реакциях. Примерами служат катодные процессы кислородной и водородной деполяризации и механизмы анодной ионизации металлов по Хойслеру [33–35], Бокрису [36, 37] и Колотыркину-Флорианович [38]. В соответствии с этим гидрофобные (измеряемый контактный угол $\theta \geq 120^\circ$) и СГФ (супергидрофобные, $\theta \geq 150^\circ$) покрытия, основная роль которых заключается в создании барьера для доступа воды к металлической подложке, защищают металлы от коррозии. Однако пористая или богатая неровностями природа СГФ покрытий не создает полного прекращения доступа воды к металлу. Наличие до 10% смоченных участков на СГФ покрытии допускает возникновение двойного электрического слоя, электрохимической коррозии и проведение электрохимических измерений. Поскольку деградация СГФ покрытий сопровождается уменьшением измеряемого угла смачивания, то о стабильности покрытия лучше всего судить на основе зависимости $\theta(t)$.

В обзоре представлены методы (зачастую весьма затратные) получения СГФ покрытий на стали [2, 53–62, 64, 65, 67, 68, 70], Zn [49, 50, 91–101], Cu [40, 76–83, 85,

87–89], Al [74, 102, 108, 112, 113] и Mg [3, 109–111, 113], основанные на использовании лазерного текстурирования поверхности металла и плазменного травления с целью создания многомодальной шероховатости с последующим нанесением слоя вещества с низкой поверхностной энергией, в первую очередь, фтороксисиланов. Такие покрытия характеризуются измеряемыми углами смачивания $>170^\circ$, высокой стойкостью к абразивному износу песком, низким значением $i_{\text{кор}}$ ($\sim 10^{-8}$ А/см²) в 3 М растворе KCl. Исследование кинетических параметров парциальных электродных реакций на углеродистой стали с СГФ покрытием такого типа в растворе x М HCl + $(1-x)$ М NaCl показало, что они близки к таковым на незащищенной стальной поверхности. Это объясняется значительной шероховатостью СГФ покрытия, к результатам которой относится истинное значение площади смоченной поверхности, превышающее кажущееся значение на порядок.

Помимо этих методов получения СГФ покрытий, предлагаются простые, дешевые и экологически чистые способы, основанные на химическом травлении поверхности металла, химическом или электрохимическом осаждении металлов одинаковой или разной природы с последующей обработкой экологически безопасными гидрофобизаторами типа миристиновой или стеариновой кислот. Хороший эффект показала послойная обработка поверхности сплавов Al в этанольных растворах триалкоксисиланов, а затем СК после предварительного травления в щелочном растворе. Полученное СГФ покрытие характеризовалось контактным углом около 160° и испытывалось в различных средах (дистиллированная вода, 3.0 масс. % раствор NaCl, камера солевого тумана).

Для супергидрофобизации цинка предложены методы осаждения углеродных волокон, полученных деструкцией ацетилена, электрохимическое осаждение комплекса цинк-лауриламмин, электроосаждение покрытий ZnO и последующий термический отжиг без химической модификации, а также методы химической модификации поверхности с использованием СК.

СГФ покрытия на меди были изготовлены не только указанными выше способами, но и электроосаждением Ni или сплава Ni–Co без применения каких-либо материалов с низкой поверхностной энергией. Свежесформированные пленки таких покрытий являются гидрофильными, но после двухнедельной выдержки на воздухе они становятся СГФ ($\theta = 155, 163^\circ$). Супергидрофобизация, по-видимому, достигается за счет образования поверхностных оксидов и адсорбции углеводородов из атмосферного воздуха. Долговечность супергидрофобности оценивалась путем выдерживания СГФ покрытия из сплава Ni–Co на воздухе в течение более 4 месяцев.

В большинстве случаев защитная эффективность супергидрофобных покрытий исследуется после 0.5- или 1-часовой выдержки в растворах хлорида натрия, в редких случаях – после нескольких дней и еще реже – после месяца. Обычно коррозионные поражения наблюдаются в некоторых случаях после нескольких часов выдержки, в

лучшем случае – после месячной выдержки в солевом растворе. В воздушной атмосфере СГФ покрытия часто остаются стабильными в течение нескольких лет.

Результаты, обобщенные выше, позволяют нам предположить некоторую будущую потребность в исследованиях, в которых СГФ покрытия будут испытываться с существенно большей продолжительностью, приближающейся к реалистичным временам воздействия в промышленных и/или сельскохозяйственных приложениях. В то же время, как было показано в предыдущем разделе, другой потребностью является некоторое улучшение качества измерений видимого угла смачивания. Это будет относиться к сосредоточению на трехфазной контактной линии, параметры которой имеют решающее значение для расчетов соотношения смоченного/несмоченного, а не на площади поверхности под каплей [116]. Особую сложность представляет определение смачивающих свойств, когда капли закрепляются на наклонных поверхностях, а не на горизонтальных, которые затем наклоняются. При этом линия контакта оказывается овальной, а не круговой, что приводит к немонотонной зависимости локальных краевых углов от азимутального угла на поверхности и затрудняет корректное определение измеряемых краевых углов [115] при использовании такого оборудования, как обычные гониометры. Кроме того, зависимость измеряемых краевых углов от размера капли, ранее неоспоримая и имеющая в [115] свое оценочное выражение, названное формулой котангенса (14), заставляет задуматься о том, не нуждаются ли определения супергидрофобности и супергидрофильности в некоторой корректировке, в то время как общепринятые протоколы измерений явно не содержат такой зависимости [126].

Заключение

АКД – алкилкетеновый димер;

АПТЭС – аминопропилтриэтоксисилан;

ВС – винилтриэтоксисилан;

ВТМС – винилтриметоксисилан;

ГМДСО – гексаметилдисилоксан;

ДМФ – диметилформамид;

КП – конверсионное покрытие;

ЛТ – лазерное текстурирование;

МП – магнетитное покрытие;

МТЭС – метилтриэтоксисилан;

НКЭ – насыщенный каломельный электрод;

ОДТМС – октадецилтриметоксисилан;

ОТС – октилтриметоксисилан;

ОТЭС – октилтриэтоксисилан;

ОФП – оксифосфатное покрытие;

ОЦП – открытоцепной потенциал;

ПДМС – полидиметилсилоксан;
ПИ – поляризационные измерения;
ПП – потенциодинамическая поляризация;
ПЭА – полиэфиракрилат;
ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование;
СГФ – супергидрофобный;
СГФП – супергидрофобное покрытие;
СК – стеариновая кислота;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТАС – триалкоксисилан;
УВ – углеродное волокно;
УС – угол скольжения;
ЦТАБ – цетилтриметиламмонийбромид;
ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия.

Благодарности

Оба автора считают себя обязанными сослаться на более ранние обсуждения этой темы с заслуженным деятелем науки и техники Российской Федерации, профессором Владимиром Ильичом Вигдоровичем (*19.08.1937–†05.10.2018), чей вклад в будущие исследования оказал значительное влияние на наше понимание смачивания поверхностей и гидрофобизации, а также на интерпретацию представленных здесь результатов.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина. Работа частично (Л.Е.Ц.) поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037).

Список литературы

1. Л.Б. Бойнович и А.М. Емельяненко, Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение, *Успехи химии*, 2008, 77, № 7, 619–638. doi: [10.1070/RC2008v077n07ABEH003775](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775)
2. Д.А. Алпысбаева, Д.Б. Вершок, А.М. Емельяненко, О.В. Батищев, Ю.И. Кузнецов и Л.Б. Бойнович, Супергидрофобизация низкоуглеродистой стали с конверсионными покрытиями, *Коррозия: материалы, защита*, 2013, № 8, 42–47.
3. С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, С.П. Синебрюхов, И.Е. Вялый, А.С. Пашинин, А.М. Емельяненко и Л.Б. Бойнович, Супергидрофобные композитные покрытия на поверхности магниевого сплава, *Вестник ДВО РАН*, 2013, № 5, 3–11.

-
4. Y. Wang, J. Xue, Q. Wang, Q.Q. Chen and J. Ding, Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, no. 8, 3370–3381. doi: [10.1021/am400429q](https://doi.org/10.1021/am400429q)
 5. G. Momen and M. Farzaneh, Facile approach in the development of icephobic hierarchically textured coatings as corrosion barrier, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **299**, 41–46. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.01.179](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.179)
 6. R. Menini, Z. Ghalimi and M. Farzaneh, Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys, *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2011, **65**, no. 1, 65–69. doi: [10.1016/j.coldregions.2010.03.004](https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.03.004)
 7. A. Lazauskas, A. Cuobiene, I. Prosycevas, V. Baltrusaitis, V. Grigaliunas, P. Narmontas and J. Baltrusaitis, Water droplet behavior on superhydrophobic SiO₂ nanocomposite films during icing/deicing cycles, *Mater. Charact.*, 2013, **82**, 9–16. doi: [10.1016/j.matchar.2013.04.017](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.04.017)
 8. M. Zou, S. Beckford, R. Wei, C. Ellis, G. Hatton and M.A. Miller, Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, no. 8, 3786–3792. doi: [10.1016/j.apsusc.2010.11.149](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.149)
 9. A.J. Meuler, J.D. Smith, K.K. Varanasi, J.M. Mabry, G.H. McKinley and R.E. Cohen, Relationships between water wettability and ice adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, no. 11, 3100–3110. doi: [10.1021/am1006035](https://doi.org/10.1021/am1006035)
 10. G. Momen, R. Jafari and M. Farzaneh, Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **349**, 211–218. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.04.180](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.180)
 11. C. Antonini, M. Innocenti, T. Horn, M. Marengo and A. Amirfazli, Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems, *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2011, **67**, nos. 1–2, 58–67. doi: [10.1016/j.coldregions.2011.02.006](https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.02.006)
 12. V. Bahadur, L. Mishchenko, B. Hatton, J.A. Taylor, J. Aizenberg and T. Krupenkin, Predictive model for ice formation on superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2011, **27**, no. 23, 14143–14150. doi: [10.1021/la200816f](https://doi.org/10.1021/la200816f)
 13. L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J.A. Taylor, T. Krupenkin and J. Aizenberg, Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets, *ACS Nano*, 2010, **4**, no. 12, 7699–7707. doi: [10.1021/nn102557p](https://doi.org/10.1021/nn102557p)
 14. Y. Zhou, S. Niu and J. Lü, The influence of freezing drizzle on wire icing during freezing fog events, *Advances in Atmospheric Sciences*, 2013, **30**, 1053–1069. doi: [10.1007/s00376-012-2030-y](https://doi.org/10.1007/s00376-012-2030-y)
 15. V.F. Petrenko, The effect of static electric fields on ice friction, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**, 1216–1219. doi: [10.1063/1.357850](https://doi.org/10.1063/1.357850)
 16. IEEE guide for test methods and procedures to evaluate the electrical performance of insulators in freezing conditions, *IEEE Std 1783–2009*, 2009, 1–38. doi: [10.1109/IEEESTD.2009.5291198](https://doi.org/10.1109/IEEESTD.2009.5291198)

-
17. M. Farzaneh and O.T. Melo, Flashover performance of insulators in the presence of short icicles, *Int. J. Offshore Polar Eng.*, 1994, **4**, no. 2, 112–118.
 18. C. Laforte, J.I. Laforte and J.C. Carrier, How a solid coating can reduce the adhesion of ice on a structure, *Proceedings of the International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (IWAIS)*, 2002, 1–5.
 19. S.A. Kulinich, S. Farhadi, K. Nose and X.W. Du, Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent? *Langmuir*, 2011, **27**, no. 1, 25–29. doi: [10.1021/la104277q](https://doi.org/10.1021/la104277q)
 20. V.F. Petrenko and S. Peng, Reduction of ice adhesion to metal by using self-assembling monolayers (SAMs), *Can. J. Phys.*, 2003, **81**, nos. 1–2, 387–393. doi: [10.1139/p03-014](https://doi.org/10.1139/p03-014)
 21. J.L. Laforte, M.A. Allaire and J. Laflamme, State-of-the-art on power line de-icing, *Atmos. Res.*, 1998, **46**, no. 1, 143–158. doi: [10.1016/S0169-8095\(97\)00057-4](https://doi.org/10.1016/S0169-8095(97)00057-4)
 22. J.J. Victor, D. Facchini and U. Erb, A low-cost method to produce superhydrophobic polymer surfaces, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 3690–3697. doi: [10.1007/s10853-011-6217-x](https://doi.org/10.1007/s10853-011-6217-x)
 23. D. Zhang, L. Wang, H. Qian and X. Li, Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, *J. Coat. Technol. Res.*, 2016, **13**, no. 1, 11–29. doi: [10.1007/s11998-015-9744-6](https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6)
 24. Linda Y.L. Wu, Q. Shao, X.C. Wang, H.Y. Zheng and C.C. Wong, Hierarchical structured sol–gel coating by laser textured template imprinting for surface superhydrophobicity, *Soft Matter*, 2012, **8**, no. 23, 6232–6238. doi: [10.1039/C2SM25371B](https://doi.org/10.1039/C2SM25371B)
 25. В.С. Багоцкий, Л.Н. Некрасов и Н.А. Шумилова, Электрохимическое восстановление кислорода, *Успехи химии*, 1965, **34**, № 10, 1697–1720.
 26. Л.И. Антропов и В.Ф. Панасенко, О механизме ингибирующего действия органических веществ сероводородной коррозии металлов, *Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита металлов*, Москва, Изд-во ВИНТИ, 1975, № 4, 46–112.
 27. А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А. Иофа и Б.Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Москва, Изд-во МГУ, 1952, 319 с.
 28. А.Н. Фрумкин, *Перенапряжение водорода. Избранные труды*, Москва, Наука, 1988, 240 с.
 29. V.I. Vigdorovich, T.P. D'yachkova, O.L. Pupkova and L.E. Tsygankova, Interrelation between kinetics of the hydrogen ion reduction on iron and the hydrogen diffusion flux into carbon steel in acidic solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, **37**, 1249–1257. doi: [10.1023/A:1013275427029](https://doi.org/10.1023/A:1013275427029)
 30. V. Marinović and A.R. Despić, Pyrophosphoric acid as a source of hydrogen in cathodic hydrogen evolution on silver, *Electrochim. Acta*, **44**, no. 23, 4073–4077. doi: [10.1016/S0013-4686\(99\)00123-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00123-1)

-
31. M.R. Gennero de Chialvo and A.C. Chialvo, Existence of two sets of kinetic parameters in the correlation of the hydrogen electrode reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, no. 5, 1619–1622. doi: [10.1149/1.1393407](https://doi.org/10.1149/1.1393407)
 32. C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia and H. Perrot, Investigation of hydrogen adsorption-absorption into thin palladium films: I. Theory, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, no. 11, A1925–A1936. doi: [10.1149/1.1797033](https://doi.org/10.1149/1.1797033)
 33. K. Bonhöffer and K.E. Heusler, Abhängigkeit der anodischen Eisenauflösung von der Säurekonzentration, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 1956, **8**, nos. 5–6, 390–393. doi: [10.1524/zpch.1956.8.5.6.390](https://doi.org/10.1524/zpch.1956.8.5.6.390)
 34. K. Bonhöffer and K.E. Heusler, Bemerkung über die anodische Auflösung von Eisen, *Z. Elektrochemie*, 1957, **61**, no. 1, 122–123.
 35. K.E. Heusler, Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des aktiven Eisens in sauren Lösungen, *Z. Elektrochemie*, 1958, **62**, no. 5, 582–587.
 36. J.O'M. Bockris, D. Drazic and A.R. Despic, The electrode kinetics of the dissolution and deposition of iron, *Electrochim. Acta*, 1961, **4**, nos. 2–4, 325–361. doi: [10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
 37. J.O'M. Bockris and D. Drazic, Kinetic of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities, *Electrochim. Acta*, 1962, **7**, no. 3, 293–313. doi: [10.1016/0013-4686\(62\)87007-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)87007-8)
 38. G.M. Florianovich, L.A. Sokolova and Ya.M. Kolotyrkin, On the mechanism of the anodic dissolution of iron in acid solutions, *Electrochim. Acta*, 1967, **12**, no. 7, 879–887. doi: [10.1016/0013-4686\(67\)80124-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5)
 39. J.L. Song, W.J. Xu, X. Liu, Z.F. Wei and Y. Lu, Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces on Al substrates via a facile chemical deposition process, *Materials Letters*, 2012, **87**, 43–46. doi: [10.1016/j.matlet.2012.07.077](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.077)
 40. S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh and M.A. Arenas, Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process, *Surface Coatings Technology*, 2015, **276**, 296–304. doi: [10.1016/j.surfcoat.2015.07.010](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.010)
 41. R. Blossey, Self-cleaning surfaces – virtual realities, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 301–306. doi: [10.1038/nmat856](https://doi.org/10.1038/nmat856)
 42. R. Fürstner, W. Barthlott, C. Neinhuis and P. Walzel, Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2005, **21**, no. 3, 956–961. doi: [10.1021/la0401011](https://doi.org/10.1021/la0401011)
 43. B. Bhushan, Y.C. Jung and K. Koch, Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2009, **25**, no. 5, 3240–3248. doi: [10.1021/la803860d](https://doi.org/10.1021/la803860d)
 44. R. Langer and D.A. Tirrell, Designing materials for biology and medicine, *Nature*, 2004, **428**, 487–492. doi: [10.1038/nature02388](https://doi.org/10.1038/nature02388)

-
45. Y. Liu, L. Mu, B. Liu and J. Kong, Controlled switchable surface, *Chemistry. A European Journal*, 2005, **11**, no. 9, 2622–2631. doi: [10.1002/chem.200400931](https://doi.org/10.1002/chem.200400931)
46. E. Bormashenko, Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, **345**, nos. 1–3, 163–165. doi: [10.1016/j.colsurfa.2009.04.054](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.054)
47. A.A. Thorpe, V. Peters, J.R. Smith, T.G. Nevell and J. Tsibouklis, Poly(methylpropenoxyfluoroalkylsiloxane)s: a class of fluoropolymers capable of inhibiting bacterial adhesion onto surfaces, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **104**, no. 1, 37–45. doi: [10.1016/S0022-1139\(00\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00225-6)
48. T. Nishino, M. Meguri, K. Nakamae, M. Matsushita and Y. Ueda, The Lowest Surface Free Energy Based on $-\text{CF}_3$ Alignment, *Langmuir*, 1999, **15**, no. 13, 4321–4323. doi: [10.1021/la981727s](https://doi.org/10.1021/la981727s)
49. R. Qiu, D. Zhang and P. Wang, Superhydrophobic-carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition, *Cor. Sci.*, 2013, **66**, 350–359. doi: [10.1016/j.corsci.2012.09.041](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.041)
50. Y. Qing, C. Yang, C. Hu, Y. Zheng and C. Liu, A facile method to prepare superhydrophobic fluorinated polysiloxane/ZnO nanocomposite coatings with corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **326**, 48–54. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.11.100](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.100)
51. J.T. Simpson, S.R. Hunter and T. Aytug, Superhydrophobic materials and coatings: a review, *Rep. Prog. Phys.*, 2015, **78**, no. 8, 086501. doi: [10.1088/0034-4885/78/8/086501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/8/086501)
52. E. Vazirinasab, R. Jafari and G. Momen, Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review, *Surface and Coatings Technology*, 2018, **341**, 40–56. doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.11.053](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053)
53. L. Ejenstam, M. Tuominen, J. Haapanen, J.M. Makela, J. Pan, A. Swerin and P.M. Claesson, Long-term corrosion protection by a thin nano-composite coating, *Applied Surface Science*, 2015, **357**, 2333–2342. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.09.238](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.238)
54. L. Ejenstam, A. Swerin, J. Pan and P.M. Claesson, Corrosion protection by hydrophobic silica particle-polydimethylsiloxane composite coating, *Cor. Sci.*, 2015, **99**, 89–97. doi: [10.1016/j.corsci.2015.06.018](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.06.018)
55. L. Ejenstam, L. Ovaskainen, I. Rodriguez-Meizoso, L. Wegberg, J. Pan, A. Swerin and P.M. Claesson, The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection – The AKD example, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **412**, 56–64. doi: [10.1016/j.jcis.2013.09.006](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.09.006)
56. D. Yu, J. Tian, J. Dai and X. Wang, Corrosion resistance of three-layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in seawater, *Electrochim. Acta*, 2013, **97**, 409–419. doi: [10.1016/j.electacta.2013.03.071](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.071)
57. L.B. Boinovich, S.V. Gnedenkov, D.A. Alpysbaeva, V.S. Egorkin, A.M. Emelyanenko, S.L. Sinebryukhov and A.K. Zaretskaya, Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers, *Cor. Sci.*, 2012, **55**, 238–245. doi: [10.1016/j.corsci.2011.10.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.023)

-
58. Yu.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, S.F. Timashev, A.B. Solovyeva, P.I. Misurkin, V.A. Timofeeva and S.G. Lakeev, Features of formation of magnetite coatings on low carbon steel in hot nitrate solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, **46**, 1155–1166.
59. С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова и А.Г. Завидная, *Плазменное электролитическое окислирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах*, Владивосток, Дальнаука, 2008, 144 с.
60. A.M. Emelyanenko, F.M. Shagieva, A.G. Domantovsky and L.B. Boinovich, Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **332**, 513–517. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.01.202](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.202)
61. A. Garcia-Giron, J.M. Romano, Y. Liang, B. Dashtbozorg, H. Dong, P. Penchev and S.S. Dimov, Combined surface hardening and laser patterning approach for functionalising stainless steel surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **439**, 516–524. doi: [10.1016/j.apsusc.2018.01.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.012)
62. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, N.V. Shel, L.G. Knyazeva and E.D. Tanygina, The effect of nanocomposite superhydrophobic coating on corrosion and kinetics of electrode processes on steel in 0.5 M NaCl solution, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, **53**, no. 7, 1209–1214. doi: [10.1134/S2070205117070176](https://doi.org/10.1134/S2070205117070176)
63. D. Lv, J. Ou, M. Xue and F. Wang, Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution, *Applied Surface Science*, 2015, **333**, 163–169. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.02.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.012)
64. E.Y. Shel, V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and M.B. Vigdorowitsch, Influence of the acidity of the medium and the activity of chloride ions on kinetics of partial electrode reactions on steel with a superhydrophobic surface in chloride media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 528–541. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-4)
65. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, A.M. Emel'yanenko, M.N. Uryadnikova and E.Yu. Shel, The effect of superhydrophobic coating on the electrochemical behavior of carbon steel in chloride and hydrogen sulfide-chloride environments, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 1, 171–181. doi: [10.17675/2305-6894-2020-10-1-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-1-10)
66. L. Boinovich and A. Emel'yanenko, A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contact of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2012, **179**, 133–141. doi: [10.1016/j.cis.2012.06.010](https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.010)
67. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, M.N. Uryadnikova, K.A. Emel'yanenko, E.V. Chulkova and A.A. Uryadnikov, Protective effect of superhydrophobic coatings on carbon steel in different environments, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1157–1167. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-19](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-19)

-
68. В.И. Вигдорович и С.А. Закурнаев, Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, № 2, 17–22.
69. L.B. Boinovich and A.M. Emel'yanenko, The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface, *Colloids Surf., A*, 2015, **481**, 167–175. doi: [10.1016/j.colsurfa.2015.05.003](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.003)
70. L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, A.V. Dorokhov, L.G. Knyazeva, N.V. Shel and L.D. Rodionova, Protection of steel with a superhydrophobic coating against atmospheric corrosion in conditions of livestock buildings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1638–1645. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-16)
71. T. Xiang, S. Ding, C. Li, S. Zheng, W. Hu, J. Wang and P. Liu, Effect of current density on wettability and corrosion resistance of superhydrophobic nickel coating deposited on low carbon steel, *Mater. Des.*, 2017, **114**, 65–72. doi: [10.1016/j.matdes.2016.10.047](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.047)
72. J. Tan, J. Hao, Z. An and C. Liu, Simple fabrication of superhydrophobic nickel surface on steel substrate via electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, **12**, no. 1, 40–49, doi: [10.20964/2017.01.15](https://doi.org/10.20964/2017.01.15)
73. H. Gao, S. Lu, W. Xu, S. Szunerits and R. Boukherroub, Controllable fabrication of stable superhydrophobic surfaces on iron substrates, *RSC Adv.*, 2015, **5**, no. 51, 40657–40667. doi: [10.1039/c5ra02890f](https://doi.org/10.1039/c5ra02890f)
74. A.B.D. Cassie and S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 546–551. doi: [10.1039/TF9444000546](https://doi.org/10.1039/TF9444000546)
75. Yu.I. Kuznetsov and G.V. Redkina, Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media, *Coatings*, 2022, **12**, no. 2, 149. doi: [10.3390/coatings12020149](https://doi.org/10.3390/coatings12020149)
76. T. Liu, S. Chen, S. Cheng, J. Tian, X. Chang and Y. Yin, Corrosion behavior of superhydrophobic surface on copper in seawater, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, no. 28, 8003–8007. doi: [10.1016/j.electacta.2007.06.072](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.072)
77. S. Chen, Y. Chen, Y. Lei and Y. Yin, Novel strategy in enhancing stability and corrosion resistance for hydrophobic functional films on copper surfaces, *Electrochem. Communications*, 2009, **11**, no. 8, 1675–1679. doi: [10.1016/j.elecom.2009.06.021](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.06.021)
78. Z. Chen, L. Hao, A. Chen, Q. Song and C. Chen, A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method, *Electrochim. Acta*, 2012, **59**, 168–171. doi: [10.1016/j.electacta.2011.10.045](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.045)
79. Л.Е. Цыганкова, А.А. Урядников, А.В. Дорохов, Н.В. Шель, А.Н. Дорохова и Н.А. Курьято, Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом, *Практика противокоррозионной защиты*, 2021, **26**, № 1, 7–16. doi: [10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1)
80. P. Wang, D. Zhang, R. Qiu and J. Wu, Super-hydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium, *Cor. Sci.*, 2014, **83**, 317–326. doi: [10.1016/j.corsci.2014.02.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.028)

-
81. P. Wang, D. Zhang, R. Qiu and J. Wu, Green approach to fabrication of a super-hydrophobic film on copper and the consequent corrosion resistance, *Cor. Sci.*, 2014, **80**, 366–373. doi: [10.1016/j.corsci.2013.11.055](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.055)
82. S. Esmailzadeh, S. Khorsand, K. Raeissi and F. Ashrafizadeh, Microstructural evolution and corrosion resistance of super-hydrophobic electrodeposited nickel films, *Surface and Coatings Technology*, 2015, **283**, 337–346. doi: [10.1016/j.surfcoat.2015.11.005](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.005)
83. S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh and M.A. Arenas, Super-hydrophobic nickel–cobalt alloy coating with micro-nano flower-like structure, *Chem. Eng. J.*, 2015, **273**, 638–646. doi: [10.1016/j.cej.2015.03.076](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.076)
84. J. Long, M. Zhong, H. Zhang and P. Fan, Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **441**, 1–9. doi: [10.1016/j.jcis.2014.11.015](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.015)
85. P. Liu, L. Cao, W. Zhao, Y. Xia, W. Huang and Z. Li, Insights into the superhydrophobicity of metallic surfaces prepared by electrodeposition involving spontaneous adsorption of airborne hydrocarbons, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **324**, 576–583. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.10.170](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.170)
86. L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.S. Pashinin, C.H. Lee, J. Drelich and Y.K. Yap, Origins of thermodynamically stable superhydrophobicity of boron nitride nanotubes coatings, *Langmuir*, 2012, **28**, no. 2, 1206–1216. doi: [10.1021/la204429z](https://doi.org/10.1021/la204429z)
87. S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, M.A. Arenas and A. Conde, Corrosion behaviour of super-hydrophobic electrodeposited nickel–cobalt alloy films, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **364**, 349–357. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.12.122](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.122)
88. M. Hashemzadeh, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh and S. Khorsand, Effect of ammonium chloride on microstructure, super-hydrophobicity and corrosion resistance of nickel coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2015, **283**, 318–328. doi: [10.1016/j.surfcoat.2015.11.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.008)
89. В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова и Н.А. Поляков, Влияние условий электролиза и компонентов электролита на свойства супергидрофобных покрытий на основе меди, *Успехи в химии и химической технологии*, 2021, **35**, № 5, 72–73.
90. В.Н. Кузьмин, В.Ф. Федоренко и С.Н. Сазонов, *Справочник фермера*, Москва, Росинформагротех, 2013, 616 с.
91. P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, J. Wu and Y. Wan, Super-hydrophobic film prepared on zinc and its effect on corrosion in simulated marine atmosphere, *Cor. Sci.*, 2013, **69**, 23–30. doi: [10.1016/j.corsci.2012.10.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.025)
92. B. Zhang, S. Lu, W. Xu and Y. Cheng, Controllable wettability and morphology of electrodeposited surfaces of zinc substrates, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **360**, 904–914. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.11.083](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.083)

-
93. P. Colson, A. Schrijnemakers, B. Vertruyen, C. Henrist and R. Cloots, Nanosphere lithography and hydrothermal growth: how to increase the surface area and control reversible wetting properties of ZnO nanowire arrays? *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, no. 33, 17086–17093. doi: [10.1039/C2JM33533F](https://doi.org/10.1039/C2JM33533F)
94. T.-T. Kao and Y.-Y. Chiu, Fabrication and wetting characteristics of vertically self-aligned ZnO nanorods formed by anodic aluminum oxide template, *J. Micro/Nanolithogr. MEMS MOEMS*, 2014, **13**, no. 1, 013003. doi: [10.1117/1.jmm.13.1.013003](https://doi.org/10.1117/1.jmm.13.1.013003)
95. B.-R. Huang and J.-C. Lin, A facile synthesis of ZnO nanotubes and their hydrogen sensing properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **280**, 945–949. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.05.112](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.112)
96. J. Elias, I. Utke, S. Yoon, M. Bechelany, A. Weidenkaff, J. Michler and L. Philippe, Electrochemical growth of ZnO nanowires on atomic layer deposition coated polystyrene sphere templates, *Electrochim. Acta*, 2013, **110**, 387–392. doi: [10.1016/j.electacta.2013.04.168](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.168)
97. S. Patra, S. Sarkar, S.K. Bera, G.K. Paul and R. Ghosh, Influence of surface topography and chemical structure on wettability of electrodeposited ZnO thin films, *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**, no. 8, 083507. doi: [10.1063/1.3493735](https://doi.org/10.1063/1.3493735)
98. H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang and D. Zhu, Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity, *Langmuir*, 2004, **20**, no. 14, 5659–5661. doi: [10.1021/la036280o](https://doi.org/10.1021/la036280o)
99. M. Gong, X. Xu, Z. Yang, Y. Liu, H. Lv and L. Liu, Structure, photoluminescence and wettability properties of well arrayed ZnO nanowires grown by hydrothermal method, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**, no. 11, 7762–7765. doi: [10.1166/jnn.2010.2856](https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2856)
100. R. Jain and R. Pitchumani, Fabrication and characterization of zinc-based superhydrophobic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2018, **337**, 223–231. doi: [10.1016/j.surfcoat.2018.01.014](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.014)
101. C. Hu, X. Xie, H. Zheng, Y. Qing and K. Ren, Facile fabrication of superhydrophobic zinc coatings with corrosion resistance by electrodeposition process, *New J. Chem.*, 2020, **44**, no. 21, 8890–8901. doi: [10.1039/D0NJ00561D](https://doi.org/10.1039/D0NJ00561D)
102. С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, С.Л. Синебрюхов и И.Е. Вялый, Супергидрофобные защитные покрытия на поверхности магниевого сплава, *Вестник ДВО РАН*, 2014, № 2, 522–61.
103. Y. Huang, D.K. Sarkar and X.G. Chen, Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemicaletching process and their corrosion resistance properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **356**, 1012–1024. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.08.166](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.166)
104. D. Zang, R. Zhu, W. Zhang, J. Wu, X. Yu and Y. Zhang, Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance, *Cor. Sci.*, 2014, **83**, 86–93 doi: [10.1016/j.corsci.2014.02.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.003)

-
105. T. He, Y. Wang, Y. Zhang, Q. Lv, T. Xu and T. Liu, Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater, *Cor. Sci.*, 2009, **51**, no. 8, 1757–1761. doi: [10.1016/j.corsci.2009.04.027](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.027)
 106. A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov and Yu.I. Kuznetsov, Protection of aluminum alloy AD31 from corrosion by adsorption layers of trialkoxysilanes and stearic acid, *Mater. Corros.*, 2020, **71**, no. 1, 77–85. doi: [10.1002/maco.201911000](https://doi.org/10.1002/maco.201911000)
 107. A.M. Semiletov and Yu.I. Kuznetsov, Surface modification of aluminum alloy 6063 with trialkoxysilane solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 1, 293–306. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-1-17](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-1-17)
 108. Q. Wang, B. Zhang, M. Qu, J. Zhang and D. He, Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**, no. 7, 2009–2012, doi: [10.1016/j.apsusc.2007.08.039](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.039)
 109. J. Wang, D. Li, Q. Liu, X. Yin, Y. Zhang, X. Jing and M. Zhang, Fabrication of hydrophobic surface with hierarchical structure on Mg alloy and its corrosion resistance, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 22, 6897–6906. doi: [10.1016/j.electacta.2010.05.070](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.070)
 110. T. Ishizaki, J. Hied, N. Saito, N. Saito and O. Takai, Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 23, 7094–7101. doi: [10.1016/j.electacta.2010.06.064](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.064)
 111. B. Yin, L. Fang, J. Hu, A.-Q. Tang, W.-H. Wei and J. He, Preparation and properties of super-hydrophobic coating on magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, no. 5, 1666–1671. doi: [10.1016/j.apsusc.2010.08.119](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.119)
 112. D. Lv, J. Ou, M. Xue and F. Wang, Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **333**, 163–169. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.02.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.012)
 113. L.B. Boinovich, E.B. Modin, A.R. Sayfutdinova, K.A. Emelyanenko, A.L. Vasiliev and A.M. Emelyanenko, Combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing for design of superhydrophobic aluminum alloy with exceptional mechanical and chemical properties, *ACS Nano*, 2017, **11**, 10113–10123. doi: [10.1021/acsnano.7b04634](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04634)
 114. A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli and J.W. Drelich, Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology, *Surface Innovations*, 2017, **5**, no. 1, 3–8. doi: [10.1680/jsuin.17.00002](https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00002)
 115. M. Vigdorowitsch, L.E. Tsygankova, V.V. Ostrikov and L.D. Rodionova, Beyond the Wenzel and Cassie-Baxter world: Mathematical insight into contact angles, *Math Meth Appl Sci.*, 2022, **45**, no. 17, 1–19. doi: [10.1002/mma.8462](https://doi.org/10.1002/mma.8462)
 116. C.W. Extrand, Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands, *Langmuir*, 2003, **19**, no. 9, 3793–3796. doi: [10.1021/la0268350](https://doi.org/10.1021/la0268350)
 117. L. Gao and T.J. McCarthy, How Wenzel and Cassie were wrong, *Langmuir*, 2007, **23**, no. 7, 3762–3765. doi: [10.1021/la062634a](https://doi.org/10.1021/la062634a)

-
118. E. Bormashenko, A variational approach to wetting of composite surfaces: Is wetting of composite surfaces a one-dimensional or two-dimensional phenomenon? *Langmuir*, 2009, **25**, no. 18, 10451–10454. doi: [10.1021/la902458t](https://doi.org/10.1021/la902458t)
 119. H.Y. Erbil, The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review, *Surface Science Reports*, 2014, **69**, no. 4, 325–365. doi: [10.1016/j.surfrep.2014.09.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.09.001)
 120. J.W. Drelich, L. Boinovich, E. Chibowski, C.D. Volpe, L. Holysz, A. Marmur and S. Siboni, Contact angles: history of over 200 years of open questions, *Surface Innovations*, 2020, **8**, nos. 1–2, 3–27. doi: [10.1680/jsuin.19.00007](https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00007)
 121. R. Finn, M. Shinbrot and F. Milinazzo, The capillary contact angle, II: The inclined plane, *Math Meth Appl Sci.*, 1988, **10**, no. 2, 165–196. doi: [10.1002/mma.1670100206](https://doi.org/10.1002/mma.1670100206)
 122. R. Tadmor, Open problems in wetting phenomena: pinning retention forces, *Langmuir*, 2021, **37**, 6357–6372. doi: [10.1021/acs.langmuir.0c02768](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02768)
 123. J. De Coninck, F. Dunlop and T. Huillet, Contact angles of a drop pinned on an incline, *Phys. Rev. E*, 2017, **95**, 052805. doi: [10.1103/PhysRevE.95.052805](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.052805)
 124. M. Kumar, R. Bhardwaj and K.C. Sahu, Motion of a droplet on an anisotropic microgrooved surface, *Langmuir*, 2019, **35**, no. 8, 2957–2965. doi: [10.1021/acs.langmuir.8b03604](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03604)
 125. P. Katre, S. Balusamy, S. Banerjee and K.C. Sahu, An experimental investigation of evaporation of ethanol–water droplets laden with alumina nanoparticles on a critically inclined heated substrate, *Langmuir*, 2022, **38**, no. 15, 4722–4735. doi: [10.1021/acs.langmuir.2c00306](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00306)
 126. T. Huhtamäki, X. Tian, J.T. Korhonen and R.H.A. Ras, Surface wetting characterization using contact-angle measurements, *Nature Protocols*, 2018, **13**, 1521–1538. doi: [10.1038/s41596-018-0003-z](https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z)

Anti-corrosion effectiveness of superhydrophobic coatings on metals. Overview.

L.E. Tsygankova^{1*} and M.V. Vigdorowitsch^{2,3}

¹*Derzhavin State University, Internatsyonalnaya str. 33, 392000 Tambov, Russian Federation*

²*All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture, Novo-Rubezhny sidestr. 28, 392022 Tambov, Russian Federation*

³*Angara GmbH, Mörsenbroicher Weg 191, 40470 Düsseldorf, Germany*

*E-mail: vits21@mail.ru

Abstract

In the last two decades, fabrication of hydrophobic and superhydrophobic coatings on metals and practical application of those for self-cleaning, anti-icing, oil-water separation and especially anti-corrosion purposes has been intensively discussed in the research community. This review addresses metals and their relevant protection against corrosion under various conditions (in water, in chloride solutions, in atmosphere with aggressive components) through superhydrophobic materials and methods of fabrication of these. Under consideration are both technologically more advanced methods based on laser texturing of a metal surface or plasma etching to create multimodal roughness, followed by deposition of a layer of substance with low surface energy, primarily fluoroxysilanes, and also simpler, ordinarily environmentally friendly and less expensive approaches based on chemical etching of the metal surface, chemical or electrochemical deposition of metals of the same or different nature, followed by treatment with hydrophobising agents such as myristic or stearic acids. Studies of anti-corrosion properties of coatings were carried out predominantly by methods of electrochemical polarisation and electrochemical impedance spectroscopy and, in rare cases, by direct corrosion tests. This review mainly focuses on protection of iron, steels, copper, zinc, aluminium and magnesium.

Keywords: *superhydrophobisation, metals, corrosion protection, multimodal roughness, wetting, potentiodynamic polarisation, electrochemical impedance spectroscopy.*

УДК 620.197.3

Формирование защитных слоев на поверхности технически чистого магния в растворах натриевых солей олеиновой и смеси алкенилянтарных кислот

В.А. Лучкина,* Д.Б. Вершок и А.А. Чиркунов

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

**E-mail: masildik@mail.ru*

Аннотация

В настоящей работе исследована возможность повышения коррозионной стойкости технически чистого магния путем последовательной обработки в водных растворах 8 мМ олеата натрия и 8 мМ смеси натриевых солей алкенилянтарных кислот, входящих в состав антикоррозионной присадки КАП-25. Оценено влияние подготовки поверхности перед нанесением ингибиторов и последовательности их нанесения. Показано, что при послойной обработке наиболее эффективной защиты можно достичь в случае нанесения олеата натрия первым слоем, а увеличение толщины оксидно-гидроксидного подслоя оказывает неоднозначное влияние на эффективность исследованных покрытий и в большей степени повышает защитные свойства пленок индивидуальных соединений.

Ключевые слова: *магний, ингибиторы коррозии, олеат натрия, алкенилянтарные кислоты, послойная обработка поверхности.*

Поступила в редакцию 25.12.2024 г. После доработки 10.01.2025 г.; Принята к публикации 15.01.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-61-72](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-61-72)

Введение

Ввиду своей легкости и прочности магниевые сплавы широко используются в качестве конструкционных материалов в аэрокосмической отрасли, автомобилестроении, а также при производстве бытовой электроники. Известным их недостатком является низкая коррозионная стойкость. Повышения коррозионной стойкости этих материалов можно достичь различными способами, например, введением в состав сплавов легирующих компонентов, таких как литий [1] и редкоземельные элементы [2], или формированием на их поверхности различных типов покрытий – конверсионных [3], органических [4], МДО-покрытий [5].

Ингибиторы коррозии (ИК) являются одним из перспективных и универсальных средств противокоррозионной защиты металлов. Преимуществом ИК является возможность как самостоятельного применения путем введения в коррозионную среду или для формирования защитных пленок, так и совместно с другими средствами защиты. Для защиты от атмосферной коррозии на поверхности металлов и сплавов можно создать пленку органических ингибиторов: например, пассивирующие составы на водной основе ИФХАН-39 обеспечивают эффективную защиту черных и цветных металлов при временном и межоперационном хранении [6]. Тем не менее, применение такого варианта защиты для магния и его сплавов осложняется его высокой химической активностью. Наиболее эффективными ингибиторами коррозии магниевых сплавов уже долгое время остаются хроматы, однако, ввиду их высокой токсичности и опасности для окружающей среды. Поиск их замены экологически безопасными ИК остается актуальной задачей.

Среди исследованных нами индивидуальных соединений самые высокие защитные свойства по отношению к Mg90 проявлял олеат натрия (ОлН) [7].

Ранее было показано [7, 8], что композиции ОлН со смесью натриевых солей алкенилянтарных кислот (НАЯК), входящих в состав антикоррозионной присадки КАП-25, при соотношении 1:1 и 3:1 обеспечивали более продолжительную защиту во влажной атмосфере, чем индивидуальные компоненты. Для второй смеси карбоксилатов исследовано влияние предварительной подготовки поверхности и времени обработки в растворе на защитные свойства формируемых покрытий. В работе [9] показано, что увеличение толщины оксидной пленки и времени выдержки в растворе композиции 12 мМ ОлН с 4 мМ НАЯК приводили к увеличению времени до появления первых коррозионных поражений на Mg90 во влажной атмосфере.

В предыдущей работе [10] нами была исследована возможность повышения защитных свойств ОлН с помощью 8-гидроксихинолина. Показано преимущество послойного нанесения исследованных ИК над их смесевой композицией. Следует отметить, что усиления защитных свойств исследованных соединений можно достичь исключительно в случае нанесения карбоксилата первым слоем. В настоящей работе исследована возможность повышения эффективности защитного последовательного пленок олеата натрия при его послойной адсорбции со смесью натриевых солей алкенилянтарных кислот.

Методика эксперимента

Исследования проводили на образцах первичного магния марки Mg90 (ГОСТ 804-93), состав которого указан в таблице 1.

Для исследования защитного последовательного карбоксилатных пленок использовали 3 типа образцов и электродов Mg90:

1. С воздушно-образованной оксидно-гидроксидной пленкой (ВО) (толщина ≈ 3 нм).

2. С оксидно-гидроксидной пленкой, образованной в процессе щелочно-фосфатного обезжиривания (Фос) (толщина 13 ± 1 нм) [9, 10].

3. С оксидно-гидроксидной пленкой (Окс), химически образованной в 5 М NaOH (толщина 80 нм) [9].

Таблица 1. Химический состав Мг90 (в мас. %).

Элемент	Mg	Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Zn	Pb	Sn
Содержание, %	99.95	0.003	0.004	0.001	0.003	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005

Пластины и электроды Мг90 с одним из вышеописанных типов оксидно-гидроксидного слоя обрабатывали в растворах ингибиторов. Пленку ИК формировали при комнатной температуре в течение 10 мин. После каждой операции нанесения ИК следовала 30-минутная сушка при $t = 65^\circ\text{C}$. Составы растворов для обработки поверхности образцов Мг90 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Составы пассивирующих растворов и параметры обработки (// – послойная обработка).

№, п/п	Обработка	pH
1	8 мМ ОлН	8.6
2	8 мМ НАЯК	7.24
4	8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	8.6//7.24
5	8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН	7.24//8.6

Защитное действие сформированных пленок оценивали посредством снятия анодных поляризационных кривых, методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и прямых коррозионных испытаний при периодической конденсации влаги. Во всех электрохимических исследованиях рабочим раствором служил боратный раствор pH 9.2 с добавлением 1 мМ NaCl и естественной аэрацией.

Анодные поляризационные кривые снимали в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами с помощью потенциостата IPC-Pro MF (Россия). Потенциалы (E) Мг90 измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – Pt. Обработанные образцы опускали в ячейку и сразу, т.е. с начального потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$), начинали анодную поляризацию.

Измерения СЭИ проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством с помощью электрохимического комплекса «Solartron Schlumberger» (United Kingdom), состоящий из потенциостата 1286 и анализатора частотного отклика FRA 1250. Спектры электрохимического импеданса получали в диапазоне частот ω от 60 кГц до 0.1 Гц при амплитуде переменного напряжения 10 мВ. Рабочий

и вспомогательный электроды располагали в электрохимической ячейке коаксиально. Площадь рабочего электрода составляла 0.72 см^2 . Вспомогательным электродом служила платиновая сетка площадью 20 см^2 . Потенциалы электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода.

Электрод выдерживали в боратном буфере 15 мин при потенциале свободной коррозии. Установившееся в течение этого времени значение E фиксировали, включали ячейку и снимали спектр. Полученные результаты обрабатывали с помощью программы ZView.

Расчет параметров электрохимического импеданса Mg электрода с покрытием в рабочем растворе осуществляли, используя эквивалентную электрическую схему (ЭЭС) Мансфельда (Рисунок 1). Она включает: сопротивление объемного электролита между вспомогательным и рабочим электродами – R_s , сопротивление поверхностных слоев – оксидно-гидроксидных и адсорбционных – R_f , поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса – R_t , элементы постоянной фазы, характеризующие емкость поверхностных слоев и/или адсорбционной пленки – Q_f , а также емкость двойного электрического слоя в дефектах пленки – Q_{dl} .

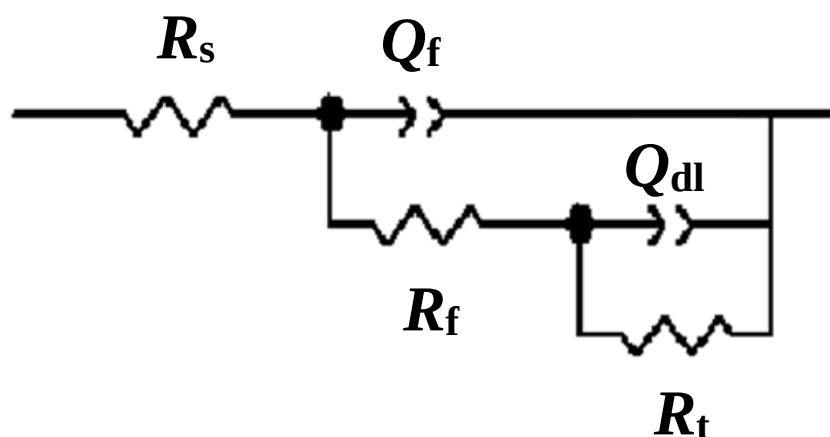


Рисунок 1. Эквивалентная электрическая схема.

Степень защиты магниевого электрода вычисляли по формуле:

$$Z = \frac{R^{\text{обр}} - R^{\text{фон}}}{R^{\text{обр}}} \cdot 100\%,$$

где $R^{\text{фон}}$ и $R^{\text{обр}}$ – общее сопротивление межфазного взаимодействия металл – электролит, включающее R_f и R_t , Mg электрода с оксидно-гидроксидным слоем, до и после модификации в растворах ИК, соответственно.

Результаты расчета ЭЭС, R и Z представлены в таблице 3.

Коррозионные испытания проводили при периодической конденсации влаги на прямоугольных образцах $20 \times 30 \times 5 \text{ мм}$. Подготовленные образцы подвешивали в

стеклянных ячейках над 40–50 мл дистиллированной воды при $t = 40–50^{\circ}\text{C}$. Ячейки с образцами помещали в сушильный шкаф, в котором в течение 8 ч поддерживалась $t = 40 \pm 2^{\circ}\text{C}$, затем нагрев отключали, обеспечивая, таким образом, конденсацию влаги на поверхности образцов. Образцы осматривали ежечасно, фиксируя время появления первых коррозионных поражений.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В [8] показано, что повышение температуры сушки до 65°C усиливает эффективность НАЯК и его смесей, в то время как на ОлН этот параметр не оказывает особого влияния. По этой причине при послойной модификации образцы сушили при повышенной температуре.

На рисунке 2 представлены анодные поляризационные кривые электродов Мг90 с различными вариантами обработки. Значения $E_{\text{кор}}$ электродов с пленками ИК во всех случаях близки друг другу, а в случае варианта подготовки «Фос» мало отличаются и от необработанного образца. В то же время на электродах «В.О.» $E_{\text{кор}}$ электродов с пленками ИК менее отрицательные чем $E_{\text{кор}}$ необработанного электрода, в то время как для «Окс» они, наоборот, смещены влево относительно контрольного образца. Это обусловлено, очевидно, частичным замещением карбоксилатами более толстого и плотного для варианта «Окс» оксидно-гидроксидного слоя. Обработка электродов в растворе НАЯК не обеспечивает защиты магния и даже наоборот способствует ускорению анодного растворения, что можно связать с растворимостью соединений магния с дикарбоксилатами, и, как следствие, с частичным или полным стравливанием оксидного слоя при невозможности формирования защитной пленки этой композицией. Пленка ОлН для всех вариантов обработки эффективно замедляет процесс анодного растворения Мг.

При послойной обработке 8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН для образцов с подготовкой «В.О.» и «Окс» на поляризационных кривых наблюдается выраженный протяженный участок, на котором ток практически не меняется с увеличением потенциала, что указывает на высокие барьерные свойства сформированной пленки и ограничение скорости локального растворения металла в ее дефектах. Изменение последовательности обработки, когда на первой стадии используется НАЯК, менее эффективно по вышеописанной причине. Вариант подготовки поверхности «Фос» оказался наименее предпочтительным (Рисунок 2б): ингибирование анодного растворения выражено в меньшей степени, а защитное действие пленок, полученных послойным методом, и пленок ОлН практически одинаково.

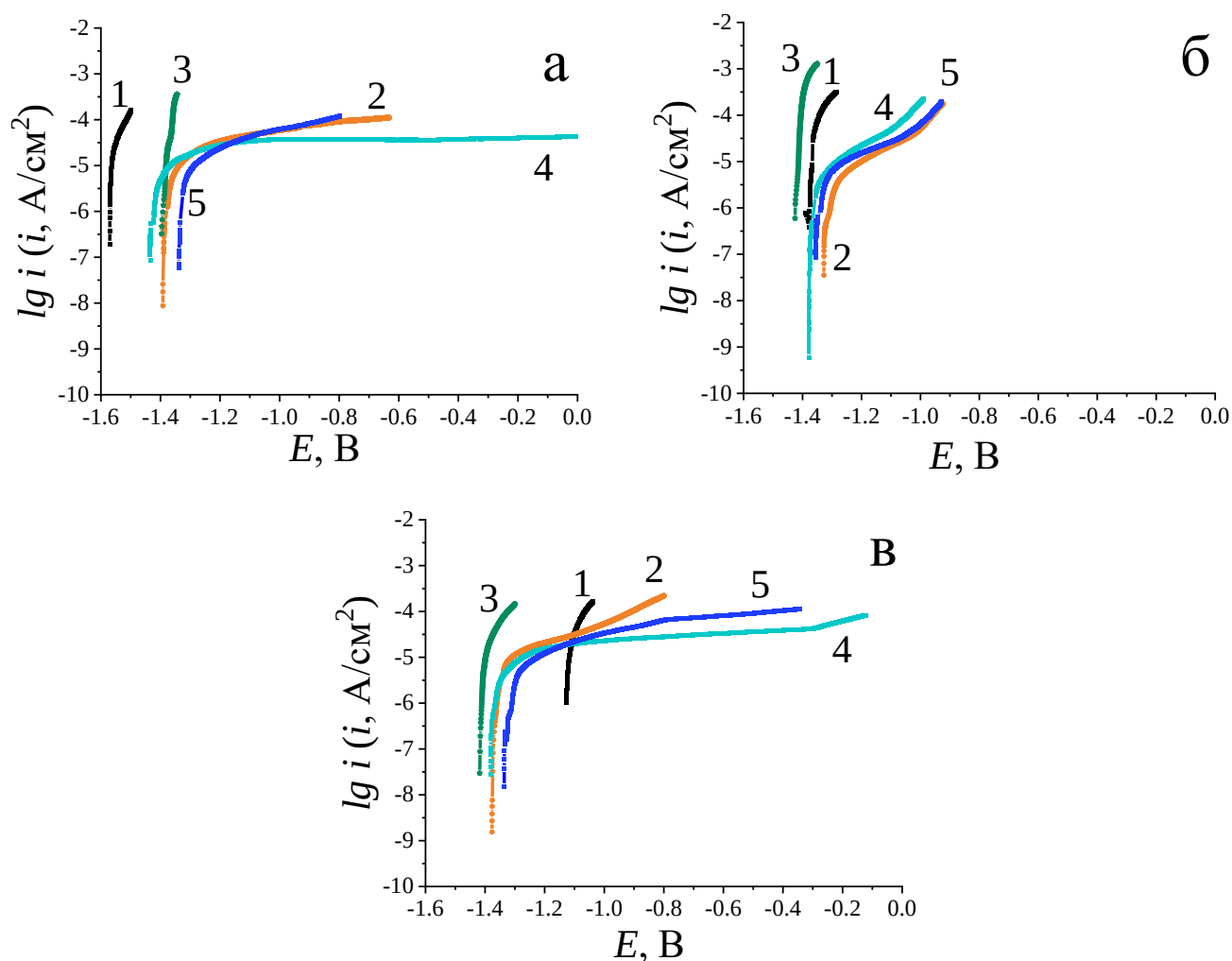


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые Mg90 с оксидно-гидроксидным слоем (а) В.О, (б) Фос, (в) Окс, в боратном буфере (pH 9.2)+1 мМ NaCl без (1) и после 10 мин пассивации в растворах ИК: 2 – 8 мМ ОлН; 3 – 8 мМ НАЯК; 4 – 8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК; 5 – 8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН.

На рисунке 3 представлены диаграммы Найквиста магниевых электродов после различной подготовки поверхности. Спектры СЭИ представляют собой вытянутые вдоль оси абсцисс полуокружности с центром ниже оси, которые хорошо описываются модифицированной эквивалентной схемой Мансфелда с двумя постоянными времени.

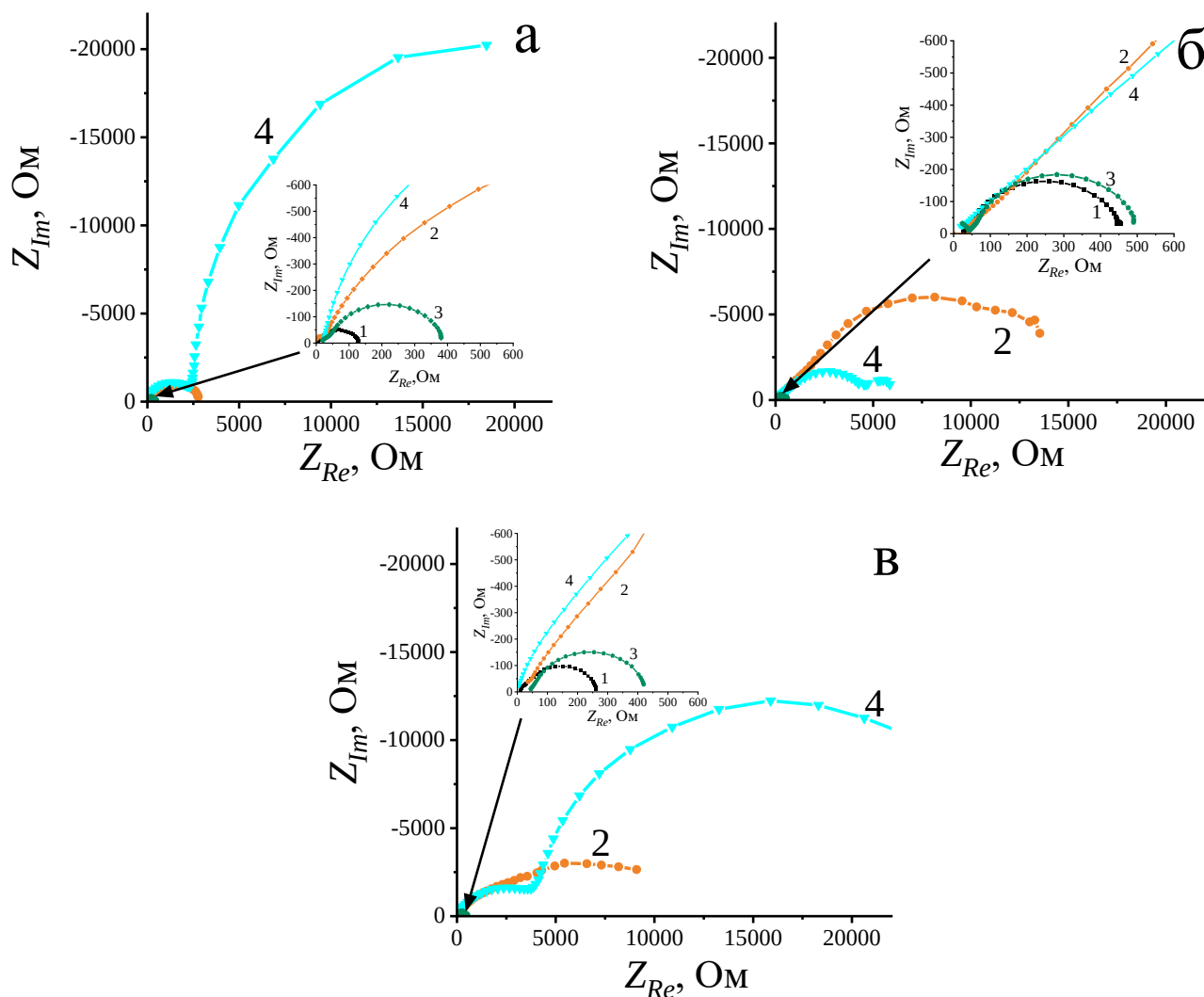


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста Mg90 с оксидно-гидроксидным слоем (а) В.О, (б) Фос, (в) Окс, в боратном буфере (рН 9.2)+1 мМ NaCl без (1) и после 10 мин пассивации в растворах ИК : 2 – 8 мМ ОлН; 3 – 8 мМ НАЯК; 4 – 8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК.

Результаты СЭИ в целом подтверждают данные поляризационных измерений: коррозионная стойкость образцов с пленками, полученными послойной обработкой выше, чем у пленок ОлН или оксидных для образцов с вариантами предварительной подготовки «В.О.» или «Окс», в то время как подготовка «Фос» уступает в отношении последующего нанесения слоев ИК (Таблица 3).

Анализ рассчитанных величин экспоненциального множителя (Таблица 3) показал, что пленки индивидуальных ИК менее однородны на В.О. Mg90, чем двухслойное покрытие ОлН//НАЯК. Максимальная эффективность защиты такой обработки подтверждается как данными СЭИ ($Z=99.72\%$), так и коррозионными данными, представленным в таблице 4.

Таблица 3. Рассчитанные номиналы электродов Mg90 в боратном буфере, содержащем 1 мМ NaCl с рН 9.2, без и с пленками.

ИК и параметры обработки	Q_f , $\mu S \cdot s^n / cm^2$	n_f	R_f , Ом $\cdot cm^2$	Q_{dl} , $\mu S \cdot s^n / cm^2$	n_{dl}	R_t , Ом $\cdot cm^2$	$R = R_f + R_t$, Ом $\cdot cm^2$	Z, %	Z _f , %
ВО									
отсутствует	3.21	0.89	16.21	50.83	0.85	112.14	128.35	–	–
8 мМ ОлН	11.94	0.71	3020.34	112.30	0.62	9.37	3029.71	95.76	95.76
8 мМ НАЯК	8.23	0.86	49.79	20.55	0.90	327.60	377.39	65.99	65.99
8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	2.47	0.90	2619.40	46.23	1.00	44016.00	46635.4	99.72	99.72
Фос									
отсутствует	5.57	0.65	35.26	38.54	0.81	436.24	471.50	72.78	–
8 мМ ОлН	30.00	0.64	296.40	33.34	0.64	15477.80	15774.20	99.19	97.01
8 мМ НАЯК	19.41	0.83	40.15	17.48	0.90	300.03	340.18	62.27	-38.60
8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	27.51	0.64	602.08	14.07	0.77	3246.12	3848.20	96.66	87.75
Окс									
отсутствует	2.72	0.95	45.513	41.23	0.85	207.87	253.38	49.34	–
8 мМ ОлН	90.2	0.65	6360.70	19.63	0.89	4863.91	11225.00	98.85	97.74
8 мМ НАЯК	11.19	0.84	39.90	15.00	0.85	355.60	395.50	67.55	35.93
8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	3.27	0.75	4560.00	28.5	0.94	26344.2	30904.00	99.58	99.18

Согласно данным прямых коррозионных испытаний пленка ОлН уступает в эффективности защиты послойной обработке. При этом важную роль играет

последовательность нанесения карбоксилатов. Если предварительно обезжиренный в щелочно-фосфатном растворе Мг90 обработать сначала в растворе НАЯК, а затем в ОлН, то время до появления коррозионных поражений существенно уменьшается и становится меньше такового для каждого индивидуального ИК (65.5 ч, Таблица 4).

Таблица 4. Результаты коррозионных испытаний образцов Мг90 в условиях 100% относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги с оксидно-гидроксидной пленкой без и после пассивации в растворах ИК.

№, п/п	ИК и параметры обработки	Время появления первых поражений τ, ч
ВО		
1	отсутствует	0.5–1.0
2	8 мМ ОлН	17.0–18.0
3	8 мМ НАЯК	3.0
4	8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	32.5
5	8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН	7.0
Фос		
6	отсутствует	23.0
7	8 мМ ОлН	45.5
8	8 мМ НАЯК	44.0
9	8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	65.5
10	8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН	26.0
Окс		
11	отсутствует	17.0–20.0
12	8 мМ ОлН	70.5
13	8 мМ НАЯК	66.0
14	8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	68.5
15	8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН	55.0

Согласно коррозионным данным эффективность защиты покрытий, сформированных методом послойной адсорбции на толстом $Mg(OH)_2$ («Окс») ниже, чем самого ОлН. При этом время до появления первых признаков коррозии на Мг90 с пленками 8 мМ ОлН, 8 мМ НАЯК и 8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК было примерно одинаковым. Смена последовательности нанесения двух карбоксилатов приводила к ухудшению защитных свойств. Интересно отметить, что подготовка поверхности по методу «Фос», которая менее эффективно проявляла себя при электрохимических

испытаниях по сравнению с другими, обеспечивала высокие защитные свойства формируемых на ней пленок в коррозионных тестах. Это обусловлено большим количеством факторов, в первую очередь, различиями в условиях испытаний. Электрохимические измерения проводятся непосредственно в растворе, содержащем хлорид-ионы, оказывающие дополнительное коррозивное воздействие, но время их проведения сравнительно невелико. В этом случае значительную роль играет толщина пленки, а также растворимость в водном растворе включенных в нее компонентов, которая будет влиять на скорость перехода этих компонентов в раствор и темпы уменьшения толщины пленки. При длительных коррозионных испытаниях с периодической конденсацией влаги растворимость компонентов пленки может играть двоякую роль. С одной стороны, образуемая на поверхности пленка влаги обеспечивает постепенное смывание защитного слоя. С другой – смывание в этом случае может проходить достаточно медленно, а растворение в пленке влаги компонентов защитного слоя может способствовать их миграции к тем участкам поверхности, в которых начинаются коррозионные процессы и, как следствие, проявлению ингибирующего действия.

Выводы

1. Послойная адсорбция олеата натрия и смеси натриевых солей алкенилянтарных кислот из водных растворов на Mg90 обеспечивает продолжительную защиту металла во влажной атмосфере, при этом наблюдается важная роль определенной последовательности в нанесении ингибиторов и толщины оксидно-гидроксидного слоя: нанесение первым слоем олеата натрия обеспечивает наибольший защитный эффект.
2. Изменение предварительной подготовки, и как следствие, толщины и состава оксидной пленки оказывает неоднозначное влияние на защитные свойства слоев ингибиторов. В коррозионных тестах наблюдалась устойчивая тенденция усиления защитных свойств исследованных покрытий с ростом толщины оксида, в то время в результатах электрохимических испытаний общих закономерностей выявлено не было. Преимущество послойной обработки было наиболее выражено в случае воздушно-окисленной поверхности металла.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (122011300078-1).

Список литературы

1. W. Xu, N. Birbilis, G. Sha, Y. Wang, J.E. Daniels, Y. Xiao and M. Ferry, A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy, *Nature Mater*, 2015, **14**, 1229–1235. doi: [10.1038/nmat4435](https://doi.org/10.1038/nmat4435)
2. J. Xie, J. Zhang, Z. You, S. Liu, K. Guan, R. Wu, J. Wang and J. Feng, Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying, *J. Magnes. Alloys*, 2021, **9**, № 1, 41–56. doi: [10.1016/j.jma.2020.08.016](https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.08.016)
3. M.A. Hafeez, A. Farooq, A. Zang, A. Saleem and K.M. Deen, Phosphate chemical conversion coatings for magnesium alloys: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2020, **17**, 827–849. doi: [10.1007/s11998-020-00335-2](https://doi.org/10.1007/s11998-020-00335-2)
4. R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin and G. Song, Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2012, **73**, 129–141. doi: [10.1016/j.porgcoat.2011.10.011](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.011)
5. Б.В. Владимиров, Б.Л. Крит, В.Б. Людин, Н.В. Морозова, А.Д. Российская, И.В. Суминов и А.В. Эпельфельд, Микродуговое оксидирование магниевых сплавов (обзор), *Электронная обработка материалов*, 2014, **50**, № 3, 1–38.
6. Ю.И. Кузнецов, Л.П. Подгорнова и С.В. Гаврилова, Экологически безопасные водные составы ИФХАН-39, *Коррозия: материалы, защита*, 2004, № 10, 24–28.
7. В.А. Лучкина, *Защита сплава Mg90 растворами органических ингибиторов коррозии*, автореф. дис... кан. хим. наук, Москва, 2021, 21 с.
8. В.А. Огородникова, Ю.И. Кузнецов и А.А. Чиркунов, Ингибирование коррозии сплава Mg90 композициями на основе олеата натрия. Ч. I. Соли высших алкенил- и арилкарбоксилатов, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, **7**, 25–32. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-7-25-32](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-7-25-32)
9. V.A. Luchkina, Yu.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, A.A. Chirkunov, N.A. Salavatov and O.V. Dement'eva, Corrosion inhibition of Mg90 alloy by mixtures based on sodium oleate. Influence of oxide film thickness, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, № 4, 1607–1629. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-26](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-26)
10. В.А. Лучкина, Д.Б. Вершок и А.А. Чиркунов, Модификация поверхности магния в растворах органических ингибиторов коррозии послойным методом, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **1**, № 3, 37–50. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-3-37-50](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-3-37-50)

Formation of protective layers on the technically pure magnesium surface in solutions of sodium salts of oleic and mixed alkenylanthanoic acids

V.A. Luchkina,* D.B. Vershok and A.A. Chirkunov

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

*E-mail: masildik@mail.ru

Abstract

In the present work the possibility of increasing the corrosion resistance of technically pure magnesium by way of sequential treatment in aqueous solutions of 8 mM sodium oleate and 8 mM mixture of sodium salts of alkenyl succinic acids, which are part of the anticorrosion additive KAP-25, has been investigated. The influence of surface preparation before the application of inhibitors and the sequence of their application was evaluated. It is shown that in the case of layer-by-layer treatment the most effective protection can be achieved in the case of oleate application as the first layer, and the increase in the thickness of the oxide-hydroxide sublayer has an ambiguous effect on the efficiency of the studied coatings and to a greater extent increases the protective properties of films of individual compounds.

Keywords: *magnesium, corrosion inhibitors, sodium oleate, alkenyl succinic acids, layer-by-layer surface treatment.*

УДК 620.197

Модификация бесхроматных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве 1105 для увеличения их защитных свойств

Д.О. Чугунов, Ю.А. Кузенков и С.Ю. Рыбаков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
E-mail: osvpkz@outlook.com

Аннотация

Алюминиевые сплавы являются крайне востребованными в различных областях промышленности. В современном мире, когда большой упор идет на экологичность и использование вторично переработанных ресурсов, выгодную роль занимают сплавы, созданные на основе вторичного металла. Такие сплавы могут отличаться существенным разбросом количества легирующих элементов. Алюминиевый сплав 1105, который изготавливается из вторичного алюминия, содержит в своём составе Mg и Si и характеризуется высоким содержанием примесных элементов (Fe, Si, Zn). Интерметаллидные фазы, содержащиеся в сплаве, снижают его коррозионную стойкость. Современные методы противокоррозионной защиты могут помочь более широкому распространению сплава 1105 в различных конструкциях. Среди различных методов конверсионные покрытия, получаемые методом химического оксидирования, являются простым и экономичным способом защиты от коррозии. Целью данной работы было увеличение защитных свойств бесхроматных конверсионных покрытий ИФХАНАЛ-3, путем их модификации нитратами и нитритами. Одной из главных проблем конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве 1105 является их повышенная дефектность на микроуровне. Применение нитрат и нитрит соединений обеспечивает более эффективное образование конверсионного покрытия на поверхности сплава, что позволяет усилить их коррозионную стойкость.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, пассивирование, коррозия, ингибиторы коррозии, бесхроматные технологии, атмосферные коррозионные испытания*

Поступила в редакцию 06.12.2024 г.; После доработки 14.02.2025 г.; Принята к публикации 14.02.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-73-84](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-73-84)

Введение

Алюминий и его сплавы являются популярными конструкционными материалами,

которые используются в различных отраслях промышленности, особенностью которых является их возможность к вторичной переработке. Например, около 85% алюминиевых сплавов, используемых в среднем самолёте, может быть использовано повторно, однако только 15% от этой массы может использоваться в изначальном виде, а оставшиеся 75% требуют переработки [1]. Кроме того, потребление энергии на тонну произведенного вторичного алюминия составляет всего около 3–5% от изготовления первичного алюминия, что не только уменьшает себестоимость продукции, но и снижает выбросы вредных газов в атмосферу [2]. Проблемы со вторичной переработкой алюминиевых сплавов заключаются в ошибках при сортировке металла для переработки и большом количестве лома. Это приводит к тому, что в готовых вторичных изделиях содержится большое количество легирующих элементов, причём от изделия к изделию это количество может существенно отличаться [3]. Для того, чтобы приблизить вторичный алюминий к первичному по составу и свойствам на производстве применяют специальные технологии отжига [4, 5] и распыляют расплав, чтобы избавиться от избыточных фаз интерметаллидов [6]. При этом существуют стандартизованные алюминиевые сплавы из вторичного алюминия, в частности сплав 1105, которые могут использоваться в исходном виде для несильно нагруженных конструкций в холодных средах, однако ввиду низкой коррозионной стойкости применяются редко.

Таким образом, более широкое распространение алюминиевых сплавов из вторичного алюминия возможно с использованием современных методов противокоррозионной защиты, например, конверсионных покрытий [7, 8]. Покрытия на основе Cr(VI) из-за его токсичности являются нежелательными для использования [9]. Поэтому для замены таких покрытий, исследователи предлагают использовать конвертирующие составы, содержащие TiO_2 и ZrO_2 . Одной из проблем таких покрытий является применение в качестве основы соединений фтора – фторцирконатов и фтортитанатов. С одной стороны, остаточные фториды в покрытии могут гидролизироваться, в результате чего возникают реакционные участки для дополнительной адгезии лакокрасочного покрытия, а с другой – фториды могут приводить к повреждению оксидной плёнки и коррозии [7, 10]. Другой проблемой, которую отмечают исследователи, является неравномерность таких покрытий ввиду того, что оксиды Zr и Ti осаждаются преимущественно на интерметаллидах и рядом с ними, тогда как на основной части сплава покрытия имеет другую морфологию [11]. Другой популярный метод получения конверсионных покрытий основывается на использовании Se. Здесь исследователи отмечают, что церийсодержащие конверсионные покрытия подвержены растрескиванию, поэтому им необходима дополнительная обработка, например, в растворах фосфатов или молибдатов [12, 13]. Однако усилить защитные свойства конверсионных покрытий можно и их обработкой в растворах ингибиторов коррозии алюминия [14, 15]. Ранее нами были исследованы ингибированные бесхроматные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ-3 для защиты от коррозии алюминиевых сплавов различных систем легирования

[10, 16, 17]. В данной работе эти покрытия изучались по отношению к сплаву 1105, изготовленному из вторичного алюминия.

Методика исследования

Конверсионные покрытия получали на плоских образцах из алюминиевого сплава 1105 (20×100 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 выдержки в течение суток в эксикаторе над хлористым кальцием образцы погружали в конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-3 (на основе боратов).

Таблица 1. Состав алюминиевого сплава 1105 (ГОСТ 4784-97).

Сплав	Элементы, %						
	Al	Mg	Cu	Zn	Si	Mn	Fe
1105	основа	0,4–2	2–5	<1	<3	0,3–1	<1,5

После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч. Толщина полученных покрытий на образцах составила 2–3 мкм. После оксидирования покрытия наполняли при погружении образцов на 1 ч в горячую дистиллированную воду ($98–100^{\circ}\text{C}$) с ингибитором коррозии (на основе карбоксилатов).

Анодные поляризационные кривые на образцах с покрытиями (рабочая поверхность $0,5\text{ см}^2$) снимали в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем 0,01 М 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.

Состав покрытий на поверхности сплава изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (СAMEBAX), энергия электронного пучка – 15 кВ, размер анализируемого пятна на образце – $50\times 50\text{ мкм}^2$, глубина анализа поверхности 1 мкм.

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

Натурные испытания эффективности применения конверсионных покрытий для защиты алюминиевых сплавов проводились в течение 12 мес. с ноября 2022 по ноябрь 2023 года на коррозионной испытательной станции ИФХЭ РАН в г. Москва, Россия. Среднестатистические климатические характеристики мест испытаний за период их проведения соответствуют данным, приведенным в таблице 2. Перед постановкой на испытания опытные и контрольные образцы коррозионных поражений не имели. Для проведения натурных испытаний опытные образцы были размещены в жалюзийной будке на подвесах на КИС в

г. Москва. Образцы не соприкасались с материалом, который мог бы повлиять на ход их разрушения. Контрольные образцы хранились в эксикаторе с относительной влажностью воздуха 5% без доступа света. В ходе испытаний сначала один раз в месяц, а затем один раз в три месяца, проводились контрольные осмотры образцов. При этом контролировались изменения в состоянии покрытия (в сравнении с контрольными) и коррозионные поражения образцов.

Таблица 2. Климатические характеристики коррозионной испытательной станции ИФХЭ РАН в г. Москва, ноябрь 2022 – ноябрь 2023.

Характеристики климата	2022	2023
Температура воздуха, °С		
Средняя	7,4	9,4
Средняя максимальная	16,1	20,2
Средняя минимальная	–1,0	–4,1
Максимальная абсолютная	31,8	31,4
Минимальная абсолютная	–19,9	–23,4
Относительная влажность воздуха, %		
Средняя	67,8	67,9
Средняя максимальная	95,6	83,1
Средняя минимальная	31,2	48,4
Максимальная абсолютная	99	99
Минимальная абсолютная	22	16
Количество осадков, мм.	709	549

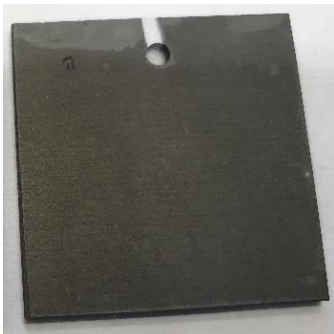
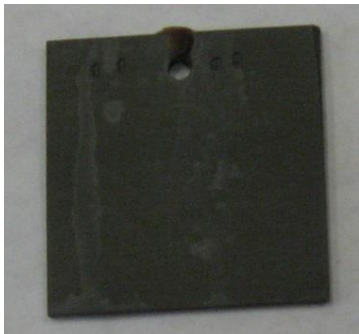
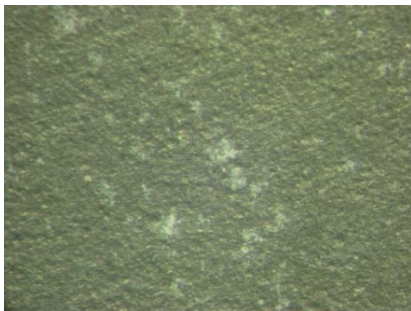
Ускоренные коррозионные испытания проводили по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 при следующих условиях – 8 ч образцы находились в камере при 100% относительной влажности и $t=40^{\circ}\text{C}$, а последующие 16 ч при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Ранее было показано, что растрескивание верхнего слоя покрытия было основной проблемой бесхроматных конверсионных покрытий ИФХАНАЛ-3 на алюминиевом сплаве 1105, из-за чего обладало низкими защитными свойствами даже после наполнения оксидной плёнки в растворе ингибитора коррозии [8]. Эту проблему удалось решить путём увеличения количества боратов в составе конвертирующего состава. Однако, как показали натурные испытания в условиях городской промышленной атмосферы, данная модификация конверсионных покрытий не работает во время длительного воздействия негативных факторов окружающей среды. На образцах алюминиевого сплава 1105 без покрытия первые коррозионные поражения появляются в течение первого месяца испытаний, что свидетельствует о низкой коррозионной стойкости самого сплава. Количество поверхностных питтингов составило, примерно, 4–6 питтингов на кв. см поверхности образца. В последующие месяцы число коррозионных поражений существенно увеличилось. На образцах появились крупные коррозионные поражения в виде тёмных пятен, диаметром 2–3 мм (таблица 3). В ходе второго

года испытаний количество питтингов и коррозионных язв постепенно увеличивалось, достигнув, примерно, 10–12 коррозионных поражений на кв. см поверхности образца. На образцах с ингибированными конверсионными покрытиями ИФХАНАЛ-3 за 12 месяцев испытаний коррозионных поражений не наблюдалось. Однако стоит отметить, что на некоторых участках подложки наблюдалось осыпание покрытия. Впервые это было замечено на 18 месяце натурных испытаний. Дефекты конверсионного покрытия хорошо видны при увеличении под микроскопом, как и белый налёт продуктов коррозии в этих областях. Таким образом, для усиления защитных свойств покрытий необходимо, по-видимому, добиться большей плотности оксидной плёнки.

Таблица 3. Внешний вид образцов без и с ингибированными КП ИФХАНАЛ-3 на сплаве 1105 во время натурных испытаний.

Без покрытия			
Время испытания, мес.			
Исходный	12	24	
			
Ингибированное КП ИФХАНАЛ-3			
Исходный	12	24	
			
После 18 мес. с увеличением 60х			
			

Согласно ранее полученным данным [18], добавление в конвертирующий состав нитрата или нитрита может способствовать образованию более плотной оксидной плёнки. Действительно, согласно данным поляризационных измерений эффект от добавления нитрата аммония или нитрита натрия виден даже для конверсионных покрытий без наполнения в растворе ингибитора коррозии (рисунок 1). Если добавление БТА способно сдвинуть начальный потенциал коррозии покрытия на 100 мВ в положительную сторону относительно немодифицированного покрытия, то при добавлении нитрата и нитрита этот параметр сдвигается в положительную сторону на 150–200 мВ. Предполагается, что благодаря своему механизму действия, нитрат и нитрит способствуют увеличению количества кислорода, образующего при оксидировании, что в свою очередь сказывается на структуре покрытия.

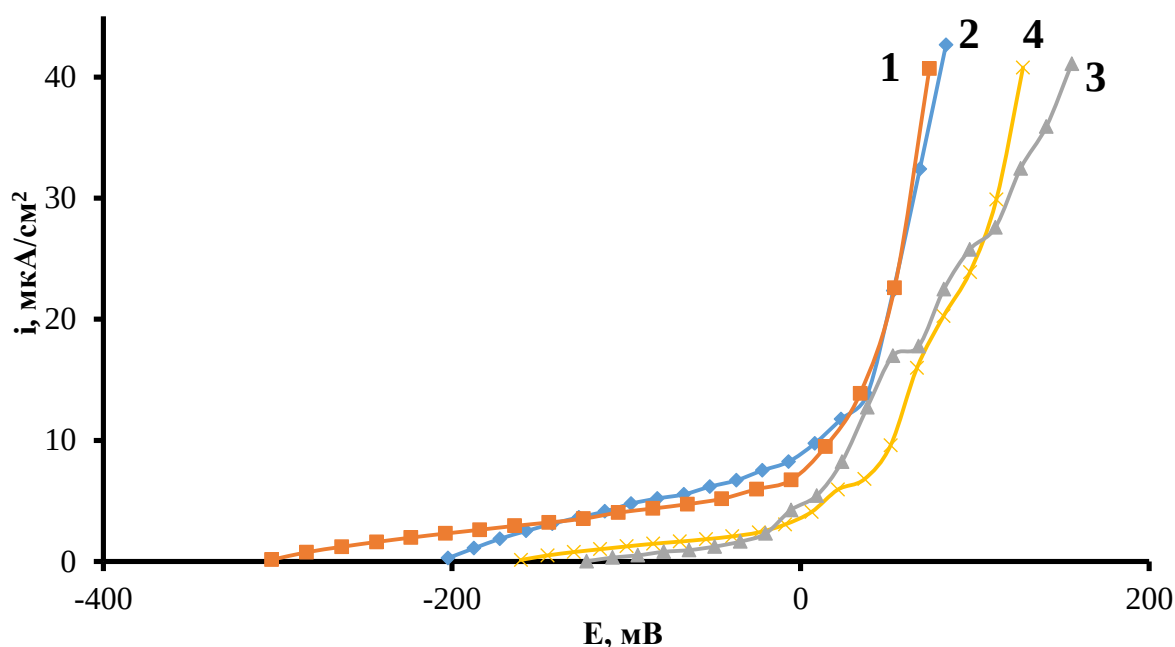


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые КП на сплаве 1105 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01M NaCl (pH 7,4), полученных в КС ИФХАНАЛ-3 (1) с добавками: 2 – БТА; 3 – NH_4NO_3 ; 4 – NaNO_2

Данные рентгеноспектрального микроанализа конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве 1105 показывают, что получаемые КП обладают сложной гетерооксидной структурой из оксидов алюминия, магния, меди, кремния, цинка и марганца (таблица 4). При этом элементный состав покрытия практически не меняется при добавлении в него модифицирующих добавок. Можно отметить только несколько большее количество оксидов меди и цинка в покрытии в сравнении с немодифицированным покрытием, что может быть связано с более активным растворением медьсодержащих интерметаллидов при добавлении восстановителя (нитрата или нитрита) в конвертирующий состав. Однако это не влияет на адсорбцию ингибитора коррозии в процессе наполнения всеми исследованными покрытиями, о чём свидетельствует большое количество углерода в составе наполненных покрытий. Наибольшей эффект от наполнения

виден для исходного немодифицированного покрытия и для покрытия, полученного в конвертирующем составе с добавлением нитрита.

Таблица 4. Элементный состав конверсионного покрытия ИФХАНАЛ-3 с модифицирующими добавками.

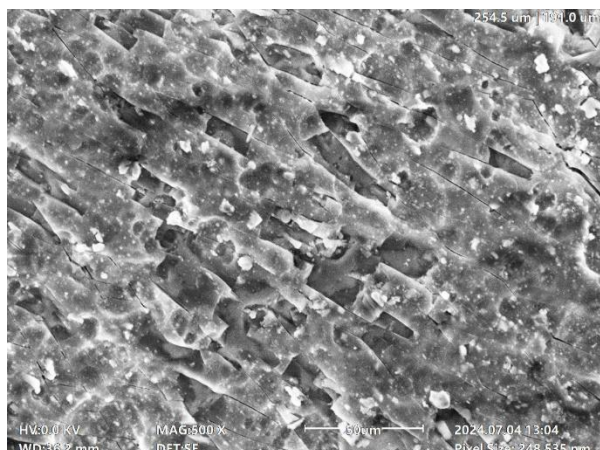
Конверсионное покрытие	Содержание элементов в покрытии, % масс						
	Al	Mg	Cu	Si	Zn	Mn	C
ИФХАНАЛ-3	36,0	2,7	8,9	5,2	1,4	1,2	–
+БТА	30,8	2,9	9,2	5,2	1,4	1,5	8,8
+NH ₄ NO ₃	33,6	2,8	11,4	6,8	2,0	1,3	–
+NaNO ₂	35,6	2,6	10,8	5,1	2,6	1,1	–
После наполнения в растворе ингибитора коррозии							
ИФХАНАЛ-3	27,3	1,3	7,2	3,5	1,2	0,2	28,6
+БТА	25,8	2,2	10,8	4,0	1,6	0,9	21,0
+NH ₄ NO ₃	27,7	2,1	7,5	4,2	1,4	0,8	22,7
+NaNO ₂	24,0	1,3	9,6	3,7	1,7	0,9	27,9

Примечание: остальное кислород.

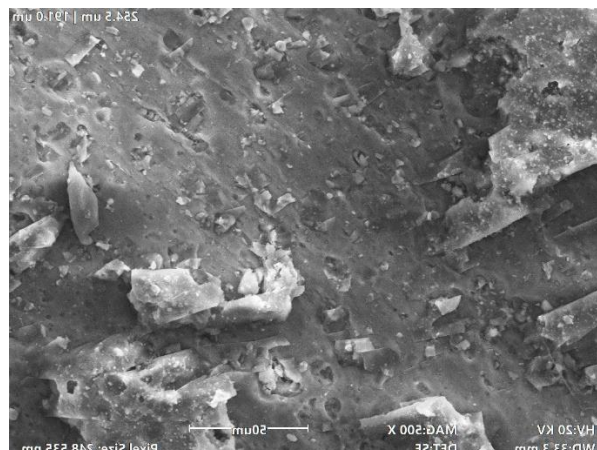
Отличия конверсионных покрытий в большей степени видны на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 2). На фотографии видно, что верхний слой исходного немодифицированного покрытия содержит большое количество дефектов. Это может быть проявлением внутренних напряжений в верхнем слое оксидной плёнки, что приводит к растрескиванию покрытия, или избыточной пористости, когда микропоры ослабляют поверхностный слой и тот начинает разрушаться даже при незначительном механическом воздействии. При толщине получаемых покрытий в 2,5–3 мкм, дефектный внешний слой оксидной плёнки и эффективная адсорбция ингибитора коррозии не приводят к существенному снижению защитных свойств покрытий при поляризационных измерениях, но в ходе длительных натурных испытаний, с большей вероятностью, эти дефекты совокупно с зародышами питтингов могут ослаблять также и внутренние слои конверсионного покрытия, что и приводит к его частичному осыпанию. При добавлении в конвертирующий состав БТА верхний слой покрытия по-прежнему состоит из многочисленных дефектов, и только при добавлении нитрата или нитрита наблюдаются улучшения. Нитрат, похоже, способствует снижению количества дефектов, однако отдельные дефектные участки по-прежнему наблюдаются. Только при добавлении нитрита удаётся полностью избавиться от видимых дефектов.

Согласно поляризационным измерениям (рисунок 3), ингибированное покрытие ИФХАНАЛ-3 с добавлением нитрита, показывает наибольший сдвиг потенциала питтингообразования ($E_{\text{пит}}$) в положительную сторону относительно немодифицированного покрытия – на 400 мВ. Добавление в конвертирующий состав нитрата сдвигает $E_{\text{пит}}$ на 150 мВ в положительную сторону, а добавление

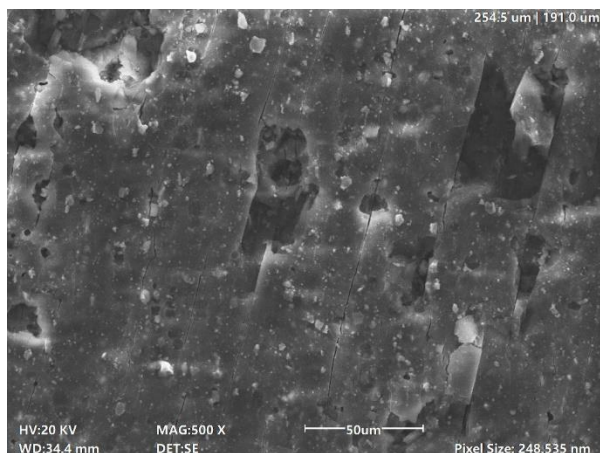
БТА почти не влияет на защитные свойства покрытия. Это подтверждает то, что оксидная плёнка, полученная в конвертирующем составе с добавлением нитрита, обладает наименьшим количеством дефектов, приводящих к ослаблению покрытия, и при этом сохраняет высокие адсорбционные свойства по отношению к ингибитору коррозии.



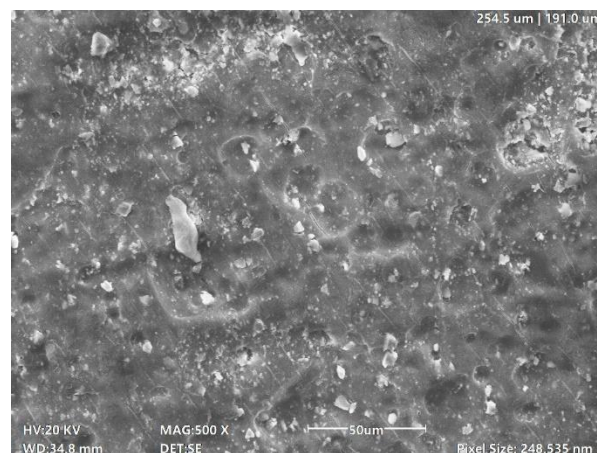
а



б



в



г

Рисунок 2. Микрофотографии поверхности КП ИФХАНАЛ-3 (а), с модифицирующими добавками: б – БТА, в – NH_4NO_3 ; г – NaNO_2

Коррозионные испытания, проводимые в камере влажности Г-4, подтверждают, что конверсионное покрытие, полученное в растворе с добавлением нитрита, ведёт себя более стабильно с точки зрения коррозионных свойств. Если на исходном покрытии ИФХАНАЛ-3 первые коррозионные поражения на различных образцах появлялись в период от 5 до 10 суток, что свидетельствует о неравномерности дефектного верхнего слоя оксидной плёнки, то покрытия, полученные в растворе с добавлением нитрита, выдерживают большее количество дней в камере влажности и мало отличаются по защитным свойствам на разных образцах (таблица 5).

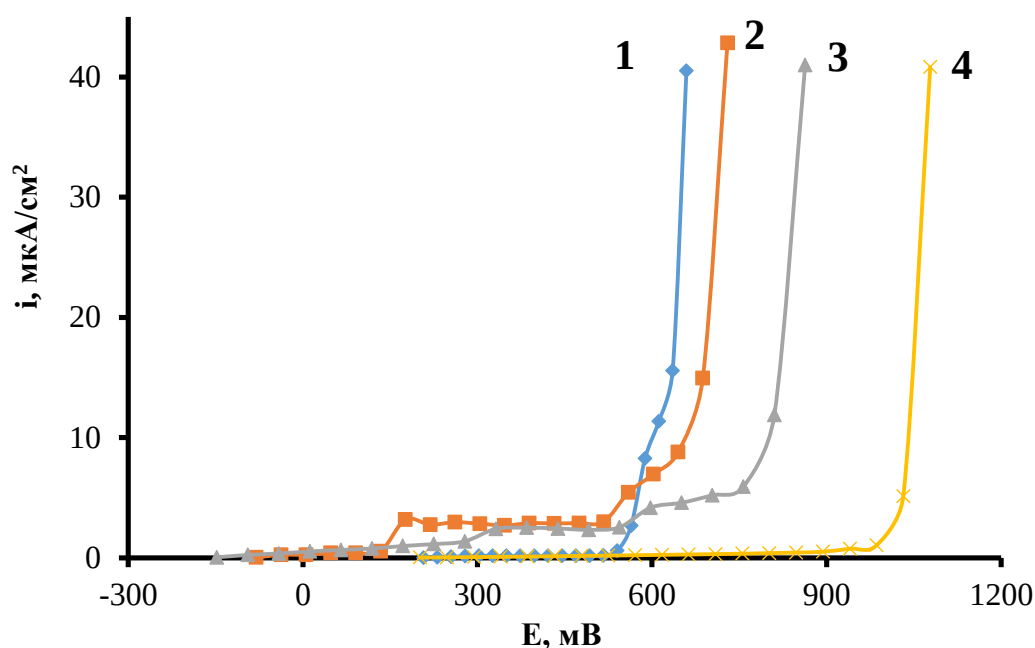


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые в боратном буферном растворе с 0,01М NaCl и pH 7,4 на алюминиевом сплаве 1105 с ингибированным КП ИФХАНАЛ-3 (1) и модифицирующими добавками: 2 – БТА, 3 – NH_4NO_3 ; 4 – NaNO_2

Таблица 4. Результаты коррозионных испытаний КП ИФХАНАЛ-3 в камере влажности Г-4.

Конверсионное покрытие	Время до появления первых питтингов, сут.
Без покрытия	1
ИФХАНАЛ-3	2
ИФХАНАЛ-3*	5–10
ИФХАНАЛ-3 + БТА*	5–7
ИФХАНАЛ-3+1 г/л NaNO_2 *	11–12

«*» – наполнение покрытия

Выводы

1. Бесхроматное конверсионное покрытие ИФХАНАЛ-3 обладает хорошими защитными свойствами по отношению к алюминиевому сплаву 1105, изготовленному из вторичного алюминия, однако во время длительных натурных коррозионных испытаний подвержено осыпанию.
2. Нестабильные свойства конверсионного покрытия ИФХАНАЛ-3 на сплаве 1105 связано с дефектностью внешнего слоя оксидной плёнки. Уменьшить количество дефектов и увеличить противокоррозионные свойства плёнки можно с помощью добавления в конвертирующий состав нитрита натрия.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего

образования Российской Федерации

Литература

1. M. Sabaghi, Y. Cai, C. Mascle and P. Baptiste, Sustainability assessment of dismantling strategies for end-of-life aircraft recycling, *Resour., Conserv. Recycl.*, 2015, **102**, 163–169. doi: [10.1016/j.resconrec.2015.08.005](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.08.005)
2. W.S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A.J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler and A. Vieregge, Recent development in aluminium alloys for the automotive industry, *Mater. Sci. Eng.: A*, 2000, **280**, no. 1, 37–49. doi: [10.1016/S0921-5093\(99\)00653-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00653-X)
3. S. Du, S. Zhang, J. Wang, M. Wang, Z. Lv, Z. Xu, L. Ma, C. Liu, J. Wang, J. Liu and B. Liu, Sustainable recycling of aluminum scraps to recycled aerospace-grade 7075 aluminum alloy sheets, *Sustainable Mater. Technol.*, 2024, **41**, #e01100. doi: [10.1016/j.susmat.2024.e01100](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01100)
4. B. Zhou, B. Liu, S. Zhang, R. Lin, Y. Jiang and X. Lan, Microstructure evolution of recycled 7075 aluminum alloy and its mechanical and corrosion properties, *J. Alloys Compd.*, 2021, **879**, #160407. doi: [10.1016/j.jallcom.2021.160407](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160407)
5. S. Du, S. Zhang, M. Wang, J. Wang, Z. Lv, Z. Xu, C. Liu, J. Wang, J. Liu and B. Liu, High-temperature heat treatment attenuating the influence of micron-sized inclusions on the microstructure and properties of recycled Al-Zn-Mg-Cu alloy sheet, *J. Mater. Res. Technol.*, 2024, **30**, 4147–4158. doi: [10.1016/j.jmrt.2024.04.092](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.04.092)
6. L.B. Otani, M.M. Matsuo, B.J.M. Freitas, G. Zepon, C.S. Kiminami, W.J. Botta and C. Bolfarini, Tailoring the microstructure of recycled 319 aluminum alloy aiming at high ductility, *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, **8**, no. 4, 3539–3549. doi: [10.1016/j.jmrt.2019.06.030](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.030)
7. E. Mysliu, K. S. Storli, H.M. Skogøy, S. Kubowicz, I.-H. Svenum, O. Lunder and A. Erbe, Effect of Cu^{2+} on deposition mechanism and structure of ZrO_2 -based conversion coatings on AA6060 aluminium alloys and their susceptibility to filiform corrosion, *Electrochim. Acta*, 2024, **477**, #143805. doi: [10.1016/j.electacta.2024.143805](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143805)
8. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, В.Л. Войтицкий, И.А. Архипушкин и Л.П. Казанский, Ингибированные бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве 1105, *Коррозия: Материалы, Защита*, 2020, **3**, 32–38. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-3-32-38](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-3-32-38)
9. 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.
10. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, Н.П. Нырков и И.А. Архипушкин, Ультратонкие конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве АМгЗ. Ч. I. Оптимизация процесса получения покрытий, *Коррозия: Материалы, Защита*, 2021, **5**, 42–47. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-5-42-47](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-5-42-47)

-
11. O. Lunder, C. Simensen, Y. Yu and K. Nisancioglu, Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **184**, no. 2–3, 278–290. doi: [10.1016/j.surfcoat.2003.11.003](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.003)
 12. H. Zhang and Y. Zuo, The improvement of corrosion resistance of Ce conversion films on aluminum alloy by phosphate post-treatment, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**, no. 16, 4930–4935. doi: [10.1016/j.apsusc.2007.12.066](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.066)
 13. B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe and W.G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **176**, no. 3, 349–356. doi: [10.1016/S0257-8972\(03\)00742-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00742-4)
 14. 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**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
 15. A.M. Semiletov, A.A. Kudelina, E.S. Khudoleeva and Yu.I. Kuznetsov, Surface modification of aluminum alloy AMg6 by ethanol solutions of alkyl phosphates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 2, 1292–1303. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-2-34](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-34)
 16. Y.A. Kuzenkov, C.D. Hong and V.A. Karpov, Corrosion protection of aluminum alloys with chromate-free inhibited conversion coatings in a tropical climate, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 4, 1692–1702. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-18)
 17. D.O. Chugunov, Yu.A. Kuzenkov and S.Yu. Rybakov, Inhibited chromate-free conversion coatings for AMg5 aluminum alloy, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 2092–2100. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-35](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-35)
 18. Ю.М. Зими́на, Ю.А. Кузенков и С.В. Олейник, Защитные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ на алюминиевых сплавах, *Коррозия: Материалы, Защита*, 2010, **7**, 44–48.

Modification of chromate-free conversion coatings on aluminum alloy 1105 to increase their protective properties

D.O. Chugunov, Yu.A. Kuzenkov and S.Yu. Rybakov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospekt, 119071, Moscow, Russia

E-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

Aluminum alloys are in high demand in various industries. In the modern world, when great emphasis is placed on environmental friendliness and the use of recycled resources, alloys based on recycled metal play an advantageous role. Such alloys may differ significantly in the amount of alloying elements. Aluminum alloy 1105, which is made from recycled aluminum, contains Mg and Cu in its composition and is characterized by a high content of impurity elements (Fe, Si, Zn). The intermetallic phases contained in the alloy reduce its corrosion resistance. Modern methods of anticorrosive protection can help the wider spread of alloy 1105 in various designs. Among the various methods, conversion coatings obtained by chemical oxidation are a simple and economical way to protect against corrosion. The aim of this work was to increase the protective properties of chromate-free conversion coatings IFKHANAL-3, by modifying them with nitrates and nitrites. One of the main problems of conversion coatings on aluminum alloy 1105 is their increased defects at the micro level. The use of nitrate and nitrite compounds provides a more effective formation of a conversion coating on the surface of the alloy, which makes it possible to enhance their corrosion resistance.

Keywords: *aluminum alloys, conversion coatings, pitting corrosion, corrosion inhibitors, chromate-free technologies, atmospheric corrosion tests*

УДК 620.197.3

Защитные и пассивирующие свойства антиржавейных присадок на низкоуглеродистой стали Ст3 в нейтральном хлоридном растворе

Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина*

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

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

Аннотация

Изучены пассивирующие и защитные свойства антиржавейных присадок КАП-25 и В-15/41 на низкоуглеродистой стали Ст3 в водных хлоридных и боратно-буферных растворах. Обе присадки способны самопроизвольно пассивировать стальной электрод и облагораживать потенциал локальной депассивации Ст3 в боратном буферном растворе с добавкой 0,01 М NaCl. Наиболее высокими пассивирующими свойствами обладает присадка В-15/41, у которой при 8 ммоль/л защитный эффект составляет 0,22 В. Композиции изучаемых присадок с 2-МБТ (9:1) оказывают более высокое защитное действие на низкоуглеродистой стали, чем сами индивидуальные вещества. В 0,01 М хлоридных растворах при 7 ммоль/л В-15/41+2-МБТ (9:1) Ст3 полностью защищена от коррозионного разрушения в течение 7 суток. Для полной защиты стали композицией NaКАП-25+2-МБТ (9:1) требуется 8 ммоль/л в 0,01 М растворе NaCl.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, пассивация, защитный эффект, степень защиты, алкенилянтарная кислота, хлоридный раствор.

Поступила в редакцию 07.03.2025 г.; После доработки 13.03.2025 г.; Принята к публикации 14.03.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-85-96](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-85-96)

Введение

В настоящее время для замедления коррозионных процессов металлов и сплавов наиболее привлекательны химические соединения – органические ингибиторы коррозии (ИК), доступные с экономической и практической стороны. К таким ИК относятся антиржавейные присадки: В-15/41 и КАП-25.

Антиржавейная присадка В-15/41 внешне представляет собой прозрачную малоподвижную массу с цветом от светло-желтого до коричневого. Основу вещества составляет кислый эфир этиленгликоля и алкенилянтарной кислоты. Антиржавейная

присадка В-15/41 используется для устранения процесса ржавления металлических поверхностей, работающих при постоянном контакте с водой или в условиях повышенной влажности.

Другая присадка КАП-25 представляет собой янтарную кислоту с углеводородным радикалом $C_{12}-C_{15}$. Это вязкая и очень малоподвижная масса, цвет которой может различаться от желтого и до светло-коричневого. КАП-25 добавляют к антикоррозионному составу, полученная смесь используется для устранения ржавления металлических поверхностей.

Обе изучаемые присадки своим основным составляющим относятся к классу дикарбоновых кислот. Соединения этого класса подробно изучались для защиты низкоуглеродистой стали и гораздо реже для других металлов [1–14]. А. Мерсер [2] показал, что дикарбоксилаты могут быть эффективней алкилмонокарбоксилатов. Однако позже немецкие исследователи [3], изучая влияние моно- и дикарбоксилатов на пассивацию мягкой стали в 0,01 М растворе KNO_3 при pH 7,50 заметили, что её самопроизвольная пассивация происходит через разное время. Адсорбционная способность самих дикарбоксилатов слаба, но ее можно значительно улучшить, если использовать смеси ди- с монокарбоксилатами. Было отмечено, что процесс адсорбции очень длителен по времени и не ограничен одним часом экспозиции. Для образования плотноупакованного адсорбционного слоя требуется много часов, толщина слоя постоянна на протяжении всего времени погружения. Смесь себагината/каприната натрия обеспечивает наилучшую защиту среди других карбоксилатов, объясняемую взаимным влиянием анионов солей. Так, в растворе себагината натрия или его смеси с каприном, пассивное состояние устанавливается через 10–15 мин после погружения в него электрода. В растворе азелаината или его смеси с пеларгонатом, пассивация мягкой стали достигается не ранее, чем 25 мин. По результатам измерений спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), сопротивление адсорбционного слоя R_{ad} для дикарбоксилатов ниже, чем для монокарбоксилатов, что связано с более низкой адсорбционной способностью дикарбоксилатов.

Алифатические монокарбоксилаты с прямой цепью ($C_nH_{2n+1}COO^-$) с короткой цепью ($n \leq 5$) были слабыми ИК мягкой стали в 3%-ном растворе хлорида натрия [8]. Однако при $n = 6$ (гептаноат) эффективность ИК резко возрастает и остается высокой до $n = 10$ (ундеканоат). При переходе к $n = 11$ (додеканоат, лаурат) эффективность ИК снижается вплоть до $n = 17$. Все монокарбоновые кислоты слабые и при pH 8,4 они находятся в своей анионной форме ($>99,9\%$). Поскольку их значения pK_a незначительно меняется с длиной цепи, то усиление ингибирования в случае при $6 \leq n \leq 10$ не может быть связано со структурными изменениями. Наиболее вероятным объяснением является усиление поверхностной адсорбции на поверхности гидратированного оксида/гидроксида металла из-за увеличения гидрофобности анионов монокарбоксилатов с увеличением длины цепи. А резкое

снижение эффективности ингибитора при $n=11$ было вызвано снижением растворимости и/или увеличением мицеллообразования карбоксилат-ионов в испытуемых растворах.

Дикарбоксилаты на мягкой стали в 3% NaCl показывают плавное увеличение эффективности ингибирования до $n=12$, а затем происходит снижение ингибирующей способности. Здесь так же, как и в работах [2, 10] выявлена зависимость защитных свойств ИК от длины его цепи.

К. Арамаки [4] предположил, что α,ω -дикарбоксилаты с углеродными атомами в алкиле $n_C=7$ и 8, адсорбируются на поверхности оксида железа за счет двух карбоксильных групп, образуя тем самым петлю. Такое их положение является невыгодным для образования плотноупакованного слоя, тогда как монокарбоксилаты с их длинным алкилом могут создавать его, располагая при адсорбции свои алкилы почти перпендикулярно к поверхности. В результате такой адсорбционный слой действует как барьер для агрессивных компонентов среды. Сравнивая результаты измерения СЭИ, можно прийти к выводу, что чем выше значение R_{ad} , тем плотнее упаковка у адсорбционного слоя.

Авторы [5] изучали дикарбоксилаты и их смеси с 1,2,3-бензотриазолом (БТА) на мягкой стали в 0,02 М NaCl водном растворе. Они определили, что нетоксичные дикарбоксилаты с $n < 4$ самопроизвольно пассивируют мягкую сталь в хлоридном растворе. Эти ИК эффективно подавляют анодную реакцию, но практически не изменяют катодную реакцию. Эффективность дикарбоксилатов с ($n > 4$) увеличивается, если использовать их смеси с БТА, например, высокой степени ингибирования коррозии стали можно наблюдать для смеси себацината с БТА.

В настоящей работе изучали пассивирующие и защитные свойства натриевых солей кислот, содержащихся в продукте известном под торговой маркой КАП-25 [15] и В-15/41 [16] на низкоуглеродистой стали Ст3 в нейтральном хлоридном растворе. В процессе коррозионных исследований были изучены не только сами антиржавейные присадки, но и их композиции с 2-меркаптобензотиазолом (2-МБТ). Добавка 2-МБТ составляла 10% от общей концентрации смеси по молям.

Материалы и методы

Работа проводилась на электродах из низкоуглеродистой стали марки Ст3 состава в %: 97 Fe, 0,14–0,22 C, 0,65 Mn, 0,17 Si, 0,08 As, 0,05 S, 0,04 P [17].

В исследованиях использовали коммерческие соединения – присадка антиржавейная КАП-25 от 20.05.2003 г., ОАО ПО ТОС и В-15/41.

Точный состав антиржавейной присадки КАП-25 неизвестен, поэтому количество щелочи, необходимой для перевода кислот из его состава в соли бралось из кислотного числа, указанного в паспорте продукта, а именно 382 мг/г гидроксида калия. Из-за неизвестного нам состава КАП-25, в данной статье продукт,

получившийся после его нейтрализации, мы обозначаем как NaКАП-25. Значения pH рабочих растворов NaКАП-25 поддерживались в пределах 6,7–7,4.

Точный состав В-15/41 также неизвестен, но кислотное число его составляет 190 мг/г КОН. Значения pH рабочих растворов В-15/41 находятся в пределах 6,6–7,2.

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с 0,01 М NaCl и определенных концентраций ИК. Эти кривые получали на электродах из Ст3 в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 400–1000 и обезжиривали ацетоном.

Проводили две серии поляризационных измерений: при предварительном катодном восстановлении электрода и без катодного восстановления.

В первой серии опыта после удаления воздушнообразованной плёнки оксидов металлов на Ст3 (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 $E_{кор}$. После установления новой величины $E_{кор}$, формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор органических молекул ИК, снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с.

Во второй серии опытов электрод погружали в хлоридный боратно-буферный раствор и выдерживали 15 мин при $E_{кор}$, затем вводили ИК определенной концентрации и снова выдерживали 15 мин. По истечении этого времени задавали развёртку потенциала со скоростью 0,2 мВ/с и начинали запись анодной поляризационной кривой.

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

Коррозионные исследования пластин Ст3 проводили в дистиллированной воде, содержащей 0,01 М NaCl и разной $C_{ин}$. Пластины металла размерами 50×30×3 мм перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 180 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Погрешность при взвешивании составляла 0,0005 г. Затем образцы помещали в хлоридный раствор с добавками присадки различной $C_{ин}$ при комнатной температуре $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ и естественной аэрации раствора. По истечении 7 суток пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии и снова взвешивали. По разнице масс пластины до и после испытаний рассчитывали скорости коррозии в фоновом (K_0) и ингибированном растворе ($K_{ин}$) и определяли степень защиты металла Z по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{ин}}}{K_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Для проведения коррозионных испытаний металлов были приготовлены смеси NaКАП-25+2-МБТ (9:1) и В-15/41+2-МБТ (9:1) с концентрацией 0,016 М.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Поляризационные измерения Ст3 в буферном растворе, содержащем 0,01 моль/л NaCl проводились с добавками обеих антиржавейных присадок при их разных концентрациях. При $C_{\text{ин}}=1$ ммоль/л NaКАП-25 на Ст3 наблюдается возрастание плотности тока активного растворения i_a до 130 мкА/см², что вдвое превышает фоновое значение (Рисунок 1). Вероятно, происходит формирование водорастворимых комплексных соединений аниона дикарбоксилата с поверхностными катионами металла. Но увеличение добавки до $C_{\text{ин}}=2$ ммоль/л приводит к снижению плотности тока активного растворения до 105 мкА/см². При $C_{\text{ин}}=3$ ммоль/л наступает самопроизвольная пассивация стального электрода без облагораживания $E_{\text{пт}}$. С дальнейшим увеличением $C_{\text{ин}}$ добавки происходит расширение пассивной области стального электрода в области потенциалов $-0,2 \dots +0,1$ В и облагораживание потенциала локальной депассивации на 0,1 В для $C_{\text{ин}}=7$ ммоль/л.

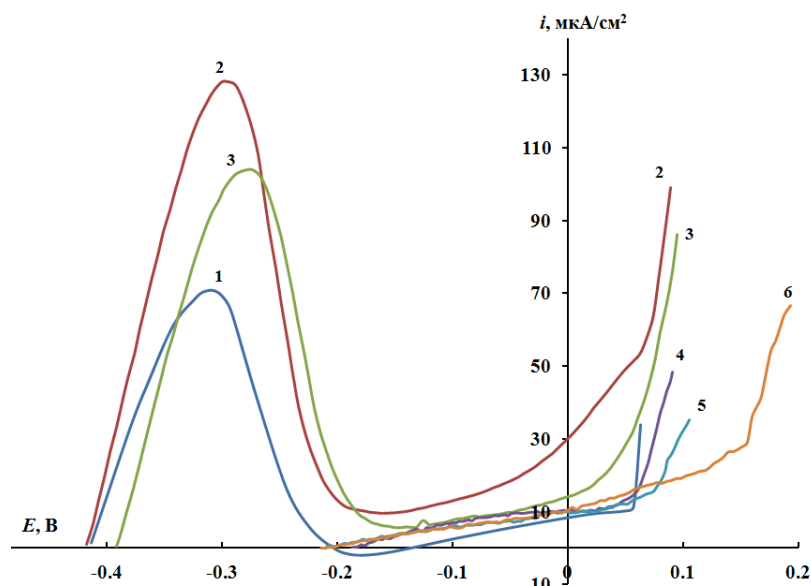


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые Ст3 при предварительном катодном восстановлении в 0,01 М хлоридном боратном буферном растворе pH 7,40 с добавкой NaКАП-25 в ммоль/л: 1–0,0; 2–1,0; 3–2,0; 4–3,0; 5–5,0; 6–7,0.

Поляризационные измерения стали Ст3 с добавками В-15/41 представлены на Рисунке 2. В этом случае, также происходит возрастание плотности тока активного

растворения i_a до 110 мкА/см² при $C_{ин}=0,5$ ммоль/л и его снижение вдвое при $C_{ин}=1$ ммоль/л. Дальнейшее возрастание $C_{ин}$ в растворе приводит к пассивации Ст3 и облагораживанию $E_{пт}$. При $C_{ин}=4$ ммоль/л значение $E_{пт}$ сдвигается на 0,06 В, а при $C_{ин}=8$ ммоль/л на 0,22 В.

Таким образом, присадка В-15/41 проявляет более высокие пассивирующие и защитные свойства по сравнению с NaКАП-25: при $C_{ин}=1$ ммоль/л В-15/41 снижает токи активного растворения вдвое, а NaКАП-25, наоборот, их повышает.

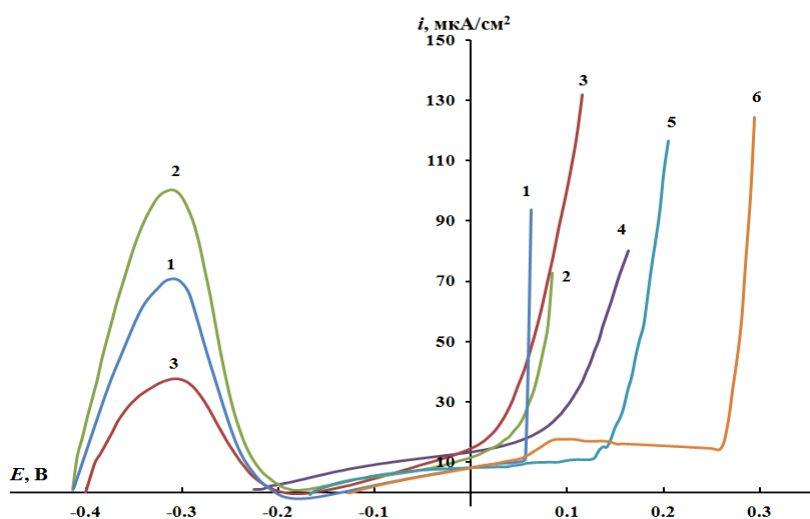


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые Ст3 при предварительном катодном восстановлении в 0,01М хлоридном боратном буферном растворе pH 7,40 с добавкой В-15/41 в ммоль/л: 1–0,0; 2–0,5; 3–1,0; 4–2,0; 5–4,0; 6–8,0.

Усиление защитной и пассивирующей способности антикоррозийной присадки В-15/41 проводилось нами добавками 2-МБТ. Ранее уже изучалась подобная композиция NaКАП-25 и 2-МБТ (7,1:1)¹ на низкоуглеродистой стали в работе [18] и на меди и медном сплаве МНЖ5-1 в [19]. В этом случае, композиция NaКАП-25+2-МБТ (7,1:1) показала высокие защитные свойства на меди и сплаве в 0,01 М и 3,5%-ном растворе NaCl. На меди при 0,1537 г/л наблюдается степень защиты 98,3%, а при 0,461 г/л наблюдается полная защита в 0,01 М растворе хлорида натрия. В более агрессивном растворе 3,5% NaCl при 1,537 г/л на меди отсутствуют коррозионные поражения, и она полностью защищена от коррозии.

Для медного сплава при использовании смеси NaКАП-25+2-МБТ (7,1:1) при $C_{ин}=0,3$ г/л $Z>95\%$, а при $C_{ин}=0,6$ г/л достигается полная защита сплава в 0,01 М хлоридном растворе. В более агрессивной среде 3,5% NaCl при $C_{ин}=1,5$ г/л удалось существенно повысить Z до 94,5% при защите МНЖ5-1.

¹ Здесь приведены массовые соотношения компонентов, а не объемные, как в нашей работе [18, 19].

Композиция В-15/41+2-МБТ (9:1) была подробно изучена на Ст3 при поляризационных измерениях как при катодном восстановлении электрода (первая серия опытов), так и без него (вторая серия опытов).

В первой серии опытов (Рисунок 3) уже при $C_{\text{ин}}=0,5$ ммоль/л происходит снижение токов активного растворения Ст3 на 20 мкА/см^2 и облагораживание $E_{\text{пт}}$ на $0,02 \text{ В}$. Уже увеличение $C_{\text{ин}}$ до $0,5$ ммоль/л переводит стальной электрод в пассивное состояние. Высокий защитный эффект $\Delta E=0,25$ и $0,27 \text{ В}$ с продолжительной пассивной областью наблюдается в случае $C_{\text{ин}}=3,0$ и $6,0$ ммоль/л, соответственно.

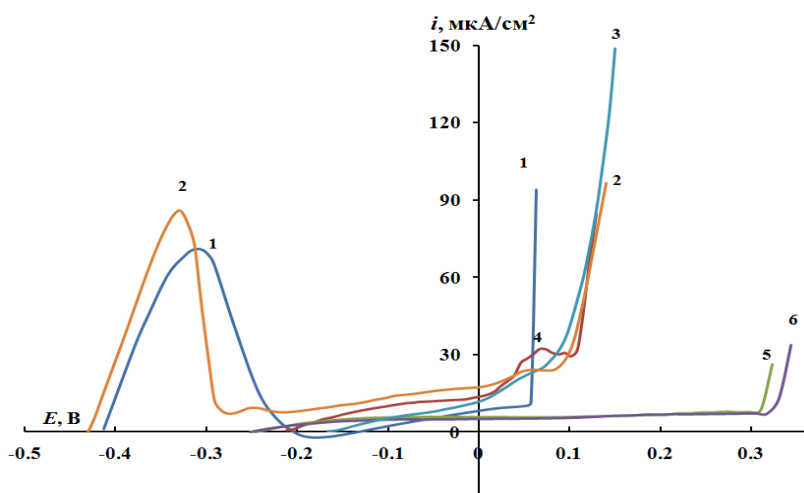


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые при предварительном катодном восстановлении Ст3 в $0,01 \text{ М}$ хлоридном боратном буферном растворе pH 7,40 с добавкой В-15/41+2-МБТ (9:1) в ммоль/л: 1–0,0; 2–0,25; 3–0,5; 4–1,0; 5–3,0; 6–6,0.

Во второй серии опытов Ст3 изначально находится в пассивном состоянии и $E_{\text{пт}}=0,03 \text{ В}$ (Рисунок 4). Для В-15/41+2-МБТ (9:1) при $1,0$ и $3,0$ ммоль/л пассивное состояние сохраняется, при этом изменяется значение $E_{\text{пт}}$ до $0,09$ и $0,25 \text{ В}$, соответственно. Эти значения несколько ниже, чем в случае NaКАП-25+2-МБТ (7,1:1) [18]. Для последней композиции значение $E_{\text{пт}}$ возрастает до $0,11$ и $0,35 \text{ В}$ при содержании ее $C_{\text{ин}}=1,0$ и $3,0$ ммоль/л в боратном буферном растворе с добавкой $0,01 \text{ М NaCl}$, соответственно.

Если проводить сравнение композиций антиржавейных присадок с 2-МБТ, то на поверхности Ст3, не подвергающейся катодному восстановлению, максимальный защитный эффект $\Delta E=0,33 \text{ В}$ у композиции NaКАП-25+2-МБТ (9:1) при $3,0$ ммоль/л.

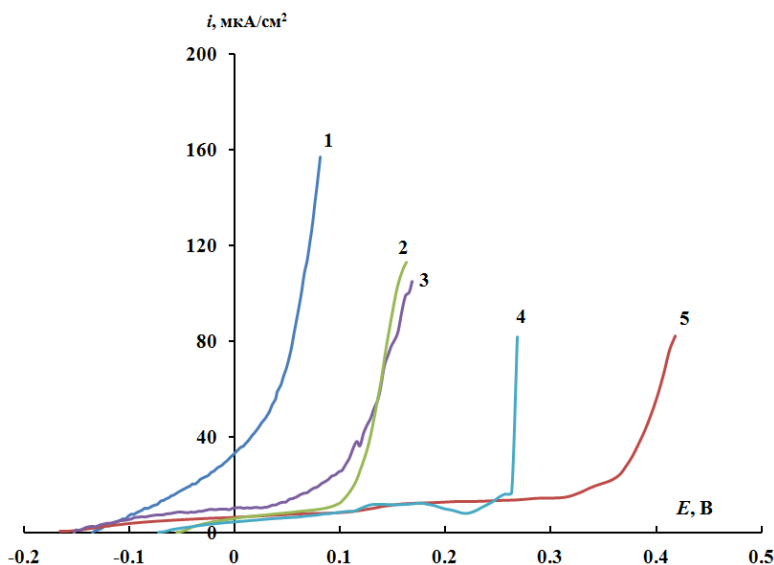


Рисунок 4. Анодные поляризационные кривые Ст3 без катодного восстановления в 0,01 М хлоридном боратном буферном растворе pH 7,40 (1) и с добавкой В-15/41+2-МБТ (9:1) 1,0 ммоль/л (2) и 3,0 ммоль/л (4); NaКАП-25+2-МБТ (7,1:1) 1,0 ммоль/л (3) и 3,0 ммоль/л (5).

Следующим этапом изучения защитных свойств индивидуальных присадок и их композиции с 2-МБТ является проведение коррозионных испытаний. Результаты этого этапа исследований приведены на Рисунке 5.

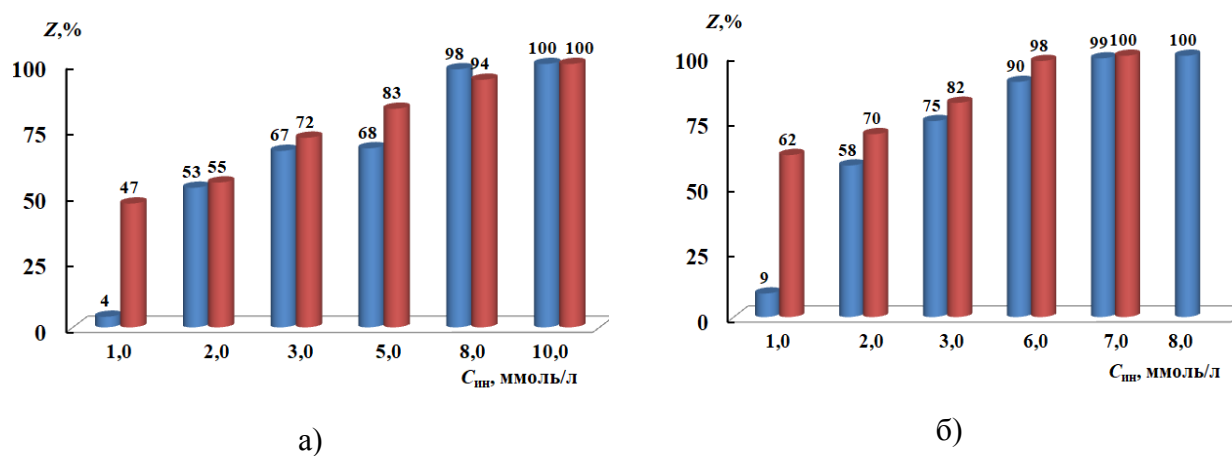


Рисунок 5. Степень защиты Z низкоуглеродистой стали Ст3 в водном растворе 0,01 М NaCl антиржавейными присадками NaКАП-25 и В-15/41 (а: красные столбцы В-15/41, синие столбцы NaКАП-25) и их смесями (б: красные столбцы В-15/41+2-МБТ (9:1), синие столбцы NaКАП-25+2-МБТ (9:1)) в течение 7 суток при комнатной температуре.

При минимальной $C_{ин}=1,0$ ммоль/л NaКАП-25 не защищает Ст3, а В-15/41 защищает Ст3 со степенью защиты $Z=47\%$. При последующем увеличении $C_{ин}$ до

3,0 ммоль/л NaКАП-25 степень защиты стали возрастает до 67%, а для В-15/41 до 72%. При 8,0 ммоль/л NaКАП-25 немного эффективнее В-15/41, а при 10,0 ммоль/л обе присадки защищают металл полностью в течение 7 суток (Рисунок 5).

Ингибирующая композиция с 2-МБТ оказывает более высокий защитный эффект: уже для $C_{ин}=1,0$ ммоль/л степень защиты стали возрастает с 4% для 1,0 ммоль/л NaКАП-25 до 9%, еще сильнее для В-15/41 с 47 до 62% (Рисунок 5б). С возрастанием $C_{ин}$ растет и Z стали, при $C_{ин}=3,0$ ммоль/л степень защиты Ст3 меняется с 67 и 72% до 75 и 82% для NaКАП-25 и В-15/41 и их композиций, соответственно. Для полной защиты Ст3 необходимо 7,0 ммоль/л композиции В-15/41+2-МБТ (9:1), либо 8,0 ммоль/л NaКАП-25+2-МБТ (9:1).

Выводы:

1. Антиржавейные присадки КАП-25 и В-15/41 способны самопроизвольно пассивировать стальной электрод и облагораживать потенциал локальной депассивации в нейтральном боратном буферном растворе с добавкой 0,01 М NaCl. Наиболее высокими пассивирующими свойствами обладает присадка В-15/41, у которой при $C_{ин}=8,0$ ммоль/л защитный эффект составляет 0,22 В.
2. Композиции изучаемых присадок с 2-МБТ оказывают более высокие защитные действия на низкоуглеродистой стали, чем индивидуальные вещества. В 0,01 М хлоридных растворах при 7,0 ммоль/л В-15/41+2-МБТ (9:1) низкоуглеродистая сталь полностью защищена от коррозионного разрушения в течение 7 суток. Для полной защиты стали композицией NaКАП-25+2-МБТ (9:1) необходимо 8,0 ммоль/л в 0,01 М растворе NaCl.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России

Список литературы

1. G. Chan-Rosado and M.A. Pech-Canul, Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid, *Corros. Sci.*, 2019, **153**, 19–31. doi: [10.1016/j.corsci.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.033)
2. A.D. Mercer, The properties of carboxilates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions, *In Proceeding of the 5th Europ. Symp. on Corros. Inhib.*, Ferrara (Italy), 1980, **2**, 563–581.
3. U. Rammelt, S. Köhler and G. Reinhard, Electrochemical characterization of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 3515–3520. doi: [10.1016/j.corsci.2011.06.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.023)

4. K. Aramaki and T. Shimura, Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 313–328. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00156-2)
5. D. Lahem, M. Poelman, F. Atmani and M.G. Olivier, Synergistic improvement of inhibitive activity of dicarboxylates in preventing mild steel corrosion in neutral aqueous solutions, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2012, **47**, 463–471. doi: [10.1179/1743278212Y.0000000030](https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000030)
6. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Inhibitor Properties of Carboxylates and Their Adsorption on Copper from Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, 89, **6**, 1070–1076. doi: [10.1179/1743278212Y.0000000030](https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000030)
7. E. Abelev, D. Starosvetsky and Y. Ein-Eli, Enhanced Copper Surface Protection in Aqueous Solutions Containing Short-Chain Alkanoic Acid Potassium Salts, *Langmuir*, 2007, **23**, 11281–11288. doi: [10.1021/la701434e](https://doi.org/10.1021/la701434e)
8. G.T. Hefter, N.A. North and S.H. Tan, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions, Part 1. Inhibition of steel, copper and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion*, 1997, **53**, 657–667. doi: [10.5006/1.3290298](https://doi.org/10.5006/1.3290298)
9. Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина, Защита меди и сплава МНЖ5-1 от коррозии солями янтарной и алкенилянтарных кислот в хлоридном растворе, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **4**, 114–130. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130)
10. B. Lin and Y. Zuo, Corrosion inhibition of carboxylate inhibitors with different alkylene chain lengths on carbon steel in an alkaline solution, *RSC Advances*, 2019, **9**, no. 13, 7065–7077. doi: [10.1039/c8ra10083g](https://doi.org/10.1039/c8ra10083g)
11. S. Shiao, V. Chhabra, A. Patist, M. Free, P.D. Huibers, A. Gregory and D. Shah, Chain length compatibility effects in mixed surfactant systems for technological applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1998, **74**, no. 1–3, 1–29. doi: [10.1016/s0001-8686\(97\)00005-5](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(97)00005-5)
12. I.B. Obot, I.B. Onyeachu, N. Wazzan and A.H. Al-Amri, Theoretical and experimental investigation of two alkyl carboxylates as corrosion inhibitor for steel in acidic medium, *J. Mol. Liq.*, 2019, **279**, 190–207. doi: [10.1016/j.molliq.2019.01.116](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.116)
13. S. Javadian, A. Yousefi and J. Neshati, Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **285**, 674–681. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.08.109](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.109)
14. F.A. Azeez, O.A. Al-Rashed and A.A. Nazeer, Controlling of mild-steel corrosion in acidic solution using environmentally friendly ionic liquid inhibitors: Effect of alkyl chain, *J. Mol. Liq.*, 2018, **265**, 654–663. doi: [10.1016/j.molliq.2018.05.093](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.093)
15. ТУ 2499-080-05015207-2003 Назначение: добавка к антикоррозионному составу для устранения ржавления металлических поверхностей.
16. ТУ 6-14-866-86–Присадка антиржавейная В-15/41: описание стандарта и тендеры.

-
17. ГОСТ 380-2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества.
 18. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina, Inhibition of metal corrosion in neutral aqueous solutions by succinic acid salts, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 2, 1322–1336. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-2-36](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-36)
 19. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Corrosion inhibition of copper and its alloy MNZh5-1 by salts of succinic and alkenylsuccinic acids in chloride solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1606–1620. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-14)

Protective and passivating properties of anti-rust additives on low-carbon steel St3 in a neutral chloride solution

N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina

The passivation and protective properties of anti-rust additives KAP-25 and V-15/41 on low-carbon steel St3 in chloride aqueous and borate-buffer solutions were studied. Both additives are capable of spontaneously passivating the steel electrode and improving the local depassivation potential of St3 in a borate buffer solution with the addition of 0.01 M NaCl. The highest passivation properties are possessed by V-15/41, which at 8 mmol/L has a protective effect of 0.22 V. The compositions of the studied additives with 2-MBT (9:1) have higher protective effects on low-carbon steel than the individual substances themselves. In 0.01 M chloride solutions at 7 mmol/L V-15/41+2-MBT (9:1) St3 is completely protected from corrosion destruction for 7 days. For complete protection of steel with the composition KAP-25+2-MBT (9:1) 8 mmol/L in 0.01 M NaCl solution is required.

Keywords: *low-carbon steel, passivation, protective effect, degree of protection, alkenylsuccinic acid, sodium chloride solution.*

УДК 620.194.23

Коррозионная стойкость углеродистых и низколегированных сталей как функция их состава и структуры

И.И. Реформатская

*Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва,
129366, Россия, улица Бориса Галушкина, 4
e-mail: reformir@yandex.ru*

Аннотация

Коррозия технических конструкционных материалов, в том числе сталей различных классов и марок, протекает по локальному механизму. В условиях эквипотенциальности поверхности корродирующего металла это объясняется различными скоростями растворения при одном и том же потенциале многочисленных фазовых составляющих, являющихся элементами структуры. При оценке скорости коррозии стали необходимо рассматривать совместное влияние структурного и структурно-фазового состава и учитывать его возможные изменения в процессе длительной эксплуатации.

Ключевые слова: *коррозия, углеродистая сталь, структура, неметаллические включения*

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.; После доработки 13.03.2025 г.; Принята к публикации 13.03.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-97-104](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-97-104)

Металлические конструкционные материалы, в том числе стали различных классов и марок, являются многокомпонентными системами. В их составе присутствует большое количество структурных и фазовых составляющих (зерна металла, дефекты структуры, избыточные фазы, неметаллические включения и др.), химический состав и морфология которых может изменяться как в ходе технологических процессов производства металла, так и при длительной эксплуатации. Вне зависимости от принадлежности конструкционного материала к определенному классу или марке и условий эксплуатации, характер коррозионного процесса, как правило, является локальным, но протекающим по различным механизмам.

Ранее было показано, что локальная коррозия протекает при условии эквипотенциальности корродирующей поверхности сложной морфологии [1–4]. Очаги локальной коррозии формируются вследствие образовавшегося в процессе эксплуатации металлической конструкции различий в агрессивности объемного раствора и раствора, сформировавшегося в локальных очагах (местах выхода на поверхность неметаллических включений, избыточных фаз дисперсных

структурно-фазовых составляющих, металлургических дефектов, возникших в процессе коррозии щелях и кавернах) [5–9].

Например, если эксплуатационной средой конструкции из коммерческой углеродистой стали с феррито-перлитной структурой является слабоконцентрированная по хлориду близкая к нейтральной водная среда (питьевая или техническая вода), вследствие миграционных процессов концентрация аниона-активатора в локальных очагах вырастет в 100 раз при одновременном подкислении раствора до pH 3–4. В этом случае различие скоростей растворения феррита в объеме раствора и локальном очаге составит 10 раз. В условиях свободной коррозии (потенциал свободной коррозии $E_{\text{кор}} = -0,4$ В (с.в.э.)) скорости растворения основных структурных составляющих указанных сталей – феррита и цементита, составляют соответственно 1 и 0,1 мм/год. Разница в скорости продвижения фронта коррозии в глубь металла на различных фазовых составляющих окажется равной 0,9 мм/год. Через 10 лет после начала эксплуатации глубина коррозионных язв составит не менее 9 мм. Это подтверждается эксплуатационными данными, согласно которым скорость локальной коррозии конструкций из углеродистых сталей в ряде случаев превышает 4–5 мм/год [10–12]. Диаметр коррозионных язв и морфология прокорродировавшей поверхности будет определяться соотношением размера структурно-фазовых составляющих.

При регулярной фазовой гетерогенности прокорродировавшая поверхность не будет иметь остро локализованных участков. Чем меньше степень регулярности, тем более вероятным станет остролокализованный характер коррозионного процесса. В том случае, если фазовая составляющая с более высокой скоростью растворения будет обрамлять зерна труднорастворимой фазы, образуя в определенном объеме металла непрерывную сетку, характер растворения стали будет напоминать межкристаллитную коррозию, сопровождающуюся выпадением отдельных зерен, теряющих связь с основным металлом. В этом случае скорость продвижения фронта коррозии в глубь металла будет выше рассчитанной из электрохимических экспериментов.

Если эксплуатационная среда достаточно концентрированная и кислая (pH 3–4), то растворение будет близко к равномерному, поскольку подкисление раствора за счет гидролиза ионов железа не превышает именно таких величин, то есть скорость растворения металла на поверхности и в зазоре будет различаться незначительно. Низкие скорости развития язвенной коррозии будут соответствовать активно растворяющемуся металлу с достаточно отрицательным значением $E_{\text{кор}}$ (условия электрохимической – катодной или гальванической защиты, или обескислороженная среда). В рассматриваемом случае $E_{\text{кор}}$ металла настолько отрицателен, что даже при сохраняющемся многократном различии скоростей растворения фазовых составляющих их абсолютные значения столь низки, что в течение реального срока эксплуатации конструкций (не более нескольких десятилетий) не произойдет развития видимых коррозионных язв. Продвижение фронта коррозии на участках поверхности металла с

одновременным выходом и феррита, и перлита будет слишком мало. Подобная картина наблюдалась на участках внутренней поверхности водовода длиной более 1000 км, при концентрации кислорода в воде $<0,1$ мг/л [12, 13].

В том случае, когда углеродистые или низколегированные стали подвергаются коррозионной эрозии (рисунок), в раствор выходит ювенильный металл, на поверхности которого отсутствуют какие-либо адсорбированные частицы. При условии эквипотенциальности поверхности скорость активного растворения ювенильного металла на 3–5 порядков величины выше, чем скорость активного растворения металла, в течение длительного времени находившегося в контакте с раствором и пришедшего в состояние равновесия, то есть и успевшего адсорбировать определенное количество молекул воды [14–16].

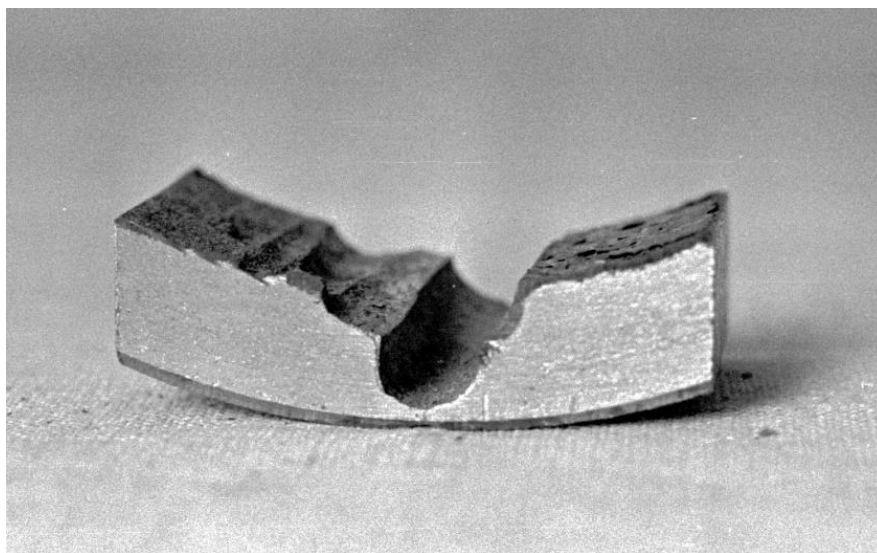


Рисунок. Коррозионная эрозия внутренней поверхности промышленного нефтегазопровода.

Таким образом, причиной эрозионной коррозии также является различие скоростей растворения различных участков металла, корродирующего в условиях эквипотенциальности.

Примером сильного влияния структурного и структурно-фазового состава сталей на их коррозионную стойкость являются данные таблицы. Даже такой малоинформативный показатель как скорость общей коррозии ($E_{\text{кор}}$ в области активного растворения) для доэвтектоидных (низкоуглеродистых) сталей различается в несколько раз при изменении структуры металла и выделении в ней неметаллических включений.

Оценивать коррозионную стойкость сталей исключительно на основе данных о количестве и природе неметаллических включений (НВ) или о структурном составе металла не вполне корректно. Например, при одинаковой структуре стали скорость ее общей коррозии тем выше, чем больше в ней плотность НВ (№1 и №2 по таблице). Однако одинаковая скорость коррозии может соответствовать и сталям с различающейся структурой и количеством НВ. Так, при различной структуре и количестве НВ скорость общей коррозии сталей (№8 и №9 по

таблице) одинакова. В то же время, наиболее коррозионно-активными НВ для углеродистых и низколегированных сталей оказываются многокомпонентные включения с преобладанием сульфида кальция в составе.

Таблица. Коррозия углеродистой стали 20 после лабораторных испытаний (90 сут.) в модельной пластовой воде состава 0,17 М NaCl + 0,13 М KCl + 0,0008 М Na₂SO₄ + 0,008 М NaHCO₃ (естественная аэрация, ~20°C, pH 8,5)

№ п/п	Структурные составляющие*	Неметаллические включения		Результаты коррозионных испытаний	
		Тип	Плотность, мм ⁻²	K _{кор} , г/м ² сут	Характер коррозии
1	Ф + СП	(Ca, Mg, Mn)S	3	4,87	Глубокие ЛП*
2	Ф + СП	(Ca, Mg, Mn)S	2	4,53	Глубокие ЛП*
3	Ф + СП	(Ca, Mg, Mn)S	1	3,89	Глубокие ЛП*
		комплексные оксиды	11		
4	Ф + СП + Ц _{сф} (по гр.зерен)	(Ca, Mg, Mn)S	1	3,46	Глубокие ЛП*
5	Ф + СП + Ц _{сф} (по гр.зерен)	не обнаружено	0	3,30	Глубокие ЛП*
		(Ca, Mg, Mn)S	1		
6	Ф + СП	комплексные оксиды	0	2,99	Глубокие ЛП*
7	Ф + СП + Ц _{сф} (по гр.зерен)	отсутствуют	0	2,74	Глубокие ЛП*
8	Ф	(Ca, Mg, Mn)S	5	2,47	Глубокие ЛП*
9	Ф + СП + Ц _{сф} (по гр.зерен)	(Ca, Mg, Mn)S	1	2,45	Глубокие ЛП*
10	Ф + СП (полосчатость)	не обнаружено	0	2,08	Глубокие ЛП*
11	Ф + СП + Ц _{сф} (по гр.зерен)	не обнаружено	0	1,64	ЛП**
12	Ф + СП	MnS	2	1,80	ЛП**
13	Ф + СП + Ц _{сф} (по гр.зерен)	MnS	1	1,63	ЛП**
14	Ф + СП	MnS	1	1,45	ЛП**
15	Ф + СП	не обнаружено	0	1,08	КРР***
16	Ф	не обнаружено	0	0,75	КРР***

*—Глубокие локальные коррозионные поражения (150–200 мкм).

**—Локальные коррозионные поражения (~20 мкм).

***—Квазиравномерное растворение.

****—Ф — феррит; Ц — цементит; Ц_{сф} — сферический цементит; П — перлит; СП — сорбитообразный перлит; по гр.зерен — по границам зерен.

Коррозионная активность включений с преобладанием оксидной фазы существенно ниже, чем НВ с преобладанием сульфидной составляющей. При одинаковой структуре стали и количестве в ней сульфидов кальция – (Ca,Mg,Mn)S, увеличение скорости коррозии будет происходить при дополнительном выделении сложных оксидных включений (№3 и №6 по таблице). Даже при отсутствии в сталях НВ скорость общей коррозии может быть высока при наличии цементита на границах зерен (№5 по таблице).

В ходе эксплуатации углеродистых сталей в условиях повышенных температур возможно снижение первоначально удовлетворительной коррозионной стойкости металла вследствие переформирования фаз перлитного типа. Вследствие протекания диффузионных процессов даже с невысокой скоростью процесс переформирования фаз перлитного типа возможен и в случае многолетней эксплуатации металла в области не слишком высоких температур (~100–300°C). При этом количество и химический состав НВ будет оставаться неизменным.

Абсолютные значения скорости общей коррозии и их взаимное расположение для сталей различного структурного и структурно-фазового состава будет зависеть от условий эксплуатации металла (химического состава эксплуатационной среды, ее температуры, скорости движения и других параметров), но общие тенденции сохранятся.

Выводы

При оценке скорости коррозии углеродистой стали (например, стали 20), необходимо рассматривать совместное влияние структурного и структурно-фазового состава. Поскольку предотвратить образование НВ в структуре металла или удалить их путем дополнительных термических обработок и переделов не представляется возможным, повысить коррозионную стойкость сталей при наличии в них НВ можно путем дополнительных термических обработок, стабилизирующих структуру, например, способствующих переводу пластинчатых форм перлита в сферическую, удалению цементита с границ зерен, устранение полосчатости структуры.

Литература

1. И.И. Реформатская, Локальная коррозия металлов в условиях эквипотенциальности поверхности, *Всероссийская конференция «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященная 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина (мемориал Я.М. Колотыркина. Пятая сессия.)*, Москва, 18–22 октября 2010, Сборник докладов и тезисов, том 1, 201–213.

2. И.И. Реформатская, Причины локальной коррозии гетерогенных металлов в условиях эквипотенциальности поверхности, *Международная конференция памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии»*. 18–20 мая 2011, Москва, Тезисы докладов, 67
3. И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.И. Ащеулова, О.Ю. Артамонов, Д.С. Шишлов и А.Е. Афонькин, Локальная коррозия металлов в условиях эквипотенциальности поверхности, *Практика противокоррозионной защиты*, 2011, **61**, 3, 55–62.
4. И.И. Реформатская, Ю.А. Бейлин и Л.А. Нисельсон, Роль фазовой гетерогенности углеродистых и низколегированных сталей в процессе их локальной коррозии, *Всероссийская конференция по коррозии и электрохимии – Мемориал Я.М. Колотыркина. 4-я сессия*. Труды. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 2003, 164–177.
5. И.И. Реформатская и Л.И. Фрейман, Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии, *Защита металлов*, 2002, **37**, № 5, 511–516.
6. Г.М. Флорианович и И.И. Реформатская, Роль фаз перлитного типа в углеродистой стали в процессе ее локальной коррозии, *Вестник Тамбовского университета*, 1999, **4**, 2, 131–132.
7. И.И. Реформатская, В.В. Завьялов, А.Н. Подобаев, И.И. Ащеулова и А.Н. Сульженко, Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов, *Защита металлов*, 1999, **35**, 5, 472–480.
8. И.И. Реформатская и А.Н. Сульженко, Влияние химического и фазового состава железа на его питтингостойкость и пассивируемость, *Защита металлов*, 1998, **34**, 5, 503–506.
9. И.И. Реформатская, И.Г. Родионова, А.Н. Подобаев, Ю.А. Бейлин, Л.А. Нисельсон и И.Р. Бегишев, Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей, *Защита металлов*, 2004, **40**, 5, 498–504.
10. Н.П. Глазов, Проблемы противокоррозионной защиты стальных трубопроводов, *Труды всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященной 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина (мемориал Я.М. Колотыркина. Пятая сессия)*, Москва. 8–22 октября 2010, **1**, 58–64.
11. В.В. Завьялов, Проблемы антикоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов на месторождениях Западной Сибири», АО «НижевартовскНИПИнефть» Самара, 2018
12. И.И. Реформатская, И.Р. Бегишев, И.И. Ащеулова и А.Н. Подобаев, Азотная защита как противокоррозионное и противопожарное мероприятие при эксплуатации резервуаров с сернистой нефтью, *Химическое и нефтегазовое машиностроение*, 2020, **7**, 29–32.

-
13. И.И. Реформатская, И.И. Ащеулова, Г.А. Ивлева и др., Водовод Астрахань-Мангышлак: Коррозионное состояние внутренней поверхности и способы ее противокоррозионной защиты. Часть II. Коррозионная стойкость металла, *Защита металлов*, 2003, **39**, 1, 5–9.
 14. Г.А. Ивлева, К.Х. Тастанов, Т.С. Таубалдиев др., Техническое состояние водовода Астрахань-Мангышлак: Астрахань-Мангышлак и качество транспортируемой воды, *Водоснабжение и санитарная техника*, 2002, **6**, 16–20.
 15. А.Н. Подобаев, И.И. Реформатская и О.В. Кривохвостова, Природа начальных стадий пассивации железа в кислых сульфатных растворах, *Защита металлов*, 2000, **36**, 4, 352–360.
 16. А.Ю. Алексанян, А.Н. Подобаев и И.И. Реформатская, Первая стадия анодного растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным средах, *Практика противокоррозионной защиты*, 2007, **43**, 1, 34–37.
 17. А.Ю. Алексанян, А.Н. Подобаев и И.И. Реформатская, Стационарное анодное растворение железа в нейтральных и близких к нейтральным средах, *Защита металлов*, 2007, **43**, 1, 71–74.

Corrosion resistance of carbon and low-alloy steels as a function of their composition and structure

I.I. Reformatskaya

Academy of the State Fire Service Emercom of Russia, 4 Boris Galushkin Street, Moscow, 129366, Russia

e-mail: reformir@yandex.ru

Abstract

Corrosion of technical materials, including steels of various grades and grades, proceeds by a local mechanism. Under the conditions of the equipotential surface of the corroding metal, this is explained by the different rates of dissolution at the same potential of numerous phase components that are elements of the structure. When assessing the rate of corrosion of steel, it is necessary to consider the combined influence of structural and structural-phase composition and take into account its possible changes during long-term operation.

Keywords: *corrosion, carbon steel, structure, nonmetallic inclusions*

УДК 620.197.3

**Исследование защитных и адсорбционных свойств солей
дикарбоновых кислот на цинке****Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина***

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

**E-mail: agafonkina@inbox.ru*

Аннотация

Изучено адсорбционное, защитное и пассивирующее действие натриевых солей дикарбоновых кислот (сукцината, итаконата, адипината и азелаината) и их композиций с 2-меркаптобензотиазолом (2-МБТ) в нейтральных хлоридных растворах. При адсорбционном исследовании итаконата, сукцината натрия и азелаината натрия на окисленной поверхности цинка при потенциале $E = 0,2$ В получены изотермы адсорбции с величинами свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_a^0) = 74,3; 59,4$ и $73,5$ кДж/моль, соответственно. Поляризационные исследования цинка в присутствии $0,5$ ммоль/л сукцината натрия приводят к самопроизвольной пассивации цинка, но с увеличением его концентрации растет и плотность тока анодного растворения. Итаконат, адипинат и азелаинат натрия не способны пассивировать цинк во всей исследованной области концентраций. Коррозионные испытания цинка в $0,01$ М NaCl водном растворе в течение 7 суток показали, что лучшей защитной способностью обладает смесь адипината натрия с 2-МБТ (9:1): при $C_{\text{ин}} = 5$ ммоль/л наблюдается полная защита цинка в течение 7 суток. Композиция сукцината натрия с 2-МБТ (4:1), итаконата натрия с 2-МБТ (4:1) и азелаината натрия с 2-МБТ (9:1) при $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л полностью защищают цинк от разрушения в $0,01$ М водном хлоридном растворе.

Ключевые слова: цинк, дикарбоксилаты, итаконовая кислота, янтарная кислота, азелаиновая кислота, адипиновая кислота, адсорбция, эллисометрия, степень защиты.

Поступила в редакцию 19.03.25 г.; После доработки 20.03.2025 г.; Принята к публикации 21.03.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-105-120](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-105-120)

Введение

Сегодня более 50% добываемого цинка применяют для цинкования, защищая от коррозии различные детали и металлоконструкции, которые в процессе эксплуатации не подвергаются сильным механическим воздействиям. Чистый цинк применяют при производстве сплавов для уменьшения температуры их плавления, а также в качестве основного материала для изготовления отрицательно заряженных электродов аккумуляторов и батарей.

Цинк и изделия с цинковым покрытием быстро корродируют во влажных средах с образованием белого продукта коррозии – «белой ржавчины» [1, 2]. Для защиты цинка применяются органические соединения, называемые ингибиторами коррозии (ОИК) [3–5]. Для ингибирования процесса коррозии цинка в средах с широким диапазоном pH используют различные ОИК, содержащие фосфор, азот или серу. Эти исследования долгое время были предметом интереса для многих ученых и актуальны в настоящий момент [4–11].

Подробно изучены натриевые соли алкилфосфоновых кислот общей формулой $C_nH_{2n+1}PO(OH)_2$ (C_nP_s) как ОИК цинка в нейтральных растворах [4, 5]. Они не только экологически безопасны для окружающей среды, что является важным фактором, но благодаря наличию фосфоновой группы хемосорбируются на поверхности металла, образуя пленки с высокими защитными свойствами [12]. Известно, что защитные и гидрофобные свойства пленок алкилфосфонатов зависят от ряда факторов, в том числе от структуры молекул C_nP_s , в частности от длины углеводородного радикала (n_c). Гидрофобность C_nP_s увеличивается с ростом n_c , следовательно, и их поверхностная активность, что приводит к усилению их ингибирующих свойств [3].

В [12] представлены пассивирующие свойства децил- и додецилфосфоната натрия ($C_{10}PNa$ и $C_{12}PNa$) по отношению к цинку в боратном буфере pH 7,4, содержащем 1,0 ммоль/л NaCl, а также в атмосфере повышенной влажности и солевом тумане. Показано, что соединения $C_{10}PNa$ и $C_{12}PNa$ способны пассивировать цинк и повышать его устойчивость в хлоридсодержащих водных растворах. Для перевода цинка в пассивное состояние в присутствии $C_{12}PNa$, требуется концентрация в 2,5 раза меньшая, чем в случае $C_{10}PNa$. Таким образом, ингибирующие свойства алкилфосфонатов усиливаются с увеличением количества атомов углерода в составе C_nP_s , их концентрации в пассивирующем растворе и времени экспозиции в ингибирующем растворе.

Кроме того, эллипсометрические исследования по изучению адсорбции C_nP_s показали хемосорбционное взаимодействие аниона C_nP_s с окисленной поверхностью цинка [12]. Монослойное заполнение поверхности анионами $C_{10}PNa$ и $C_{12}PNa$ на безоксидной поверхности цинка описывается уравнением Тёмкина с высокими значениями свободных энергий адсорбции ($-\Delta G_a^0$), а именно 75,9 и 88,7 кДж/моль, соответственно. Адсорбционные свойства $C_{12}PNa$ более ярко выражены, чем у

$C_{10}PNa$. Этот факт позволяет сопоставить изменения значений $(-\Delta G_a^0)$ с гидрофобностью изучаемых соединений.

В настоящее время много исследований проводится по ингибированию коррозии цинка в растворах кислот [8–11, 13–17] и щелочей [7, 18–24]. ОИК в этих средах выступают органические соединения классов азолов, тиазолов и солей карбоновых и дикарбоновых кислот. Последние это соединения класса поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающие высокой поверхностью активностью и гидрофобностью. Это позволяет обеспечивать им высокие защитные свойства цинка в средах с высоким и низким значением pH среды.

Изучено действие некоторых органических соединений из группы ПАВ и полиэтиленгликолей (ПЭГ) на коррозию цинка в щелочном растворе 7 М КОН + 0,6 М ZnO [24]. Электрохимическими методами доказана эффективность ПЭГ-400. Авторами высказано предположение о том, что первая стадия коррозии цинка электрохимическая, но со временем начинает преобладать химическая коррозия.

В [18] изучен синергизм имидазола (ИМЗ) и ПЭГ-600 при ингибировании коррозии цинка в 3 М растворе КОН с помощью комбинации электрохимических и гравиметрических методов, а с помощью сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности цинка. ИМЗ ингибирует коррозию цинка, главным образом, подавляя анодную реакцию, тогда как ПЭГ-600 подавляет катодную реакцию. Композиция ИМЗ и ПЭГ-600 показывает лучшую защиту цинка, чем ИМЗ или ПЭГ-600 при использовании их по отдельности. Таким образом, можно говорить о синергетическом эффекте между ИМЗ и ПЭГ-600 при ингибировании коррозии цинка. Композиция ИМЗ и ПЭГ-600 может быть использована в качестве эффективного ОИК для цинковой батареи. Замена ртути на смесь ИМЗ + ПЭГ-600 в батарее может улучшать как коррозионную стойкость цинка, так и ёмкостные характеристики батареи.

Высокая степень защиты цинка от коррозионного разрушения получена в работе [19]. Композиция октилфенолполиоксиэтиленэфирфосфата (ПОЭФ) и 1,10-декандитиола (ДД) подавляет коррозию цинка в 6 М КОН. ПОЭФ обеспечивает преимущественную адсорбцию на поверхности цинка, а затем хелаты ДД с катионами Zn^{2+} осаждаются на внешнем слое, образуя защитную пленку с высокими гидрофобными характеристиками. Стабильность аккумуляторных батарей в циклах разряда и зарядки повышается за счет многослойной адсорбционной пленки на поверхности цинка.

Целью настоящей работы является разработка композиций на основе натриевых солей дикарбоновых кислот, предназначенных для эффективной защиты цинка от коррозии в нейтральных хлоридных растворах. Проведены исследования натриевых солей янтарной кислоты ($NaOOC(CH_2)_2COONa$) и ее гомологов: адипиновой ($NaOOC(CH_2)_4COONa$) и азелаиновой ($NaOOC(CH_2)_7COONa$) кислот и производного

сукцината натрия – итаконата натрия ($\text{NaOOCCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{COONa}$), который отличается от него содержанием в его составе метиленового радикала и двойной связи при ней.

Материалы и методы

Изучение анодного поведения солей дикарбоксилатов проводилось в боратном буферном растворе pH 7,4, приготовленном на дистиллированной воде. Растворы ОИК готовили в боратном буферном растворе нейтрализацией соответствующих кислот NaOH. Способность выбранных для исследования соединений снижать токи активного растворения или способствовать самопроизвольной пассивации цинка изучали потенциодинамическим методом при снятии анодных поляризационных кривых. Эксперимент проводили на электроде из цинка марки Ц0 (ГОСТ 3640-94) с содержанием Zn – 99,975%, примесей Fe, Al, Cu, Sn, Pb, Cd, As – до 0,025%.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности цинка проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный потенциал электрода E от потенциостата и измерять эллипсометрический угол Δ . Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Перед исследованием цинковый электрод катодно восстанавливали при $E = -0,9$ В в течение 15 мин, затем скачком переводили в анодную область $E = 0,2$ В. Время окисления электрода 120–150 минут.

При толщине однородной пленки $d \leq 10$ нм справедливы уравнения, которые позволяют перейти от изменений Δ к степени заполнения поверхности Θ [25]:

$$d = \alpha(\Delta - \Delta_0) \quad (1a)$$

$$\Theta = k(\Delta - \Delta_0) \quad (1б)$$

где α и k – коэффициенты пропорциональности, Δ_0 – значение угла для исходной поверхности, Δ – значение угла во время эксперимента. Чтобы получить изотерму адсорбции аниона ОИК, в ячейку с боратым буфером pH 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого ОИК. Для каждой $C_{\text{ин}}$ угол Δ уменьшается во времени и через 60–90 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу углов $(-\delta\Delta = \Delta - \Delta_0)$ для построения изотермы адсорбции. Значение $C_{\text{ин}}$, при которой угол Δ начинает меняться, соответствует началу изотермы. Величина $C_{\text{ин}}$, при которой изменение угла Δ прекращается после добавления очередной порции ОИК, соответствует формированию первого условного монослоя. Для этой концентрации степень заполнения поверхности $\Theta \rightarrow 1$ [26].

Экспериментальная зависимость изменения угла $(-\delta\Delta)$ от $\log C_{\text{ин}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\Theta = f(\ln C)$ и рассчитывается свободная энергия адсорбции $(-\Delta G_a^0)$.

Адсорбция ОИК адекватно описывается полным уравнением Темкина [27]:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + C \cdot B_{\max}}{1 + C \cdot B_{\min}} \quad (2)$$

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:

$$B_{\max, \min} = \exp[-\Delta G_{a, \max(\min)}^0 / RT] \quad (3)$$

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 [27].

Анодные поляризационные кривые снимали на компьютеризированном потенциостате IPC-PRO MF (Россия). Для этого электрод из цинка площадью $0,64 \text{ см}^2$ помещали в электрохимическую ячейку с разделенными электродными пространствами. Рабочий электрод перед опытом зачищали на наждачных бумагах различной зернистости и обезжиривали ацетоном. Потенциалы электрода (E) измерялись относительно хлорид-серебряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – пирографит. Поляризационные исследования проводили при предварительном катодном восстановлении электрода. Для удаления оксидной пленки, образованной на воздухе, проводили катодную поляризацию электрода в хлоридсодержащем буферном растворе pH 7,4 при $E = -0,9 \text{ В}$ в течение 900 сек, затем потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$, через 900 сек вводили исследуемые ОИК. После установления нового $E_{\text{кор}}$ снимали поляризационные кривые со скоростью развертки потенциала $0,2 \text{ мВ/с}$. Потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$) определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ равна $\pm 0,01 \text{ В}$.

Для коррозионных испытаний перед опытом зачищали образцы цинка на абразивной бумаге различной зернистости (от 240 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Затем помещали их в хлоридный раствор с добавками ОИК, либо в композиции с 2-МБТ различной концентрации на 7 суток при комнатной температуре $22 \pm 2^\circ \text{C}$ и естественной аэрации раствора. После окончания опыта пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии и снова взвешивали. По

разнице масс пластины до и после испытаний, рассчитывали скорости коррозии в фоновом (K_0) и ингибированном растворе ($K_{ин}$) и определяли степень защиты цинка Z по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{ин}}{K_0} \times 100\% \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

Адсорбционные измерения на окисленном цинковом электроде

Процесс самопроизвольной пассивации и защитной способности ОИК связан с адсорбцией анионов на поверхности защищаемого металла. По этой причине нами проводились адсорбционные измерения итаконата, сукцината и азелаината натрия на окисленной поверхности цинка при $E = 0,2$ В в боратном буферном растворе в отсутствии хлорид-ионов. Полученные изотермы представлены на Рисунке 1.

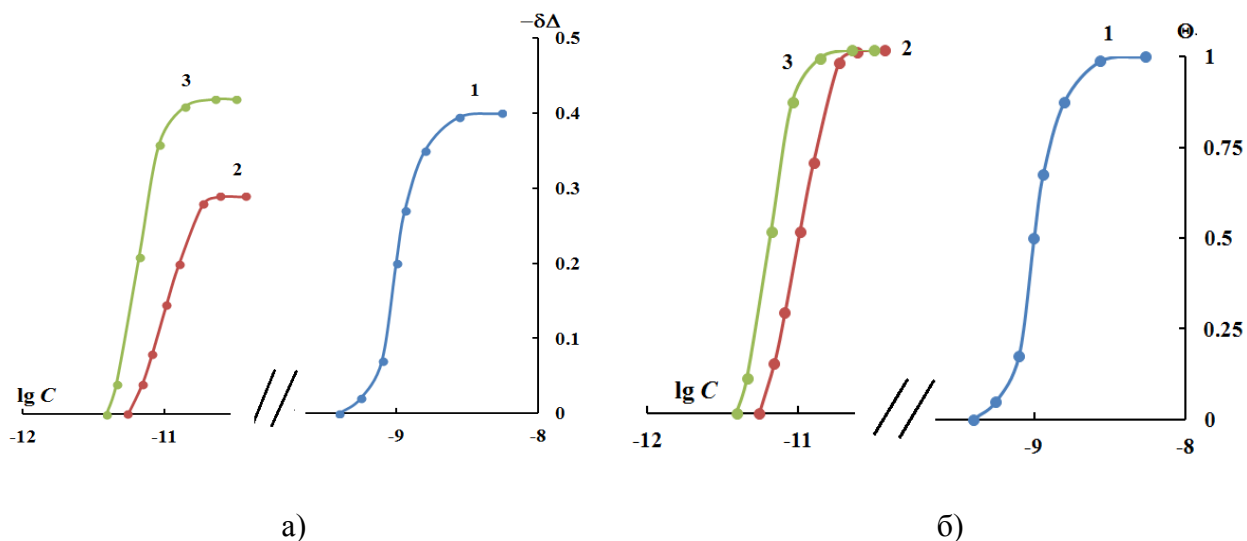


Рисунок 1. Зависимость изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) (а) и степени заполнения поверхности Θ от логарифма концентрации анионов сукцината натрия (1), азелаината натрия (2) и итаконата натрия (3) на окисленном Zn при $E = 0,2$ В в боратном буферном растворе pH 7,4.

Адсорбция сукцината натрия начинается в области $\lg C = -9,32$ и при $\lg C = -8,52$ уже наблюдается условное монослойное заполнение поверхности. Азелаинат натрия начинает адсорбироваться на 2 порядка раньше с $\lg C = -11,26$. Еще при меньших концентрациях протекает адсорбция итаконата натрия (Рисунок 1, зависимость 3). При $\lg C = -11,41$ адсорбция начинается, а при $\lg C = -10,86$ происходит условное предельное заполнение поверхности итаконат-анионами.

Проведены расчеты адсорбционных характеристик для полученных изотерм (Таблица 1). Величина свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a, \max}^0$) для сукцината натрия составляет 59,4 кДж/моль. Это значение характеризует адсорбцию вещества как химическое взаимодействие между адсорбатом и поверхностью окисленного цинка. Величина ($-\Delta G_{a, \max}^0$) для азелаината натрия выше и составляет 73,5 кДж/моль, а для итаконата натрия ($-\Delta G_{a, \max}^0$) максимальна и равна 74,3 кДж/моль.

Таблица 1. Адсорбционные характеристики изотерм для сукцината и азелаината натрия на поверхности цинка при $E = 0,2$ В: минимальные и максимальные значения B , величины ($-\Delta G_a^0$) и фактора энергетической неоднородности поверхности f .

ОИК	$B_{i, \max}$	$B_{i, \min}$	$(-\Delta G_{a, \min}^0),$ кДж/моль	$(-\Delta G_{a, \max}^0),$ кДж/моль	f
Итаконат натрия	$1,93 \cdot 10^{11}$	$9,3 \cdot 10^{10}$	72,5	74,3	0,7
Азелаинат натрия	$1,39 \cdot 10^{11}$	$6,24 \cdot 10^{10}$	71,5	73,5	0,8
Сукцинат натрия	$4,77 \cdot 10^8$	$2,91 \cdot 10^8$	58,2	59,4	0,5

Поляризационные измерения на цинковом электроде в присутствии дикарбоксилатов

Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl и разные концентрации сукцината натрия, представлены на Рисунке 2а. При $C_{\text{ин}} = 0,5$ и 1,0 ммоль/л происходит самопроизвольная пассивация цинка с незначительным увеличением $E_{\text{пт}}$ на 0,02 В. Повышение $C_{\text{ин}}$ до 2,0–3,5 ммоль/л повышает токи активного растворения до 18 и 36 мкА/см², а при $C_{\text{ин}} = 3,5$ ммоль/л даже уменьшается $E_{\text{пт}}$. Видимо, достаточно высокое количество сукцинат–анионов формирует растворимые комплексные соединения с поверхностными катионами цинка, аналогичному тому, как это происходило на сплаве МНЖ5-1 [28].

Анодные поляризационные кривые цинка в присутствии добавок итаконата натрия представлены на Рисунке 2б. Во всем исследованном диапазоне $C_{\text{ин}}$ не наблюдается самопроизвольной пассивации металла и облагораживания $E_{\text{пт}}$. С возрастанием $C_{\text{ин}}$ растет и ток активного растворения цинка с 22 мкА/см² для $C_{\text{ин}} = 1,5$ ммоль/л до 72 мкА/см² для $C_{\text{ин}} = 5$ ммоль/л. Такое резкое возрастание плотности тока также вызывается формированием растворимых комплексных

соединений, подобно тому, как это происходило ранее на цинке с сукцинатом натрия.

При переходе к гомологам сукцината натрия – адипинату натрия (Рисунок 2в) и азелаинату натрия (Рисунок 2г) вид анодных поляризационных кривых меняется: появляются ярко выраженные пики активного растворения цинка, которые отсутствуют на фоновой поляризационной кривой. Самопроизвольной пассивации металла не происходит во всем исследованном диапазоне $C_{ин}$. Величина защитного эффекта при $C_{ин}=2$ ммоль/л возрастает при переходе от адипината натрия $\Delta E = 0,012$ В к азелаинату натрия $\Delta E = 0,050$ В.

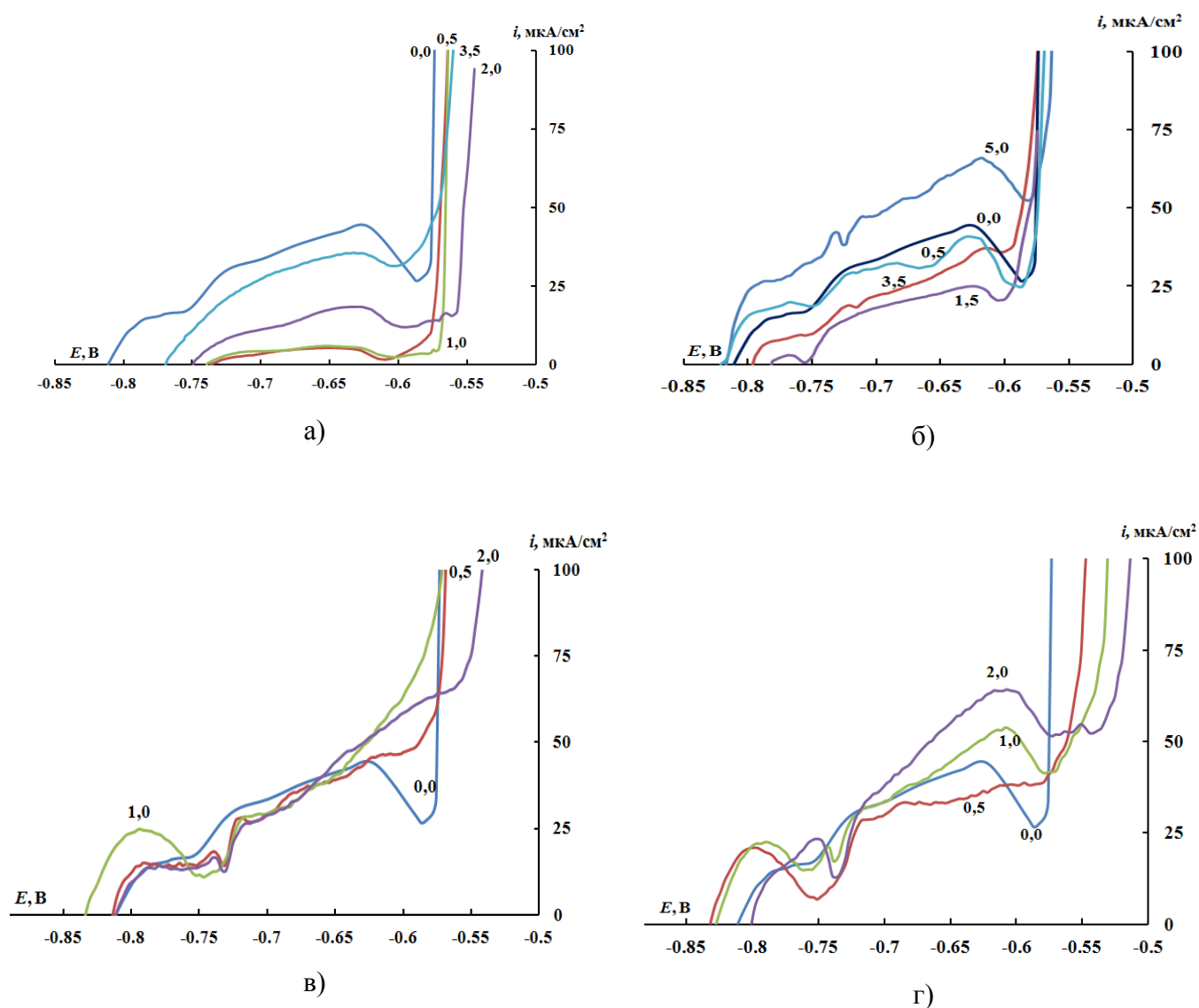


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе с pH 7,4, содержащем 0,01 М NaCl и добавки сукцината натрия (а), итаконата натрия (б), адипината натрия (в) и азелаината натрия (г). Концентрации ОИК (ммоль/л) указаны рядом с кривыми.

Поляризационные измерения на цинковом электроде в присутствии композиции дикарбоксилатов с 2-МБТ

Для усиления защитного и пассивирующего действия ОИК предложена ингибирующая композиция, состоящая из соли дикарбоксилата+2-МБТ в мольном соотношении 4:1 и 9:1. Ранее нами изучалась композиция алкилензамещенного сукцината натрия (КАП-25) с 2-МБТ (4:1), которая эффективно показала себя при защите меди и сплава МНЖ5-1 в 0,01 М и 3,5%-ном растворах хлорида натрия [28]. Эта композиция подавляла коррозию меди ($C_{ин}=1,537$ г/л) и сплава МНЖ5-1 ($C_{ин}=1,685$ г/л) в 3,5%-ном водном растворе NaCl. Самопроизвольная пассивация сплава наступает в хлоридном буферном растворе при добавлении в раствор 0,0843 г/л КАП-25 либо 0,025 г/л смеси КАП-25+2-МБТ (7,1:1)¹.

Электрохимические измерения на цинке бинарной композицией дикарбоксилата с 2-МБТ представлены на Рисунках 3 а-г. Сукцинат натрия+2-МБТ (4:1) во всем исследованном диапазоне $C_{ин}=0,5–5,0$ ммоль/л снижает токи активного растворения и увеличивает $E_{пт}$ (Рисунок 3а).

При исследовании композиций адипината натрия и азелата натрия с 2-МБТ (9:1) (Рисунок 3в и Рисунок 3г, соответственно) наблюдается снижение токов пассивации при 0,5 ммоль/л для адипината натрия+2-МБТ (9:1), либо для 2,0÷5,0 ммоль/л в случае азелаината натрия с 2-МБТ. Для обеих композиций характерно увеличение $E_{пт}$. Для композиции с адипинатом натрия для $C_{ин}=0,5$ ммоль/л ΔE составляет 0,03 В, а для композиции с азелаинатом натрия $C_{ин}=2$ ммоль/л $\Delta E=0,06$ В.

Таблица 2. Физико-химические характеристики дикарбоновых кислот: константа диссоциации pK_a , коэффициент распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей октанол-вода логарифм гидрофобности $\log P$ для нейтральных молекул и $\log D$ для диссоциированной формы молекулы. Значения всех констант рассчитаны по программе на интернет-ресурсе ACD Labs.

ОИК	$\log P$	$\log D$	pK_a
Янтарная кислота	–0,040	–5,47	3,55; 5,69
Итаконовая кислота	0,053	–6,25	3,56; 4,37
Адипиновая кислота	0,08	–4,48	4,43; 5,27
Азелаиновая кислота	1,33	–3,29	5,08 4,47

¹ Здесь даны массовые отношения компонентов в композиции

Следует отметить, что при переходе к композиции итаконата натрия+2-МБТ (4:1) защиты и пассивации цинка не наблюдается для всех исследованных $C_{ин}$ (Рисунок 3б). Возможно, что это связано с возрастанием гидрофильности аниона итаконовой кислоты (по сравнению с анионом янтарной). В результате увеличивается и растворимость в водном растворе комплексного соединения его с катионами цинка.

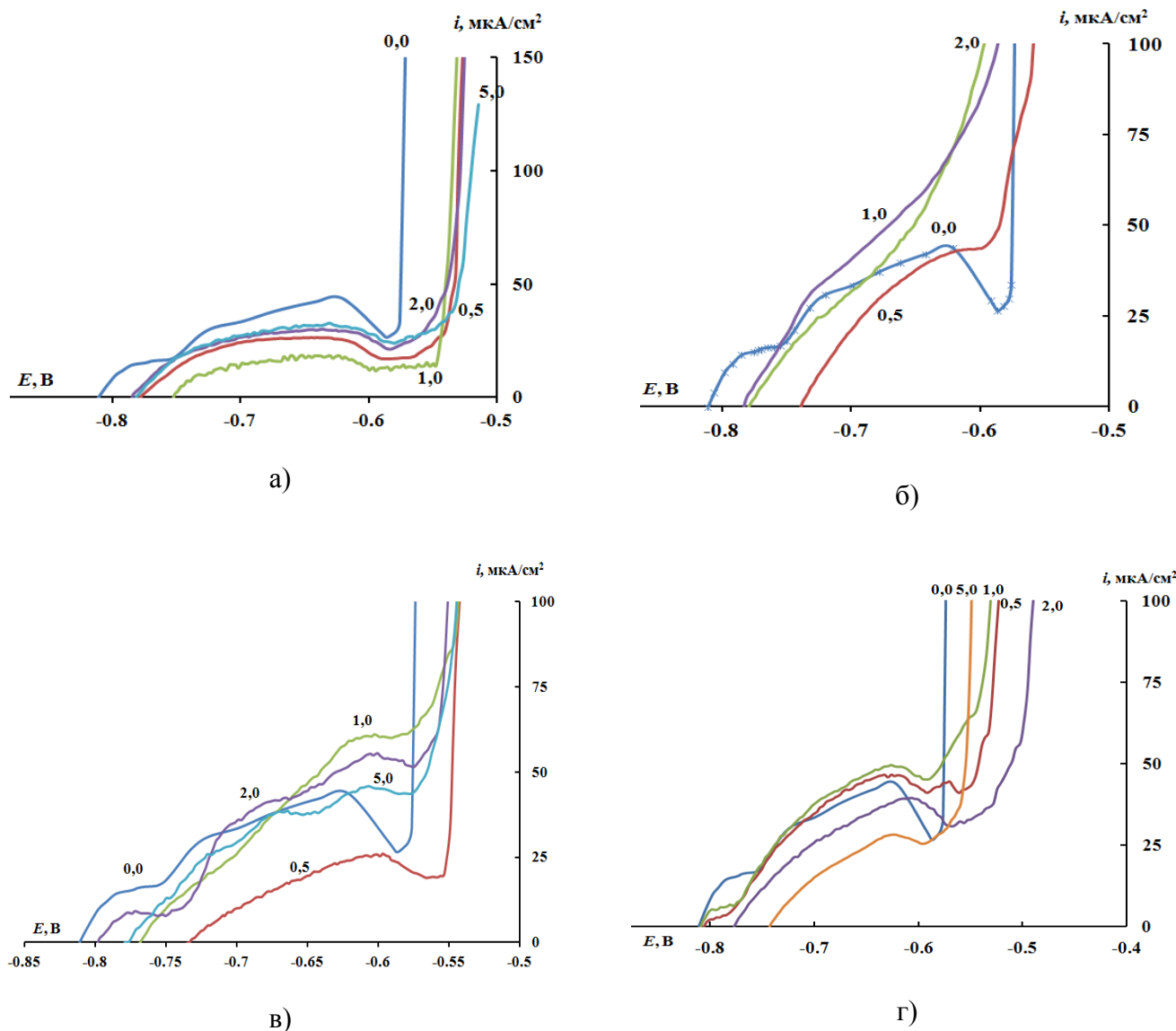


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе с pH 7,4, содержащем 0,01 М NaCl и добавки смеси сукцината натрия+2-МБТ (4:1) (а), итаконата натрия+2-МБТ (4:1) (б), адипината натрия+2-МБТ (9:1) (в) и азелаината натрия+2-МБТ (9:1) (г). Концентрации ОИК (ммоль/л) указаны рядом с кривыми.

Из поляризационных измерений можно сделать вывод о невысокой защитной способности всего ряда дикарбоксилатов. Однако при низкой $C_{\text{ин}} = 0,5$ ммоль/л сукцината натрия происходит пассивация цинка и увеличение ΔE на 0,02 В.

Вместе с тем, как показали адсорбционные измерения на окисленном цинке, приведенные выше (Рисунок 1, Таблица 1), итаконат не только существенно превосходит сукцинат, но и не уступает менее гидрофильному азелаинату (Таблица 2).

Коррозионные испытания цинка в хлоридных растворах

Коррозионные испытания цинковых образцов в хлоридсодержащем водном растворе проводили как с индивидуальными солями, так и с композициями, содержащими добавки 2-МБТ. Экспозиция цинка при потенциале свободной коррозии в 0,01 М водном растворе NaCl в течение 7 суток приводит к покрытию его налетом – «белой ржавчиной». Добавление в хлоридный раствор $C_{\text{ин}} = 0,5$ ммоль/л сукцината, итаконата, адипината, и азелаината натрия обеспечивает невысокую степень защиты цинка в течение 7 суток $Z = 36, 25, 40$ и 50 %, соответственно (Рисунок 4). Результаты коррозионных испытаний и поляризационных измерений неплохо согласуются между собой. При возрастании концентрации в 10 раз до 5 ммоль/л величина Z возрастает в том же порядке, соответственно, до 45, 36, 62, 84 %. Наибольшее увеличение Z цинка наблюдается в случае азелаината натрия. При $C_{\text{ин}} = 7,0$ ммоль/л сукцинат натрия снижает Z с 45 до 18%, что ранее нами уже объяснялось формированием водорастворимых комплексных соединений поверхностных катионов цинка с сукцинат-анионами.

Коррозионные испытания композиций с 2-МБТ в определенных объемных пропорциях показали, что эффективность защиты цинка ими выше, чем отдельными компонентами – дикарбоксилатами и самим 2-МБТ (Рисунок 5). Введение 2-МБТ к сукцинату натрия в отношении 1:4 при $C_{\text{ин}} = 0,5$ ммоль/л увеличивает степень защиты от 36 до 54%, а при $C_{\text{ин}} = 5$ ммоль/л с 45 до 85%. При $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л составленной композиции наблюдается полная защита цинка от разрушения в течение 7 суток. Аналогичная картина и для смеси с итаконатом натрия: при $C_{\text{ин}} = 0,5$ ммоль/л увеличивается степень защиты цинка от 25 до 47%, а при $C_{\text{ин}} = 7$ ммоль/л с 68 до 99%. Как и в случае с сукцинатом натрия, полной защиты удается достигнуть при $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л.

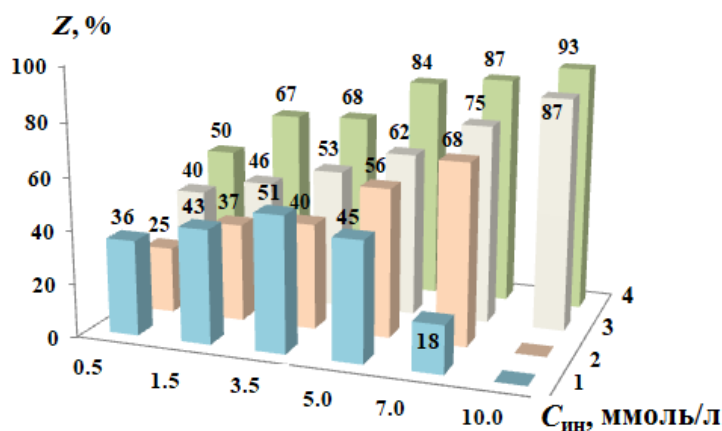


Рисунок 4. Зависимость защитного эффекта Z цинка от концентрации натриевых солей: 1–сукцината, 2–итаконата, 3–адипината и 4–азелаината в водном растворе 0,01M NaCl. Цифры у столбцов – величина защитного эффекта для определенной $C_{ин}$.

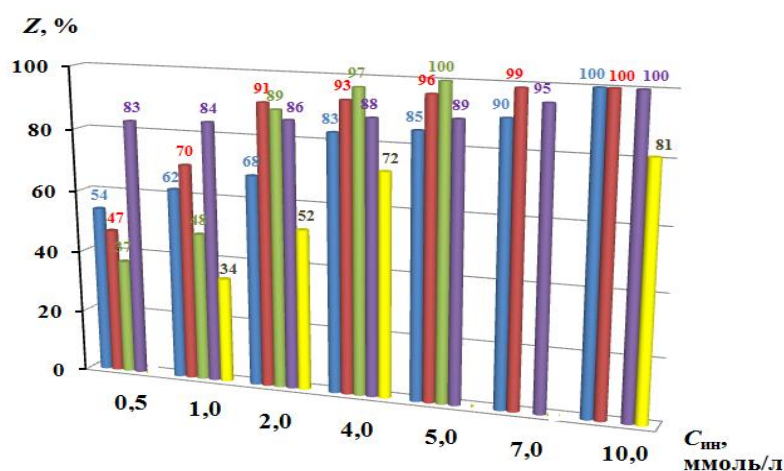


Рисунок 5. Зависимость защитного эффекта Z цинка от концентрации натриевых солей с добавками 2-МБТ: желтые столбцы – 2-МБТ, зелёные столбцы – адипиновой, красные столбцы – итаконовой, синие столбцы – янтарной, фиолетовые столбцы – азелаиновой кислот в водном растворе 0,01M NaCl. Цифры у столбцов – величина защитного эффекта.

Композиции азелаината и адипината натрия с 2-МБТ (9:1) также увеличивают защитную способность на цинке. Для смеси с адипинатом натрия при $C_{ин} = 5$ ммоль/л степень защиты цинка составляет 100% (полная защита). Для композиции азелаината натрия с 2-МБТ (9:1) такая защита наблюдается при $C_{ин} = 10$ ммоль/л, что сопоставимо для композиций сукцината и итаконата натрия с 2-МБТ. Сам 2-МБТ на цинке оказывает слабое тормозящее действие: при $C_{ин} = 1$ ммоль/л степень защиты составляет 34%, а при увеличении до 4 ммоль/л степень защиты возрастает до 72%. Эти величины Z для 2-МБТ ниже, чем для изучаемых в работе дикарбоксилатов.

Выводы

1. Сукцинат, итаконат и азелаинат натрия адсорбируются на окисленной поверхности цинка при $E=0,2$ В с величинами свободных энергий адсорбции, рассчитанных по полной изотерме Темкина 59,4; 74,3 и 73,5 кДж/моль, соответственно. Такие величины энергий адсорбции свидетельствуют в пользу хемосорбции анионов этих соединений на поверхности цинка.
2. Поляризационные исследования цинка показали, что только для $C_{\text{ин}} = 0,5$ ммоль/л сукцината натрия происходит самопроизвольная пассивация цинка. С увеличением концентрации сукцината натрия растет плотность тока анодного растворения. Это свидетельствует о формировании водорастворимых комплексов сукцинат-иона с катионами цинка. Итаконат, адипинат и азелаинат натрия не способны пассивировать цинк во всей исследованной области концентраций.
3. Создание смесового ингибитора с 2-МБТ улучшает величину защитного эффекта у сукцината, адипината и азелаината натрия. Особенно ярко это выражено у азелаината натрия, где наблюдается защитный эффект 0,06 В.
4. Коррозионные испытания в водном хлоридном растворе цинка в течение 7 суток индивидуальных ОИК показали, что лучшей защитной способностью обладает азелаинат натрия: при $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л степень защиты цинка $Z = 93\%$. При изучении композиции азелаината натрия с 2-МБТ Z цинка составляет 100% при $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л. Смесь адипината натрия с 2-МБТ (9:1) при меньшей $C_{\text{ин}} = 5$ ммоль/л позволяет также достичь полной защиты цинка.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России

Список литературы

1. *Коррозия*, Справочник, Под ред. Л.Л. Шраера, перевод В.С. Синявского, Москва, Металлургия, 1981, 162 с.
2. M.N. Desai, S.S. Rana and M.H. Gandhi, Corrosion inhibitors for zinc, *Anti-Corr. Methods Materials*, 1973, **20**, 3–6. doi: [10.1108/eb006939](https://doi.org/10.1108/eb006939)
3. Yu.I. Kuznetsov and G.V. Redkina, Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media, *Coatings*, 2022, **12**, no. 2, 149. doi: [10.3390/coatings12020149](https://doi.org/10.3390/coatings12020149)
4. G.V. Redkina, A.S. Sergienko, Y.I. Kuznetsov and O.Y. Grafov, Superhydrophobic Anticorrosive Phosphonate–Siloxane Films Formed on Zinc with Different Surface Morphology, *Materials*, 2022, **15**, 5360. doi: [10.3390/ma15155360](https://doi.org/10.3390/ma15155360)

-
5. G.V. Redkina and A.S. Sergienko, Effect of the composition of alkylphosphonic acid solutions and the initial surface morphology on the anticorrosion efficiency of phosphonate–siloxane films formed on zinc, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no 4, 2265–2281. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-24)
 6. G.V. Redkina, A.S. Sergienko and Yu.I. Kuznetsov, Hydrophobic and anticorrosion properties of thin phosphonate – siloxane films formed on a laser textured zinc surface, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no 4, 1550–1563. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-23)
 7. Y. Ein-Eli, M. Auinat and D. Starosvetsky, Electrochemical and surface studies of zinc in alkaline solutions containing organic corrosion inhibitors, *J. Power Sources*, 2003, **114**, no 2, 330–337. doi: [10.1016/s0378-7753\(02\)00598-0](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00598-0)
 8. R.T. Vashi and K. Desai, Aniline as corrosion inhibitor for zinc in hydrochloric acid, *Chem. Sci. Trans.*, 2013, **2**, no 2, 670–676. doi: [10.7598/cst2013.423](https://doi.org/10.7598/cst2013.423)
 9. H.G. Chaudhari and M.M. Mahida, Aliphatic amines as corrosion inhibitors for zinc in hydrochloric acid, *Pharm. Chem.*, 2012, **4**, 2305–2312.
 10. A.M. Guruprasad, H.P. Sachin, G.A. Swetha and B.M. Prasanna, Adsorption and inhibitive properties of seroquel drug for the corrosion of zinc in 0.1 M hydrochloric acid solution, *Int. J. Ind. Chem.*, 2019, **10**, 17–30. doi: [10.1007/s40090-018-0168-x](https://doi.org/10.1007/s40090-018-0168-x)
 11. E. Stupnisek-Lisac, S. Podbrscek and T. Soric, Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, **24**, 779–784. doi: [10.1007/BF00578094](https://doi.org/10.1007/BF00578094)
 12. G.V. Redkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, I.A. Arkhipushkin and L.P. Kazansky, Features of zinc passivation by sodium dodecylphosphontate in a neutral aqueous solution, *Corros. Sci.*, 2020, **168**, 108554. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108554](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108554)
 13. A.M. Guruprasad, H.P. Sachin, G.A. Swetha and B.M. Prasanna, Corrosion inhibition of Zinc in 0.1 M Hydrochloric acid medium with Clotrimazole: Experimental, Theoretical and Quantum studies, *Surf. Interfaces*, 2020, **19**, 100478. doi: [10.1016/j.surfin.2020.100478](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100478)
 14. G.M. Masuku, W. Nxumalo, M.M. Kabanda, L.C. Murulana and I. Bahadur, Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors of zinc in 1.0 M hydrochloric and sulphuric acid solutions: Adsorption, electrochemical, spectroscopic, and computational studies, *J. Mol. Liq.*, 2023, **386**, 122458. doi: [10.1016/j.molliq.2023.122458](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122458)
 15. M. Mihit, K. Laarej, H. Abou El Makarim, L. Bazzi, R. Salghi and B. Hammouti, Study of the inhibition of the corrosion of copper and zinc in HNO₃ solution by electrochemical technique and quantum chemical calculations, *Arabian J. Chem.*, 2010, **3**, no 1, 55–60. doi: [10.1016/j.arabjc.2009.12.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2009.12.009)
 16. S. El Issami, L. Bazzi, M. Hilal, R. Saloghi and S. Kertit, Inhibition of Copper Corrosion in HCl 0.5 M Medium by some Triazolic Compounds, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2002, **27**, 63–72. doi: [10.1016/S0151-9107\(02\)80019-8](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)80019-8)

-
17. N.O. Eddy, S.A. Odoemelam, E.C. Ogoko and B.I. Ita, Inhibition of the Corrosion of Zinc in 0.01 – 0.04 M H₂SO₄ by Erythromycin, *Port. Electrochim. Acta*, 2010, **28**, 15–26. doi: [10.4152/pea.201001015](https://doi.org/10.4152/pea.201001015)
 18. H. Zhou, Q. Huang, M. Liang, D. Lv, M. Xu, H. Li and W. Li, Investigation on synergism of composite additives for zinc corrosion inhibition in alkaline solution. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **128**, no 1–2, 214–219. doi: [10.1016/j.matchemphys.2011.02.061](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.061)
 19. C. Hongyu, G. Yijian, H. Shasha, P. Zhuo, W. Chonggang and Ch. Zhenyu, Synergistic effect of surfactant and 1,10-decanedithiol as corrosion inhibitor for zinc anode in alkaline electrolyte of zinc-air batteries, *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, **659**, 160–177. doi: [10.1016/j.jcis.2023.12.142](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.12.142)
 20. T.I. Devyatkina, Y.L. Gun'ko and M.G. Mikhalenko, Development of Ways To Diminish Corrosion of Zinc Electrode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2001, **74**, 1122–1125. doi: [10.1023/A:1013058615990](https://doi.org/10.1023/A:1013058615990)
 21. M.A. Deyab, Application of nonionic surfactant as a corrosion inhibitor for zinc in alkaline battery solution, *J. Power Sources*, 2015, **292**, 66–71. doi: [10.1016/j.jpowsour.2015.05.040](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.040)
 22. K. Liu, P. He, H. Bai, J. Chen, F. Dong, S. Wang and S. Yuan, Effects of dodecyltrimethylammonium bromide surfactant on both corrosion and passivation behaviors of zinc electrodes in alkaline solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, **199**, 73–78. doi: [10.1016/j.matchemphys.2017.06.050](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.050)
 23. J.H. Wang, Y.T. Hong, Y.C. Lin and R.S. Lin, Effects of organic corrosion inhibitors on the electrochemical characteristics of zinc in alkaline media, *Corrosion*, 2008, **64**, 51–59. doi: [10.5006/1.3278462](https://doi.org/10.5006/1.3278462)
 24. J. Dobryszycski and S. Biallozor, On some organic inhibitors of zinc corrosion in alkaline media, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, 1309–1319. doi: [10.1016/s0010-938x\(00\)00155-4](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(00)00155-4)
 25. Internet resource: ELLIPSHEET: Spreadsheet Ellipsometry (Excel Ellipsometer) EXCEL Worksheets for Basic Ellipsometry Calculation, Ellipsometry calculation spread sheet (E. Kondoh).
 26. P. Silva-Bermudez, S.E. Rodil and S. Muhl, Albumin adsorption on oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**, 1711–1718. doi: [10.1016/j.apsusc.2011.10.020](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.020)
 27. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. of Phys. Chem A*, 2017, **91**, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 28. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Corrosion inhibition of copper and its alloy MNZh5-1 by salts of succinic and alkenylsuccinic acids in chloride solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1606–1620. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-14)

Study of protective and adsorption properties of dicarboxylic acid salts on zinc

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

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

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

The adsorption, protective and passivating action of sodium salts of dicarboxylic acids (succinate, itaconate, adipate and azelainate) and their compositions with 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) in neutral chloride solutions was studied. During the adsorption treatment of sodium succinate, itaconate and sodium azelainate on the oxidized zinc surface at the potential $E = 0.2$ V, adsorption isotherms were obtained with the average values of free energy adsorption 59.4, 74.3 and 73.5 kJ/mol, respectively. Polarization studies of zinc in the 0.5 mmol/L sodium succinate technology lead to spontaneous passivation of zinc, but with the development of its content and maintenance of the anodic dissolution current. Sodium itaconate, adipate and azelainate are not able to passivate zinc in the entire concentration range of the study. Corrosion tests of zinc in 0.01 M aqueous NaCl solution for 7 days showed that the best protective function is provided by a mixture of sodium adipate with 2-MBT (9:1): at $C_{in} = 5$ mmol/L, complete protection of zinc is observed for 7 days. The composition of sodium succinate+2-MBT (4:1), sodium itaconate+2-MBT (4:1) and sodium azelainate+2-MBT (9:1) at $C_{in} = 10$ mmol/L completely protects zinc from harmful effects in 0.01 M aqueous chloride solution.

Keywords: zinc, passivity, adsorption, ellipsometry, free energy of adsorption, dicarboxylates, local depassivation potential, degree of protection.

УДК 620.197.3

Ингибиторная защита латуни в растворах уксусной кислоты*

Я.Г. Авдеев,^{1,*} К.Л. Анфилов² и Т.Э. Андреева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», 105005, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1, Россия

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Изучена кинетика коррозии латуни ЛК62-0.5 в свободно аэрируемых растворах уксусной кислоты (0.25–8.0 М), а также влияние на этот процесс конвективного фактора среды и добавки замедлителя коррозии – катамина АБ. Ускоряющее действие на коррозию латуни в исследуемых средах, включая растворы, содержащие катамин АБ, оказывает присутствие продукта коррозии – катионов Cu(II). Зависимость скорости коррозии латуни от конвективного фактора в свободно аэрируемых растворах кислот и растворах кислот, содержащих катионы Cu(II), формально описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$, где a и b – эмпирические параметры, n – частота вращения пропеллерной магнитной мешалки, перемешивающей раствор. В растворах уксусной кислоты, включая перемешиваемые среды, содержащие катионы Cu(II), скорость коррозии латуни не превышает 0.91 г/(м²·ч). В тех же средах, содержащих добавку катамина АБ, скорость коррозии латуни не выше 0.14 г/(м²·ч). Учитывая низкую скорость коррозии латуни в ингибированных кислых средах полученный результат представляет практический интерес.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы коррозии, латунь, уксусная кислота, катамин АБ.

Поступила в редакцию 11.03.2025 г. После доработки 12.03.2025 г.; Принята к публикации 12.03.2025 г.

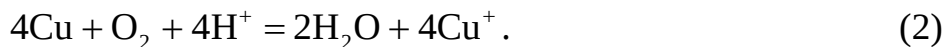
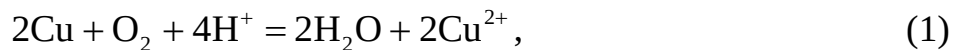
doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-121-136](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-121-136)

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Введение

Водные растворы различных кислот широко применяются на современных предприятиях для очистки поверхностей металлических изделий и конструкций от продуктов коррозии и минеральных отложений [1, 2]. Важную группу металлических конструкционных материалов представляет медь и ее сплавы, среди которых видное место занимают латуни – двойные или многокомпонентные сплавы на основе меди, где основным легирующим компонентом является цинк (до 50%) [3]. Различные аспекты коррозии латуней в растворах неорганических кислот и их ингибиторной защиты рассмотрены в работах [4–12]. Отмечается, что присутствие в коррозионной среде солей Cu(II) ускоряет коррозию латуни в кислом сульфатном растворе [13]. Растворы уксусной кислоты применяются на производствах как альтернатива технологическим средам на основе HCl и H₂SO₄. Преимуществом уксусной кислоты, по сравнению с неорганическими кислотами, является их низкая коррозионность по отношению к важным конструкционным сталям, что позволяет использовать их при промышленной эксплуатации, в отличие от неорганических кислот, без дополнительной ингибиторной защиты [14]. Часто контактирующее с растворами кислот технологическое оборудование частично или полностью изготавливается из меди или сплавов на ее основе. Особенности коррозии латуней в растворах уксусной кислоты в научной литературе освещены недостаточно [15, 16].

Для объяснения процессов, происходящих при коррозии латуней в водных коррозионных средах, используют *E*–pH диаграммы Пурбэ [17–19]. Латуни являются сплавами, образованными металлами различной химической природы – медью и цинком. Анализ *E*–pH диаграммы системы Cu–H₂O (Рисунок 1) показывает, что в кислых средах нижний предел устойчивости воды (линия *a*) располагается в области более низких потенциалов, чем граница устойчивости металлической Cu (линия 1) [20, 21]. Как результат, на диаграмме отсутствует область, в которой неустойчива металлическая Cu, но устойчив газообразный H₂. Вытеснение газообразного водорода медью из растворов кислот происходить не будет. Однако, между границей устойчивости металлической Cu (линии 1 и 2) и верхним пределом устойчивости воды (линия *b*) существует область, в которой неустойчивы Cu и газообразный O₂. Следовательно, разрешены реакции:



Таким образом, в растворах кислот, содержащих растворенный кислород воздуха, при коррозии латуни возможны реакции (1) и (2), но не может протекать вытеснение медью из кислоты водорода [22].

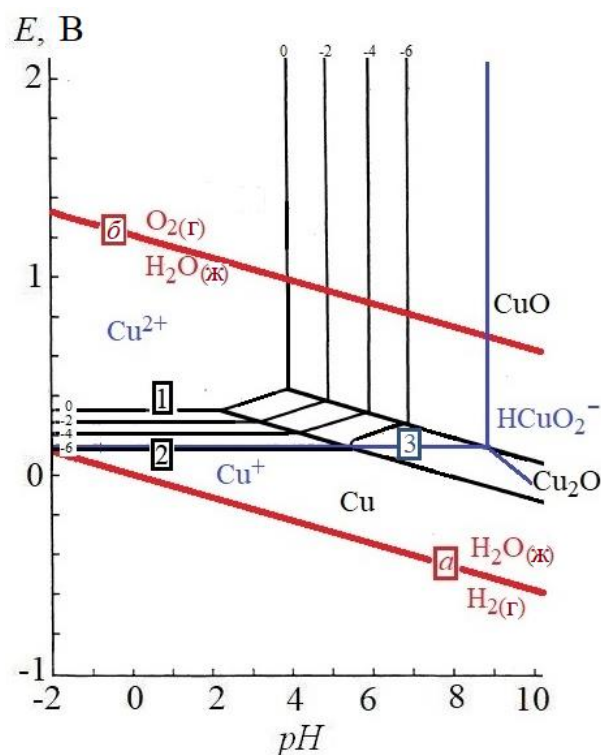
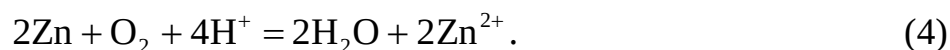


Рисунок 1. Фрагмент E – pH диаграммы полей устойчивости металлической меди в воде при 25°C и 101.3 кПа общего давления. Твердыми фазами считаются только Cu, Cu₂O и CuO [20, 21]. Поля устойчивости приводятся для случаев, когда $\lg a(\text{Cu}^{2+})$ соответствует значениям –6, –4, –2 и 0. a – $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\text{г})}$, $E = -(0.059/2) \cdot \lg p(\text{H}_2) - 0.059pH$ (нижний предел устойчивости воды); b – $\text{O}_{2(\text{г})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $E = 1.23 + (0.059/4) \cdot \lg p(\text{O}_2) - 0.059pH$ (верхний предел устойчивости воды); 1 – $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$, $E = 0.337 + 0.0295 \cdot \lg a(\text{Cu}^{2+})$; 2 – $\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$, $E = 0.520 + 0.0591 \cdot \lg a(\text{Cu}^+)$, $\lg a(\text{Cu}^+) = -7$; 3 – $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$, $E = 0.153$ В.

Согласно E – pH диаграмме системы Zn–H₂O (Рисунок 2) в кислых средах нижний предел устойчивости воды (линия a) располагается в области более высоких потенциалов, чем граница устойчивости металлического Zn (линия 1) [21, 23]. Между этими линиями располагается область, в которой термодинамически неустойчив металлический Zn, но устойчив газообразный H₂. В этой области разрешена реакция:



Параллельно с этим, между границей устойчивости металлического Zn (линия 1) и верхним пределом устойчивости воды (линия b) существует область, в которой неустойчивы металлический Zn и газообразный O₂. Следовательно, разрешена реакция:



Таким образом, в растворах кислот, содержащих растворенный кислород воздуха, при коррозии латуни разрешены реакции (3) и (4).

В процессе коррозии латуни в кислом растворе будут накапливаться катионы Cu(II) и Cu(I). В водной среде, содержащей растворенный молекулярный кислород, катионы Cu(I) могут окисляться им до Cu(II):

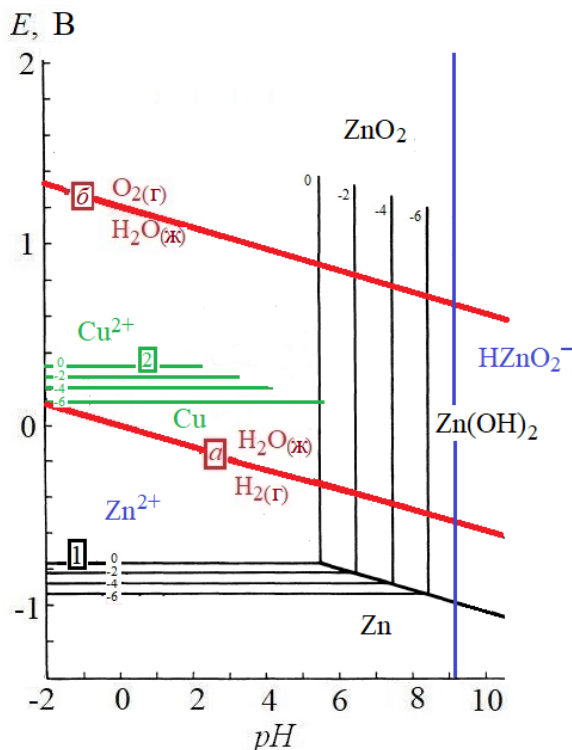
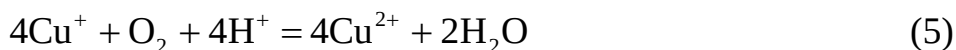


Рисунок 2. Фрагмент E – pH диаграммы полей устойчивости металлического цинка в воде при 25°C и 101.3 кПа общего давления. Твердыми фазами считаются только Zn и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [21, 23]. Поля устойчивости приводятся для случаев, когда $\lg a(\text{Zn}^{2+})$ соответствует значениям –6, –4, –2 и 0. a – $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\text{г})}$, $E = -(0.059/2) \cdot \lg p(\text{H}_2) - 0.059\text{pH}$ (нижний предел устойчивости воды); $б$ – $\text{O}_{2(\text{г})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $E = 1.23 + (0.059/4) \cdot \lg p(\text{O}_2) - 0.059\text{pH}$ (верхний предел устойчивости воды); 1 – $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$, $E = 0.763 + 0.0295 \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+})$; 2 – $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$, $E = 0.337 + 0.0295 \cdot \lg a(\text{Cu}^{2+})$.

На E – pH диаграмме системы Cu– H_2O реакция (5) может реализовываться в области, лежащей между границей раздела полей устойчивости катионов Cu(II) и Cu(I) (линия 3) и верхним пределом устойчивости воды (линия б). Накапливающиеся в растворе катионы Cu(II) являются сильным окислителем.

На E – pH диаграмме системы Zn– H_2O между границами устойчивости металлических Zn (линия 1) и Cu (линия 2) существует область, в которой неустойчивы металлический Zn и катионы Cu(II). Следовательно, разрешена реакция:



Следует учитывать также возможность реакции:



поскольку $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.153 \text{ В}$, а $E(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.106 \text{ В}$ (при $\lg a(\text{Cu}^+) = -7$). Можно предположить, что накопление продукта коррозии – катионов Cu(II) в рассматриваемых средах будет способствовать коррозии латуни.

Анализ E – pH диаграмм систем $\text{Cu-H}_2\text{O}$ и $\text{Zn-H}_2\text{O}$ позволяет прогнозировать термодинамические разрешенные реакции, которые могут реализовываться при коррозии латуни в растворах кислот, и во многом полезны при трактовке экспериментальных данных. Следует отметить, что при анализе нами использованы наиболее простые формы E – pH диаграмм, построенные без учета влияния анионов коррозионной среды [24, 25].

Известно, что в растворах кислот, содержащих дополнительные окислители (кислород, катионы металлов), участие последних в коррозионном процессе металла связано с растормаживанием ими катодного процесса. При этом, восстановление таких дополнительных окислителей происходит с диффузионным контролем [26, 27]. Поскольку в рассматриваемой здесь коррозионной системе, наряду с протонами, окислителями является кислород и катионы Cu(II) , то можно сделать заключение, что коррозия будет реализовываться с диффузионным контролем, а её скорость должна существенно зависеть от гидродинамических параметров среды. Следует отметить, что в растворах слабых органических кислот диффузионные ограничения при коррозии металла могут быть связаны, в том числе, с доставкой H^+ к поверхности металла, но этот аспект будет оставлен за рамками нашего обсуждения.

В связи со сказанным выше, представляется целесообразным изучить закономерности коррозии меди в растворах уксусной (H_3CCOOH) кислоты, а также рассмотреть возможность ее ингибиторной защиты. В качестве ингибитора коррозии использован промышленно доступный катионный ПАВ – катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$, где $n = 10-18$). Следует оценить влияние на коррозию меди в исследуемых средах длительности коррозионных испытаний, концентрации кислоты, наличия продукта коррозии – катионов Cu(II) , добавки ингибитора коррозии, конвективного фактора среды.

Методика эксперимента

Скорость коррозии латуни ЛК62-0.5 (состав, масс. %: 36.2 – Zn; 0.5–1.0 – Si; остальное – Cu) в растворах H_3CCOOH определяли по потере массы образцов (не менее трех образцов на точку) размером 50.0 мм×30.0 мм×1.0 мм из расчета 165 мл раствора кислоты на образец при температуре $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Перед опытом образцы зачищали наждачной бумагой (Р 600) и обезжировали ацетоном. Продолжительность опытов – 1–20 сут.

Влияние конвективного фактора на скорость коррозии латуни изучали в перемешиваемых магнитной мешалкой растворах H_3CCOOH , при частоте ее вращения $n = 0, 350, 700$ и 950 об/мин.

Эффективность ингибитора оценивали по величинам степени защиты

$$Z = [(k_0 - k_{\text{in}}) / k_0] \cdot 100\%, \quad (8)$$

где k_0 и k_{in} – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Для приготовления растворов использовали 70% H_3CCOOH (ГОСТ Р 55982-2014), ацетат меди (II) и дистиллированную воду. Базовая концентрация катамина АБ – $C_{\text{in}} = 1.0$ мМ.

Ацетат меди (II) получали растворением основного карбоната меди (II) в 70% H_3CCOOH . Основной карбонат меди (II) получали осаждением из раствора сульфата меди (II) (ч.) гидрокарбонатом натрия (х.ч.) с длительной отмывкой осадка дистиллированной водой.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Коррозия латуни в 2.0 М H_3CCOOH происходит относительно медленно (Таблица 1). При этом в ходе длительных коррозионных испытаний (20 сут.) массопотеря образцов ($\Delta m/S$) достигает существенной величины – 47 г/м². Средняя скорость коррозии латуни k находится в зависимости от длительности экспонирования металлических образцов в коррозионной среде. Максимальная величина k , полученная по результатам 13 сут. испытаний, составляет 0.11 г/(м²·ч). Минимальное значение $k = 0.038$ г/(м²·ч) (4 сут.).

Содержание H_3CCOOH в растворе слабо влияет на k латуни (Таблица 2). Например, её увеличение в 32 раз ускоряет коррозию меди лишь в 2.0 раза. Полученный результат указывает на то, что в исследуемой коррозионной среде латунь преимущественно окисляется растворенным в ней кислородом воздуха, содержание которого в этих растворах близкое, в отличие от содержания уксусной кислотой. Накопление в коррозионной среде ацетата меди (II) повышает ее агрессивность в отношении латуни (Таблица 3). Так, в присутствии 0.05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, значение k латуни увеличивается в 2.5 раза, но дальнейшее повышение содержания этой соли в растворе существенно не ускоряет коррозии.

Обсуждаемые выше результаты по коррозии меди в растворах H_3CCOOH относятся к статическим условиям, редко реализуемым в производственных условиях. Чаще металлы контактируют с потоком агрессивной среды. В случае, когда коррозия контролируется диффузионными ограничениями, это может приводить к существенному ускорению разрушения металла.

Таблица 1. Влияние времени экспозиции образцов латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М Н₃ССООН (20±2°С) на их массопотерю ($\Delta m/S$), скорость коррозии (k), и степень защиты металла ингибитором (Z).

Параметры коррозионного процесса	Время экспозиции образцов, сут.					
	1	2	4	8	13	20
Без ингибитора						
$\Delta m/S$, г/м ²	1.2	2.0	3.7	17	34	47
k , г/(м ² ·ч)	0.051	0.042	0.038	0.091	0.11	0.099
1.0 мМ катамина АБ						
$\Delta m/S$, г/м ²	0.23	0.25	0.27	2.7	7.1	9.8
k , г/(м ² ·ч)	0.0097	0.0052	0.0028	0.014	0.023	0.020
Z , %	81.0	87.6	92.6	84.6	79.1	79.8

Таблица 2. Влияние концентрации Н₃ССООН (20±2°С) на скорость коррозии латуни ЛК62-0.5 (k) и степень защиты металла ингибитором (Z) по данным 8 сут. испытаний.

Параметры коррозионного процесса	С(Н ₃ ССООН), М					
	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
Без ингибитора						
k , г/(м ² ·ч)	0.066	0.075	0.083	0.091	0.11	0.13
1.0 мМ катамина АБ						
k , г/(м ² ·ч)	0.0064	0.0087	0.0099	0.014	0.012	0.013
Z , %	90.3	88.4	88.1	84.6	89.1	90.0

В свободно аэрируемой 2.0 М Н₃ССООН влияние принудительной конвекции ($n=950$ об/мин) на коррозию латуни существенное (Таблица 4). Приращение коррозионных потерь составляет 310%. В свободно аэрируемой 2.0 М Н₃ССООН+0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ влияние принудительной конвекции на k латуни выше и составляет 600%. Значение k латуни в статической и динамической ($n=950$ об/мин) среде различаются в 7.0 раза. В свободно аэрируемой 2.0 М Н₃ССООН+0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ коррозия латуни является результатом присутствия в агрессивной среде, помимо протонов, двух дополнительных

окислителей – молекулярного кислорода и катионов Cu(II) . В свободно аэрируемой 2.0 М H_3CCOOH – только протонов и молекулярного кислорода. Интересно выделить эффективные скорости коррозии латуни в этой среде, обусловленные только наличием в ней катионов Cu(II) , рассчитав их как разницу k металла в аэрируемых растворах кислоты в присутствии и отсутствии 0.05 М $\text{Cu(H}_3\text{CCOO)}_2$. Такой подход верен, если предполагать независимое протекание на латуни коррозионных процессов, вызванных присутствием в растворе H_3CCOOH протонов, молекулярного кислорода и $\text{Cu(H}_3\text{CCOO)}_2$. Эффективная k латуни, обусловленные только наличием в ней катионов Cu(II) , чувствительна к влиянию конвективного фактора. Приращение коррозионных потерь составило 890% ($n=950$ об/мин). Эффективные k латуни в статической и динамической ($n=950$ об/мин) среде различаются в 9.9 раза.

Таблица 3. Влияние концентрации ацетата меди (II) на коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 8 сут. испытаний.

Параметры коррозионного процесса	$C(\text{Cu(H}_3\text{CCOO)}_2), \text{ М}$			
	0	0.025	0.05	0.10
Без ингибитора				
$k, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0.038	0.059	0.094	0.11
1.0 мМ катамина АБ				
$k, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0.0028	0.0038	0.0042	0.0052
$Z, \%$	92.6	93.6	95.5	95.3

Анализ зависимостей скорости коррозии латуни от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемых 2.0 М H_3CCOOH и 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0.05 \text{ М Cu(H}_3\text{CCOO)}_2$ (Таблица 5, Рисунок 3) показал, что формально они удовлетворительно описываются уравнением вида:

$$k = a + b \cdot n^{1/2}. \quad (9)$$

Форма этого уравнения характерна для параллельных процессов, протекающих с кинетическим и диффузионным контролем [27]. Параметр a характеризует кинетическую составляющую, а b – диффузионную. Однако, в нашей системе корректнее параметр a дополнительно связывать с коррозией металла, вызванной естественной конвекцией коррозионной среды при проведении длительных статических испытаний.

Таблица 4. Влияние конвективного фактора на коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М Н₃ССООН (20±2°С) по данным 1 сут. испытаний.

Параметры коррозионного процесса	Без ингибитора				1.0 мМ катамина АБ			
	Скорость вращения магнитной мешалки, об/мин							
	0	350	700	950	0	350	700	950
2.0 М Н ₃ ССООН (свободная аэрация)								
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0.051	0.11	0.18	0.21	0.0097	0.016	0.029	0.043
<i>Z</i> , %	–	–	–	–	81.0	85.5	83.9	79.5
2,0 М Н ₃ ССООН + 0,05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ (свободная аэрация)								
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0.13	0.47	0.75	0.91	0.011	0.055	0.096	0.14
<i>Z</i> , %	–	–	–	–	91.5	88.3	87.2	84.6
2.0 М Н ₃ ССООН+0.05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ *								
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0.078	0.42	0.65	0.77	0.0013	0.039	0.067	0.097
<i>Z</i> , %	–	–	–	–	98.3	90.7	89.7	87.4

*Эффективный вклад добавки 0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ в коррозионный процесс.

Таблица 5. Параметры a и b кинетического уравнения $k = a + b \cdot n^{1/2}$ для коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М Н₃ССООН и 2.0 М Н₃ССООН+0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ по данным 1 сут. испытаний. a , г/(м²·ч); b , г·мин^{1/2}/(м²·ч·об^{1/2}); $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Параметры коррозионного процесса	2.0 М Н ₃ ССООН		2.0 М Н ₃ ССООН+ +0.05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂		2.0 М Н ₃ ССООН+ +0.05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ *	
	a	b	a	b	a	b
Без ингибитора	0.051	0.0047	0.13	0.023	0.079	0.021
1.0 мМ катамина АБ	0.0097	0.0008	0.011	0.0035	0.0013	0.0027

*Эффективный вклад добавки 0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ в коррозионный процесс.

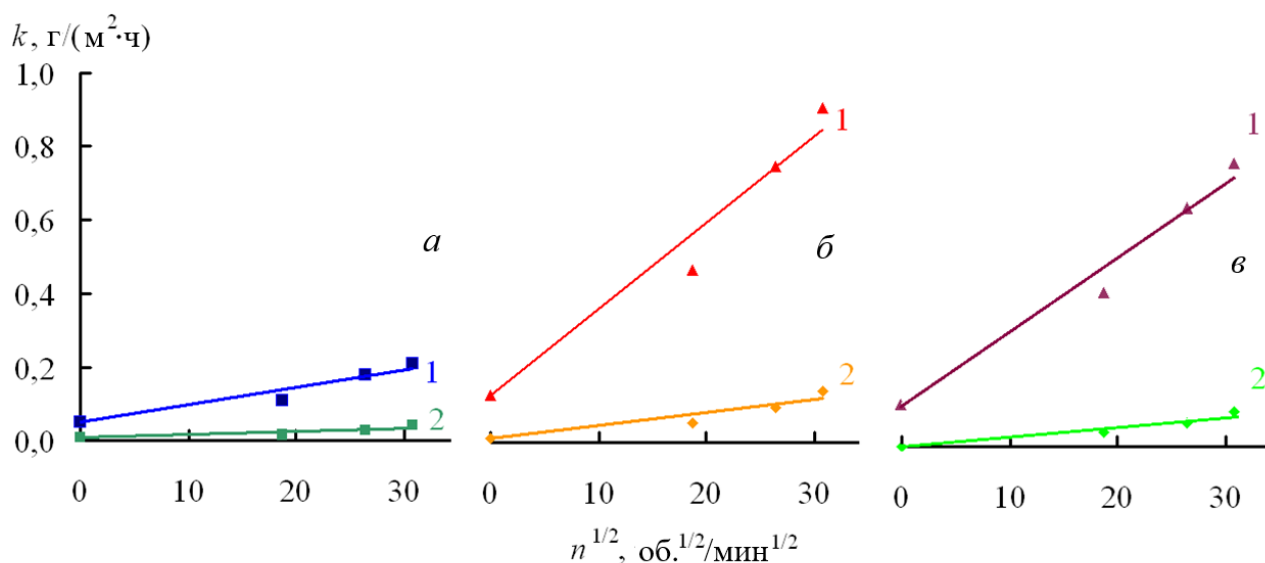


Рисунок 3. Скорости коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М H_3CCOOH (а) и 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0.05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ (б) по данным 1 сут. испытаний в зависимости от интенсивности перемешивания раствора магнитной мешалкой. Эффективная скорость коррозии латуни в 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0.05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ (в), обусловленная только наличием в нем катионов $\text{Cu}(\text{II})$. 1 – без ингибитора, 2 – 1.0 мМ катамин АБ. $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Таким образом, растворы H_3CCOOH , особенно при отсутствии длительного их контакта с металлом, относительно низко агрессивны в отношении латуни, что характерно для статических сред. В динамических средах коррозия латуни может происходить существенно быстрее. В статических условиях накопление в кислоте продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ будет ускорять коррозию латуни. Присутствие в ацетатных растворах катионов $\text{Cu}(\text{II})$, в сочетании с динамическими условиями протекания коррозии, способствует более существенному повышению их агрессивности в отношении латуни, что крайне нежелательно.

Добавка 1.0 мМ катамина АБ сохраняет защитное действие при коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М H_3CCOOH в течение, как минимум, 20 сут. (Таблица 1). Она замедляет коррозию латуни в 4.8–14 раз. Судя по массопотере образцов во времени в присутствии 1.0 мМ катамина АБ коррозия латуни наиболее медленно происходит во временном диапазоне до 4 сут., после чего процесс ускоряется.

Наблюдающийся резкий рост массопотери образцов латуни в 2.0 М H_3CCOOH , как в отсутствии ингибитора, так и в его присутствии, при длительности контакта металла с раствором более 4 сут. нами связывается с накапливанием в растворе катионов $\text{Cu}(\text{II})$, меняющих маршрут коррозионного процесса.

Исследованный органический ингибитор замедляет коррозию латуни в широком диапазоне $\text{C}(\text{H}_3\text{CCOOH}) = 0.25\text{--}8.0$ М (Таблица 2). Согласно данным 8 сут. исследований в сравнении с фоновыми средами значение k латуни снижено в 6.5–10 раз.

В статической коррозионной среде присутствие $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ положительно сказывается на защите латуни катамином АБ, несмотря на некоторый рост скорости коррозии латуни (Таблица 3). Присутствие 0.1 М $\text{Cu}(\text{II})$ повышает k латуни лишь в 1.9 раза в сравнении со средой без $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Это довольно интересный результат, поскольку известно, что наличие в коррозионной среде катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, существенно снижает защитное действие ингибиторов кислотной коррозии [26, 28].

Важно понять, будет ли замедление коррозии латуни в растворах H_3CCOON сохраняться при переходе от статического режима коррозии к динамическому. Действительно, в свободно аэрируемой 2.0 М H_3CCOON в присутствии 1.0 мМ катамина АБ разница в величинах k латуни в статических и динамических ($n = 950$ об/мин) условиях составляет 4.4 раза (Таблица 4). При этом защитный эффект ингибитора снижается с 81.4 до 79.5%. В свободно аэрируемой 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOON} + 0.05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ с добавкой катамина АБ разница в величинах k латуни в статических и динамических ($n = 950$ об/мин) условиях составляет 13 раз. При этом защитный эффект ингибитора снижается с 91.5 до 84.6%.

В присутствии катамина АБ зависимости скорости коррозии латуни от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемых 2.0 М H_3CCOON и 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOON} + 0.05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, как и в фоновой среде, удовлетворительно описываются уравнением (9) (Таблица 5, Рисунок 3). В присутствии 1.0 мМ катамина АБ в этих растворах параметр a снижен в 5.3 и 12 раз, а параметр b – в 5.9 и 6.6 раз, соответственно. Аналогичные закономерности наблюдаются для эффективных скоростей коррозии латуни, обусловленных индивидуальным влиянием катионов $\text{Cu}(\text{II})$. В присутствии катамина АБ значение параметра a снижено в 60 раз, а параметр b – в 7.8 раза.

Таким образом, катамин АБ удовлетворительно замедляет коррозию латуни в растворах H_3CCOON . Он будет сохранять защитное действие в случае накопления в растворах H_3CCOON продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Существенно результат, что катамин АБ защищает латунь, как в статичной, так и динамичной коррозионной среде. При всех условиях эксперимента этот ингибитор обеспечивает $Z \geq 79.1\%$, а максимальное наблюдаемое значение k латуни, для крайне жестких условий коррозии (0.05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, $n = 950$ об/мин), составляет лишь $0.14 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Полученные результаты важны с практической точки зрения, поскольку открывают новые возможности использования растворов H_3CCOON в случае потенциальной возможности их контакта с металлической латунью. В 2 М H_3CCOON скорость коррозии весьма низкая $k = 0.038 - 0.11 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, но накопление $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ в сочетании с принудительной конвекцией среды может повышать ее до $0.91 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В случае использования для защиты латуни добавки 1.0 мМ катамина АБ, независимо от гидродинамического режима в 2.0 М H_3CCOON

и наличия $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, для латуни $k=0.0028-0.14 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что является удовлетворительным результатом.

Полученные результаты хорошо коррелируют с нашими результатами изучения коррозии меди в растворах уксусной и лимонной кислот [29, 30]. Коррозия меди и латуни в этих средах, как в отсутствии ингибиторов коррозии, так и в их присутствии, протекает с диффузионными ограничениями. В результате переход от статических сред к динамическим приводит к существенному ускорению коррозии латуни. Наиболее сильно этот эффект проявляется в растворах, содержащих продукт коррозии – катионы $\text{Cu}(\text{II})$.

Отметим, что процесс коррозии латуни в растворах уксусной кислоты чувствителен к гидродинамическим параметрам коррозионной среды. Нами предполагается, что при протекании коррозии латуни в этой среде имеют место диффузионные ограничения, которые в первую очередь обусловлены диффузией к поверхности металла окислителей (O_2 и катионы $\text{Cu}(\text{II})$). При возникновении потока коррозионной среды эти ограничения снимаются, что ускоряет процесс коррозии. Эффект проявляется как в неингибированных, так и ингибированных средах. Наблюдается качественная сходимость закономерностей рассматриваемых нами коррозионных процессов и коррозии сталей в растворах кислот, содержащих соли $\text{Fe}(\text{III})$ [22, 28].

Выводы

1. Изучена коррозия латуни ЛК62-0.5 в свободно аэрируемых растворах уксусной кислоты в диапазоне $C(\text{H}_3\text{CCOOH})=0.25-8.0 \text{ М}$. Отмечено ускоряющее действие на коррозию латуни наличия в коррозионной среде продукта коррозии – катионов $\text{Cu}(\text{II})$ и перехода от статической коррозионной среды к динамической.
2. Исследовано защитное действие катамина АБ на коррозию латуни в растворах H_3CCOOH . Для исследуемых сред, содержащих катамин АБ, в самых жестких условиях эксперимента ($0.05 \text{ М Cu}(\text{II})$, динамическая среда) для латуни значение $k \leq 0.14 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В фоновых растворах $2.0 \text{ М H}_3\text{CCOOH}$ для латуни значение $k \leq 0.91 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.
3. Зависимость скорости коррозии латуни от конвективного фактора в свободно аэрируемой $2.0 \text{ М H}_3\text{CCOOH}$, как в отсутствии, так и присутствии катамина АБ и катионов $\text{Cu}(\text{II})$, формально описывается уравнением вида $k=a+b \cdot n^{1/2}$, где n – частоты вращения магнитной мешалки, перемешивающей коррозионную среду. Добавки катамина АБ снижают параметры a и b этого уравнения.

Список литературы

1. C. Verma, M.A. Quraishi and E.E. Ebenso, Corrosive electrolytes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 4, 1261–1276. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5)

-
2. M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma and E.E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review, *J. Mol. Liq.*, 2018, **256**, 565–573. doi: [10.1016/j.molliq.2018.02.045](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045)
 3. C.D.S. Tuck, C.A. Powell and J. Nuttall, 3.07 - Corrosion of Copper and its Alloys, *Shreir's Corrosion*, Eds. B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, H. Stott, Elsevier, 2010, 1937–1973. doi: [10.1016/B978-044452787-5.00094-9](https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00094-9)
 4. L. Burzyńska, A. Maraszewska and Z. Zembura, The corrosion of Cu-47.3 at% Zn brass in aerated 1.0 M HCl, *Corros. Sci.*, 1996, **38**, no. 2, 337–347. doi: [10.1016/0010-938X\(96\)00132-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00132-1)
 5. F. Branzoi and A. Băran, The Inhibition Effect of Some Organic Compounds on Corrosion of Brass and Carbon Steel in Aggressive Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, no. 3, 2780–2803. doi: [10.20964/2019.03.55](https://doi.org/10.20964/2019.03.55)
 6. A.S. Fouda, S. Rashwaan, H. Ibrahim and R.E. Ahmed, Corrosion Inhibition of α -brass Alloy in Aqueous Solution by Using Expired Ranitidine, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, **15**, no. 7, 5982–6000. doi: [10.20964/2020.07.62](https://doi.org/10.20964/2020.07.62)
 7. H.E. Gadow and H.M. Elabbasy, Electrochemical study on the Efficiency of Curcuma extract as a green Inhibitor for Corrosion of α -brass in 1M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, **12**, no. 7, 5867–5887. doi: [10.20964/2017.07.13](https://doi.org/10.20964/2017.07.13)
 8. N. Zulfareen, K. Kannan, T. Venugopal and S. Gnanavel, Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of N-(4-(Morpholinomethyl Carbamoyl Phenyl) Furan-2-Carboxamide for brass in HCl medium, *Arab. J. Chem.*, 2016, **9**, no. 1, 121–135. doi: [10.1016/j.arabjc.2015.08.023](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.023)
 9. R. Khrifou, M. Galai, H. El Bakri, H. Larhzil, R. Touir, M. Ebn Touhami and Y. Ramli, Corrosion inhibition of brass in phosphoric acid solution by 2-(5-methyl-2-nitro-1H-imidazol-1-yl)ethyl benzoate, *Chem. Data Collect.*, 2019, **24**, 100303. doi: [10.1016/j.cdc.2019.100303](https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100303)
 10. H. Gerengi, K. Schaefer and H.I. Sahin, Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H₂SO₄ acidic media, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2012, **18**, no. 6, 2204–2210. doi: [10.1016/j.jiec.2012.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.06.019)
 11. J. Jennane, M. Ebn Touhami, S. Zehra, Y. Baymou, S.-H. Kim, I.-M. Chung and H. Lgaz, Influence of sodium gluconate and cetyltrimethylammonium bromide on the corrosion behavior of duplex (α - β) brass in sulfuric acid solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, **227**, 200–210. doi: [10.1016/j.matchemphys.2019.02.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.001)
 12. A.A. Elwarraky, Dissolution of brass 70/30 (Cu/Zn) and its inhibition during the acid wash in distillers. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**, 119–127. doi: [10.1007/BF00355134](https://doi.org/10.1007/BF00355134)
 13. Z. Avramovic and M. Antonijevic, Corrosion of cold-deformed brass in acid sulphate solution, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, no. 11, 2793–2802. doi: [10.1016/j.corsci.2004.03.010](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.03.010)

-
14. Я.Г. Авдеев, Высокотемпературная коррозия сталей в растворах кислот. Ч. 1. Методические особенности проведения исследований. Параметры коррозионного процесса. Обзор., *Коррозия: материалы, защита*, 2020, № 4, 1–16. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-4-1-16](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-4-1-16)
 15. M.N. Desai, Corrosion Inhibitors for Brasses, *Materials and Corrosion*, 1973, **24**, no. 8, 707–716. doi: [10.1002/maco.19730240807](https://doi.org/10.1002/maco.19730240807)
 16. R.S. Shah and C.S. Desai, Corrosion of Brass by Acetic Acid and Chlorosubstituted Acetic Acids, *Materials and Corrosion*, 1976, **27**, no. 10, 705–707. doi: [10.1002/maco.19760271006](https://doi.org/10.1002/maco.19760271006)
 17. R.H. Heidersbach and E.D. Verink, The Dezincification of Alpha and Beta Brasses, *Corrosion*, 1972, **28**, no. 11, 397–418. doi: [10.5006/0010-9312-28.11.397](https://doi.org/10.5006/0010-9312-28.11.397)
 18. A. Nawaz, K.M. Deen, A. Farooq and R. Ahmed, Investigating the Electrochemical Behavior of Alpha Brass in Acidic and Alkaline Tap Water, *Materials Today: Proceedings*, 2015, **2**, no. 10, Part B, 5170–5176. doi: [10.1016/j.matpr.2015.11.016](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.016)
 19. E. Sarver, Y. Zhang and M. Edwards, Review of Brass Dezincification Corrosion in Potable Water Systems, *Corros. Rev.*, 2010, **28**, nos. 3–4, 155–196. doi: [10.1515/CORRREV.2010.28.3-4.155](https://doi.org/10.1515/CORRREV.2010.28.3-4.155)
 20. D. Zoubov, C. Vanleughenaghe and M. Pourbaix, Copper, in *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Second English Edition. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, 385–392.
 21. *Справочник химика. Т. 3. Химические равновесия и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы*. Под. ред. Б.П. Никольского, О.Н. Григорова, М.Е. Позина, Б.А. Парай-Кашица, В.А. Рабиновича, Ф.Ю. Рачинского, П.Г. Романкова и Д.А. Фридрихсберга, Москва-Ленинград, Химия, 1964, 755–825.
 22. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, The influence of dissolved molecular oxygen on the corrosion of metals in aqueous acid solutions. Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 2, 1103–1134. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-2-25](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-25)
 23. D. Zoubov and M. Pourbaix, Zinc, in *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Second English Edition. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, 406–413.
 24. K.M. Deen, N. Mehrjoo and E. Asselin, Thermo-Kinetic diagrams: The Cu–H₂O–Acetate and the Cu–H₂O systems, *J. Electroanalytical Chem.*, 2021, **895**, 115467. doi: [10.1016/j.jelechem.2021.115467](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115467)
 25. S. Tamilmani, W. Huang, S. Raghavan and R. Small, Potential-pH Diagrams of Interest to Chemical Mechanical Planarization of Copper, *J. Electrochem. Society*, 2002, **149**, no. 12, G638–G642. doi: [10.1149/1.1516224](https://doi.org/10.1149/1.1516224)
 26. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, Effect of iron(III) salts on steel corrosion in acid solutions. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1069–1109. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-15)

-
27. Ю.В. Плесков и В.Ю. Филиновский, *Вращающийся дисковый электрод*, Москва, Наука, 1972, 344 с.
 28. Я.Г. Авдеев, А.В. Панова и Т.Э. Андреева, Роль конвективного фактора в коррозии низкоуглеродистой стали в растворе серной кислоты, содержащем сульфат железа(III), *Журнал физической химии*, 2023, **97**, № 5, 730–446. doi: [10.31857/S0044453723050059](https://doi.org/10.31857/S0044453723050059)
 29. Я.Г. Авдеев, К.Л. Анфилов и Ю.И. Кузнецов, Коррозия меди в растворах уксусной кислоты, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **1**, № 1, 56–69. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-1-56-69](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-1-56-69)
 30. Я.Г. Авдеев, К.Л. Анфилов и Ю.И. Кузнецов, Коррозия меди в растворах лимонной кислоты, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **1**, № 4, 151–165. doi: [10.1234/2949-3412-2023-1-4-151-165](https://doi.org/10.1234/2949-3412-2023-1-4-151-165)

Inhibitor protection of brass in acetic acid solutions

Ya.G. Avdeev,^{1,*} K.L. Anfilov² and T.E. Andreeva¹

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

²*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University», Basmanniy municipal district, 2-ya Baumanskaya Street, 5-1, 105005 Moscow, Russia*

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

The kinetics of corrosion of brass LK62-0.5 in freely aerated solutions of acetic acid (0.25–8.0 M), as well as the effect of the convective factor of the environment and the addition of a corrosion inhibitor, catamine AB, on this process were studied. The presence of a corrosion product, Cu(II) cations, has an accelerating effect on brass corrosion in the studied environments, including solutions containing catamine AB. The dependence of the brass corrosion rate on the convective factor in freely aerated acid solutions and acid solutions containing Cu(II) cations is formally described by an equation of the form $k = a + b \cdot n^{1/2}$, where a and b are empirical parameters, n is the rotation frequency of the propeller magnetic stirrer stirring the solution. In acetic acid solutions, including stirred environments containing Cu(II) cations, the brass corrosion rate does not exceed 0.91 g/(m²·h). In the same environments containing the additive catamine AB, the corrosion rate of brass does not exceed 0.14 g/(m²·h). Considering the low corrosion rate of brass in inhibited acidic environments, the obtained result is of practical interest.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitors, brass, acetic acid, catamine AB.

УДК 620.197.3

Влияние имидазولاتного каркаса ZIF-8 на ингибирующий эффект аспартатов при атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали

Хайни Ян¹, Лян Ма¹, Дацюань Чжан¹, Сифэй Ань¹, Чжэньи Цуй¹,
Н.Н. Андреев^{2*}

¹Шанхайский университет электроэнергетики, Шанхай 201306, Китай

²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Россия, 19071, Москва, Ленинский
проспект, д.31, корп. 4

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

Аннотация

Цель данного исследования – разработка нового нанокompозитного летучего ингибитора коррозии (ZIF-AD) низкоуглеродистой стали за счет реакции между аспарагиновой кислотой и ди-н-бутиламином (AD) на цеолитном имидазولاتном каркасе (zeolitic imidazolate framework-8, ZIF-8). Пористая структура ZIF-8 способствует распределению молекул аспарагиновой кислоты, уменьшая их агломерацию и повышая летучесть. Ингибирующее действие ZIF-AD в условиях окружающей среды достигается благодаря летучести этого соединения и его способности к адсорбции. Показано, что при использовании ингибитора на поверхности стали образуется защитная пленка, эффективно подавляющая катодную реакцию. Полученные результаты показывают, что ZIF-AD может потенциально использоваться в качестве высокоэффективного ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали в атмосферных условиях.

Ключевые слова: летучий ингибитор коррозии, низкоуглеродистая сталь, атмосферная коррозия, аспарагиновая кислота, ZIF-8.

Поступила в редакцию 17.03.25 г.; После доработки 20.03.2025 г.; Принята к публикации 29.03.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-137-163](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-137-163)

Введение

Использование летучих ингибиторов (ЛИК) – перспективный подход к предотвращению атмосферной коррозии металлов [1]. ЛИК ингибируют коррозию, выделяя газообразное или летучее вещество для создания защитных слоев на поверхности металла [2, 3]. В молекулярную структуру ЛИК обычно входят

гетероатомы, такие как кислород (O), сера (S), азот (N), и/или π -связи, которые повышают способность этих соединений к адсорбции на металлических поверхностях [4, 5]. Применение ЛИК обеспечивает предотвращение коррозии без контактного взаимодействия с металлическими поверхностями [6]. ЛИК могут использоваться для упаковки, хранения и транспортировки металлических изделий [7]. Традиционные ЛИК, такие как циклогексиламин и нитрит дициклогексиламмония, представляют собой опасные вещества, не удовлетворяющие современным экологическим нормам [8]. В связи с этим, важными направлениями исследований стали разработка и получение экологически чистых ЛИК [9, 10]. Так, Zhao с сотр. [11] исследовали эффективность ингибирования коррозии углеродистой стали и механизм действия ЛИК на основе солей морфолина. Их исследование показало, что соли морфолина, такие как его карбонат и бензоат, эффективно ингибируют коррозию, образуя защитные пленки на поверхности металла за счет адсорбционных механизмов с участием атомов азота (N) и кислорода (O). Карбонат морфолина продемонстрировал более высокую эффективность ингибирования благодаря высоким энергии адсорбции и способности к образованию поверхностной пленки. Cheng с сотр. [12] изучали диффузионное поведение 1,2,3-бензотриазола (БТА) в матрицах полиэтилена низкой плотности методами молекулярной динамики. Исследование показало, что межмолекулярные взаимодействия между молекулами БТА и полимерными цепями существенно влияют на скорость диффузии и однородность полимерной матрицы. Для улучшения контролируемого высвобождения и эффективности ЛИК требуется провести оптимизацию как ингибитора, так и полимерной матрицы методами молекулярного дизайна.

Аминокислоты – химические соединения, в молекулах которых присутствуют две основные функциональные группы: аминогруппа ($-\text{NH}_2$) и карбоксильная группа ($-\text{COOH}$). Аминокислоты нетоксичны, недороги, широкодоступны и легко подвергаются биоразложению [13–15]. Исходя из этих преимуществ, исследователи начали разрабатывать ингибиторы коррозии на основе аминокислот [16, 17]. Одним из них является аспарагиновая кислота (АС), которая содержит две карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) и одну аминогруппу ($-\text{NH}_2$), что дает АС явное преимущество при ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали. Эти группы – эффективные адсорбционные центры, позволяющие формировать защитную пленку на металлических поверхностях, координируясь с атомами железа, что минимизирует проникновение агрессивных сред и повышает коррозионную стойкость металлов. Все это показывает, что аспарагиновая кислота является хорошим кандидатом для создания экологически чистых ингибиторов коррозии [18, 19].

Ранее ряд работ был посвящен аминокислотам. Однако в большинстве случаев исследования ограничивались объемными электролитами [20]. Исследования аминокислот в качестве ЛИК немногочисленны ввиду их низкой летучести [21].

Низкая летучесть аминокислот обуславливается сочетанием высоких температур плавления и кипения, а также наличием межмолекулярных водородных связей. Сейчас учеными анализируется возможность повышения летучести аминокислот. Нами был получен тример аланина (ALA-T) и проверена его эффективность для защиты низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии [22]. Покрытие, формируемое ALA-T, продемонстрировало превосходную коррозионную защиту благодаря значительно большей летучести по сравнению с мономерным аланином. Несмотря на эти достижения, низкая летучесть аминокислот остается серьезной проблемой, ограничивающей их применение в качестве ЛИК в атмосферных условиях. Для решения этой проблемы предложено использование пористых материалов, улучшающих распределение и высвобождение аминокислот [23]. Включение ЛИК в оксид графена может повысить их летучесть и ингибирующее действие в отношении атмосферной коррозии [24].

Металлоорганические каркасы (Metal-organic frameworks, MOF) представляют собой пористые наноматериалы, полученные на основе неорганических ионов металлов, связанных с органическими лигандами. Благодаря хорошей стабильности, высокой удельной поверхности и возможности структурной перестройки, MOF-материалы широко используются в таких областях, как адсорбция газов, биомедицина и катализ [25–27]. Одним из наиболее распространенных методов защиты металлов от коррозии является инкапсуляция ингибиторов коррозии в MOF-материалы [28, 29].

Цеолитные имидазолатные каркасы (Zeolitic imidazolate frameworks, ZIF) – один из типов MOF-материалов, топологически изоморфных цеолитам. ZIF состоят из органических имидазольных мостиков, связывающих тетраэдрически координированные ионы переходных металлов. ZIF – это пористые материалы, обладающие химической и термической стабильностью. Ингибитор коррозии бензимидазол и Zn^{2+} были использованы в качестве нанонаполнителей ZIF-7, которые могут быстро высвобождать бензимидазол в кислых средах и создавать новый защитный слой для устранения микродефектов покрытия [30]. ZIF-8 использовали в качестве наноконтейнера, содержащего БТА и дубильную кислоту, в покрытиях из эпоксидной смолы. После разрушения покрытия ZIF-8 был способен быстро высвобождать БТА и дубильную кислоту для восстановления поврежденного участка [31]. Несмотря на то, что эти исследования достигли заметного прогресса, они были в основном посвящены системам на основе объемных растворов. При этом защита от атмосферной коррозии осталась менее изученной.

В данной работе мы восполняем этот пробел, используя ZIF-8 – металлоорганический каркас с высокопористой структурой – для повышения летучести и эффективности ингибирования коррозии аспарагиновой кислотой. Сначала синтезируют ЛИК – соль аспарагиновой кислоты (аспартат, AD) путем реакции аспарагиновой кислоты с ди-н-бутиламином. При получения композитных

наноматериалов (ZIF-AD) в качестве дисперсионной основы во время реакции используется ZIF-8. Это не только обеспечивает более эффективную систему доставки аминокислоты, но и значительно повышает эффективность ингибирования в атмосферных условиях. Полученные результаты подчеркивают потенциал этой стратегии для расширения применения экологически чистых ингибиторов коррозии в атмосферных условиях. Для экспериментального сравнения летучести AD и ZIF-AD использован метод весовых потерь. Исследовано ингибирование атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали композитом ZIF-AD. Для оценки ингибирования коррозии проведены тесты на ингибирующую способность паров (vapor-inhibiting ability tests, VIA тесты), испытания ингибированного молекулярного сита (volatile-inhibiting sieve test, VIS тесты) и электрохимические испытания. Для исследования характеристик поверхностной пленки на низкоуглеродистой стали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), атомно-силовую микроскопию (АСМ) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ).

Экспериментальная часть

Материалы

Образцы из низкоуглеродистой стали (С 0,22; Cr 0,30; Mn 1,40; Ni 0,3; Si 0,35; P 0,045; S 0,05 масс. %, остальное Fe) шлифовали и полировали абразивными бумагами от крупно- до мелкозернистой. Затем образцы очищали этанолом и высушивали горячим воздухом. Аспарагиновая кислота, ди-н-бутиламин, а также NaCl, NaHCO₃ и Na₂SO₄ были приобретены в компании Shanghai Macklin Biochemical Technology Company. При электрохимических измерениях в качестве электролитов использовали растворы, имитирующие поверхностный электролит при атмосферной коррозии (0,1 г/л NaCl, 0,1 г/л NaHCO₃, 0,1 г/л Na₂SO₄).

Синтез наноматериалов ZIF-8

ZIF-8 синтезировали методом осаждения, как описано в литературе [32]. 0,892 г гексагидрата нитрата цинка и 1,970 г 2-метилимидазола растворяли в 50 мл метанола. После полного растворения жидкость непрерывно перемешивали со скоростью 200 об/мин при комнатной температуре в течение 1 ч и выдерживали в течение 24 ч. Раствор имел молочно-белую окраску. Затем раствор центрифугировали при 5000 об/мин в течение 5 мин, отделяли осадок и 3 раза промывали его метанолом. Продукт высушивали в печи при 60°C в течение суток.

Приготовление нанокомпозитов ZIF-AD

В трехгорлую колбу помещали 20 мл 65%-ного этанола и 1,30 г аспарагиновой кислоты и перемешивали в течение 3 ч. Далее в указанный раствор добавляли синтезированный ZIF-8, и медленно (по каплям) 1,73 мл ди-н-бутиламина. Готовый

продукт высушивали в печи при температуре 60°C в течение 72 ч. Для изучения оптимального соотношения AD и ZIF-8 были получены продукты с содержанием ZIF-8 0,1 г (3,66 масс.%), 0,5 г (15,97 масс.%) и 1 г (27,55 масс.%) [33]. Указанные продукты обозначили как ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3, соответственно. Схема получения солей аминокислот представлена на Рисунке 1.

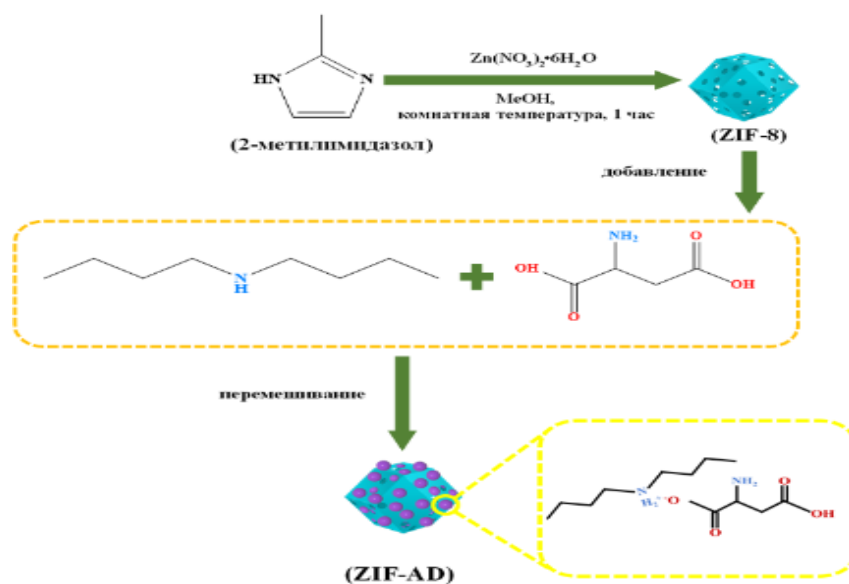


Рисунок 1. Схема получения ZIF-AD.

Определение характеристик материалов

Для анализа морфологии полученных материалов ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Анализ синтезированных продуктов проводился с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} . Оценку термических характеристик продуктов и механизма их разложения проводили термогравиметрическим анализом. Для изучения элементного состава пленки на поверхности стальных образцов использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) на приборе PHI 5000 VersaProbe III. Микроморфология образцов низкоуглеродистой стали после VIA теста была исследована с помощью СЭМ.

Метод весовых потерь

Косвенным методом сравнения летучести ЛИК является измерение потери веса летучих веществ в закрытом пространстве. Образцы AD, ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 (по 1 г) равномерно распределяли на часовых стеклах диаметром 120 мм. Стекляшки помещали в электрическую печь при 50°C на 3 дня. Для определения скорости потери массы ЛИК часовые стекла вынимали и взвешивали каждые 24 ч.

Для каждого ЛИК испытывали по три образца. Данные о потере массы ЛИК использовали для изучения влияния добавок различных количеств ZIF-8 на изменение летучести AD.

Измерение ингибирования летучими веществами

Возможность ингибирования коррозии образцами ЛИК оценивались с помощью тестов VIA и VIS тестов. Цель VIS теста заключалась в том, чтобы оценить степень защиты от коррозии при использовании ЛИК в условиях высоких температур и влажности. Для каждого испытания 0,5 г ЛИК в стеклянной посуде помещали на дно конической колбы, а образец из низкоуглеродистой стали (5 см×2,5 см×0,2 см) подвешивали на высоте 3 см от дна. Колбу плотно закрывали и нагревали при 50°C в течение 8 ч ежедневно. Спустя 7 дней образцы из стали извлекали для изучения. Продукты коррозии на поверхности стали удаляли с помощью ластика. Затем прокорродировавший металл промывали деионизованной водой и высушивали в токе газообразного N₂. Для обеспечения воспроизводимости результатов каждый опыт повторяли трижды, а также использовали контрольную группу образцов. Скорость коррозии и эффективность ингибирования рассчитывали по формулам:

$$CR = \frac{W_0 - W_1}{A \times T} \quad (1)$$

$$IE(\%) = \frac{CR_1 - CR_2}{CR_1} \times 100 \quad (2)$$

где CR_1 и CR_2 (в г·м⁻²·час⁻¹) – скорости коррозии в отсутствие и в присутствии ЛИК, соответственно; A – площадь поверхности образца (м²); W_0 – начальная масса образца (г); W_1 – масса образца после VIS теста (г); T – время коррозионного эксперимента (ч).

VIA тест – это способ оценки ингибирующего действия ЛИК при имитации температуры окружающей среды при конденсации влаги [6]. Перед испытанием образцы из низкоуглеродистой стали последовательно шлифовали и полировали абразивной бумагой различной зернистости (800, 1500 и 2000), промывали безводным этанолом и давали высохнуть на воздухе. Затем их помещали на дно алюминиевой трубки, которую монтировали в резиновую пробку. В широкогорлую колбу помещали 10 мл водного раствора глицерина с концентрацией 35 масс. % и на дно устанавливали бюкс с навеской 0,1 г ЛИК. Колбу закрывали пробкой с образцами металла. Систему выдерживали при постоянной температуре 21±1°C в течение 20 ч. Затем в алюминиевую трубку вводили смесь льда и воды, чтобы стимулировать образование росы на испытываемых поверхностях стали. Через 3 ч удаляли устройство и исследовали поверхность стального образца. В соответствии со стандартом SH/T 0533, площадь прокорродировавшей поверхности определяли с

помощью рамки – палетки. Она представляла собой прозрачную бесцветную пластину размером 10 мм×10 мм. Рамка расчерчена на 400 квадратов размером 0,5 мм×0,5 мм с шириной линий не более 0,1 мм. Эффективность ингибирования определяли по уравнению [24]:

$$IE(\%) = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100 \quad (3)$$

где S_1 – площадь прокорродировавшей поверхности образца (мм^2), а S_0 – исходная площадь поверхности образца (мм^2). S_0 в условиях опытов составляла 78,5 мм^2 .

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке. Образец из низкоуглеродистой стали использовался в качестве рабочего электрода (РЭ), платиновая пластина – в качестве вспомогательного электрода (ВЭ), а насыщенный каломельный электрод (НКЭ, 0,357 г/мл Cl^-) – в качестве электрода сравнения (СЭ). Измерения проводили в растворах, имитирующих поверхностный электролит при атмосферной коррозии [34]. Перед началом испытаний 1,0 г ЛИК равномерно распределяли по дну стакана объемом 100 мл, в котором был подвешен рабочий электрод. Электрод располагали примерно на 2 см выше ЛИК, полированной поверхностью вниз. Стакан помещали в печь при 50°C на 1 день, чтобы стимулировать образование пленки ЛИК на поверхности электрода. Потенциал разомкнутой цепи ($E_{\text{кор}}$) оставался неизменным после погружения подготовленного электрода в тестовый раствор на 30 мин.

Измерения электрохимического импеданса проводили при $E_{\text{кор}}$ и диапазоне частот от 0,01 Гц до 100 кГц по 10 точек на декаду с модуляцией потенциала синусоидальным сигналом с амплитудой 5 мВ. Поляризационные кривые измеряли от –0,3 В до 0,3 В (относительно $E_{\text{кор}}$) со скоростью сканирования 1 мВ/с. Для описания экспериментальных данных использовали программу ZsimpWin [35]. Каждое электрохимическое измерение проводили трижды.

Результаты и обсуждение

Характеристики материалов

Изображения, полученные методом СЭМ для AD, ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3, представлены на Рисунке 2 (а–г). Как видно из Рисунка 2(а), AD имеет тенденцию к агрегации. ZIF-8 в ZIF-AD1 инкапсулирован ингибитором коррозии и практически невидим на Рисунке 2(б). Видно, что небольшое количество ZIF-8 не способствует диспергированию AD. На Рисунке 2(в) AD все еще немного агрегирован. На Рисунке 2(г) видно большое количество частиц ZIF-8, а частицы ЛИК имеют

примерно одинаковые размеры. Результаты показывают, что ZIF-8 предоставляет больше активных центров для АД при синтезе, тем самым улучшая распределение АД. Благодаря большому количеству пор и высокой удельной поверхности, наноматериалы способны изменять летучесть и распределение ЛИК [23]. Результаты СЭМ показывают, что ZIF-AD3 имеет лучшие наноразмеры и лучшее распределение АД по сравнению с другими образцами ЛИК.

Как видно из Рисунка 2(д), ИК-Фурье спектры полученных образцов ЛИК обладают характерными общими чертами. Пик поглощения при 3441 см^{-1} относится к валентным колебаниям О-Н. Широкие пики в областях 3441 см^{-1} и 2964 см^{-1} относятся к валентным колебаниям NH_3^+ , причем в синтезированном продукте наблюдается снижение их интенсивности. Пик при 1573 см^{-1} в целом соответствует асимметричным валентным колебаниям COO^- , а пик при 1404 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям. Для всех четырех ЛИК наблюдается повышенная интенсивность пиков.

Валентные колебания карбонильной группы (C=O) дают в основном пик при 1700 см^{-1} , в то время как деформационные колебания N-H аминогруппы, скорее всего, ответственны за пик при 1500 см^{-1} . Более того, в эту спектральную область могут быть включены колебания соседних функциональных групп или двойных связей (C=C). Пик при 1319 см^{-1} отражает деформационные колебания связи C-N [36]. Пик при 1042 см^{-1} , с другой стороны, указывает на колебания кислородсодержащих функциональных групп (C-O) [37].

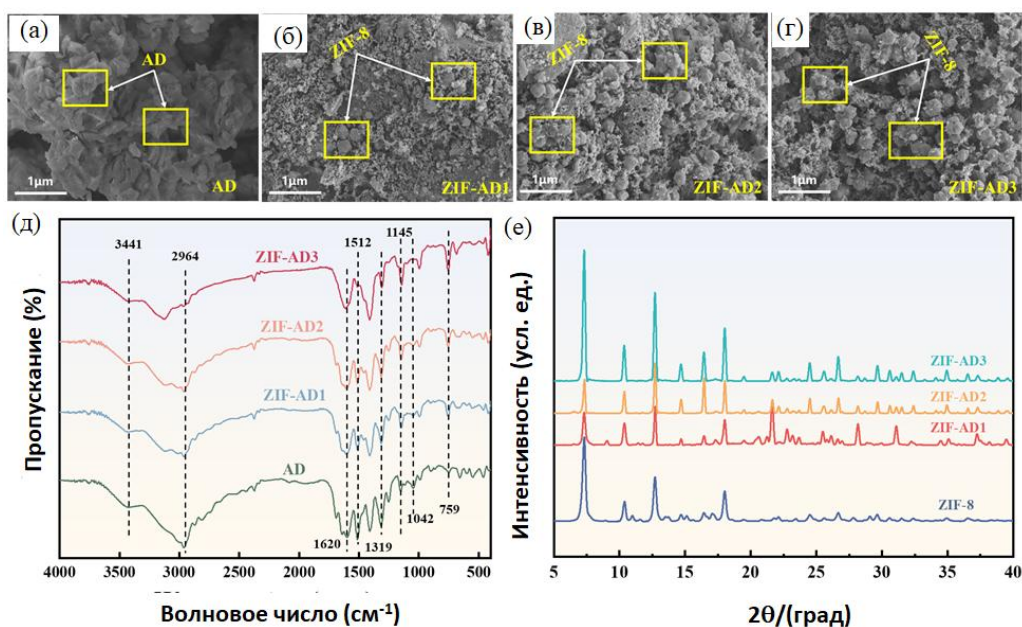


Рисунок 2. Изображения, полученные методом СЭМ (а-г), ИК-Фурье (д) и рентгенодифракционные (РДА) спектры (е) для различных синтезированных материалов.

На Рисунке 2(е) представлены РДА – спектры ЛИК различных составов (ZIF-AD1, ZIF-AD2, ZIF-AD3) и чистого ZIF-8. Спектр ZIF-8 представляет собой характерную картину с резкими и четко выраженными пиками, что свидетельствует о хорошо упорядоченной кристаллической структуре. Рентгенограммы ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 сходны с базовым спектром ZIF-8, что указывает на сохранение первичной кристаллической структуры.

Спектры ZIF-AD1 и ZIF-8 хорошо совпадают по форме, но имеют небольшие различия в интенсивности, что указывает на тонкие изменения в кристаллической фазе. Спектры ZIF-AD2 похожи на ZIF-8, но с более значительным различием в интенсивностях, что указывает на дальнейшие структурные или композиционные изменения. Спектр ZIF-AD3 демонстрирует наиболее заметные изменения среди серии спектров AD. Изменения и сдвиги интенсивности пиков могут свидетельствовать о более значительных изменениях в каркасе, таких как допирование и функционализация. Постоянство положения пиков во всех образцах говорит о том, что, несмотря на модификации, топология ZIF-8 в значительной степени сохраняется. Данные дифракционного рентгеновского анализа подтверждают успешное получение нанокомпозитных материалов.

Метод весовых потерь и термогравиметрический анализ

Для сравнения летучести ЛИК использовали метод весовых потерь. Как показано на Рисунке 3(а), скорость потери веса всех образцов ЛИК в начале эксперимента относительно велика, а затем начинает медленно снижаться. Это объясняется тем, что при улетучивании образцов замкнутое пространство постепенно насыщается, что снижает скорость потери веса. Потеря веса образца AD достигает 0,8% через 24 ч и возрастает до 1,3% через 72 ч. При этом скорость потери веса образца ZIF-AD1 существенно выше и составляет 1,1% за 24 ч. Скорость потери веса ZIF-AD3 возрастает еще сильнее, до 2,3% за 72 ч. Следует отметить, что потеря веса ZIF-AD3 значительно превышает потери веса других образцов ЛИК за 24 ч. Это указывает на то, что ZIF-AD3 обладает большей летучестью по сравнению с другими ЛИК. Вероятно, это объясняется более сильным распределением AD в ZIF-AD3. Кроме того, повышенная летучесть AD в присутствии ZIF-8 может быть результатом теплового расширения воздуха, захваченного порами ZIF-8.

TG и DTG для всех четырех ЛИК представлены на Рисунке 3(б, в). На Рисунке 3(б) видно, что значительная потеря веса наблюдается для всех образцов в интервале от 100°C до 400°C. После 400°C тенденция к уменьшению веса замедляется, что может быть связано с разложением AD. Потери веса у ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 незначительны по сравнению с потерей веса AD. Это говорит о том, что присутствие ZIF улучшает термическую стабильность AD [38].

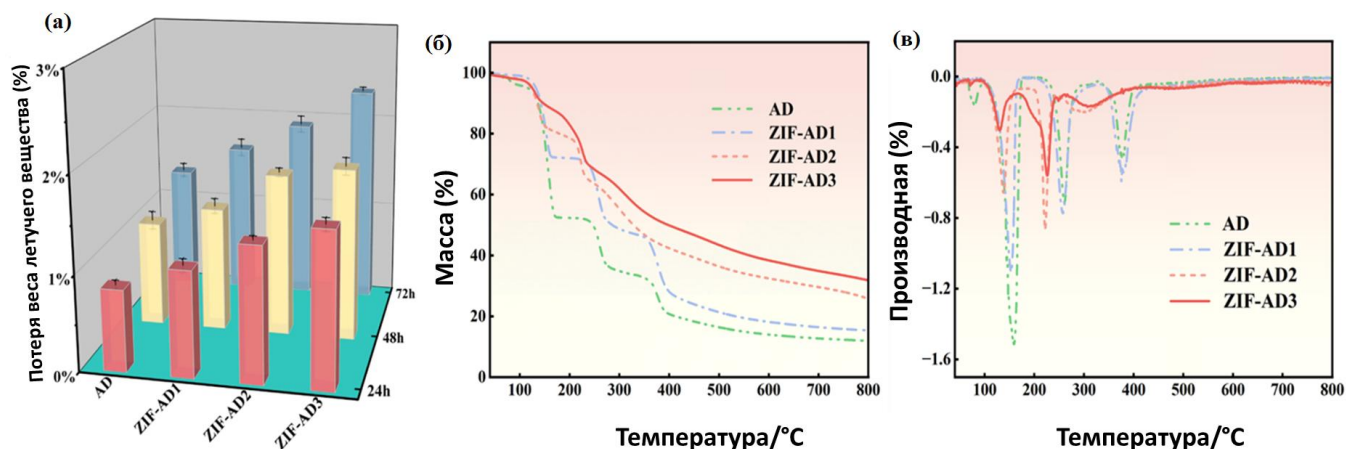


Рисунок 3. Результаты испытаний весовых потерь (а); термогравиметрические кривые (TG) (б) и кривые дифференциальной термогравиметрии (DTG) (в) для AD, ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3.

Как показано на Рисунке 3(в), для AD наблюдается пик ниже 100°C , который объясняется десорбцией воды. Присутствие ZIF приводит к значительному уменьшению этого пика. Пик, наблюдаемый вблизи 150°C , связан с разложением AD. ZIF-AD3 демонстрирует самые низкие температуру и теплоту разложения, Пики вблизи 250°C и 380°C в основном связаны с дальнейшим разложением AD, приводящим к образованию более низкомолекулярных углеводов. ZIF уменьшает адсорбцию воды в AD и повышает его термическую стабильность.

Результаты VIS and VIA тестов

Анализ ингибирования коррозии ЛИК проводился с использованием VIS and VIA тестов. Рисунок 4 иллюстрирует коррозионное поведение и эффективность ЛИК при защите низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии. Анализируются морфологические характеристики коррозии, площадь коррозии, скорость коррозии и эффективность ингибирования каждого образца, обработанного ЛИК.

Как видно из Рисунка 4(а), площадь коррозии на образцах, обработанных ЛИК, значительно уменьшается по сравнению с необработанным контрольным образцом. На нем наблюдается очаг коррозии большой площади, что свидетельствует о сильной коррозии в атмосферных условиях. На образце, обработанном ZIF-AD1, видно заметное уменьшение пятен продуктов коррозии по сравнению с образцами из необработанного материала (фон) и AD. Тем не менее, на поверхности все еще наблюдается интенсивная коррозия, что указывает на ограниченную эффективность ингибитора. Предположительно, ZIF-AD1 не может эффективно подавлять атмосферную коррозию из-за недостаточного образования активных участков или плохого распределения летучих фаз. Для образца, обработанного ZIF-AD2, наблюдается значительное улучшение защиты: уменьшается количество пятен

ржавчины, сосредоточенных в центральной части и по краям. Морфологические признаки коррелируют с умеренным подавлением коррозии в локализованных областях, что свидетельствует об улучшении ингибирующих свойств материала по сравнению с ZIF-AD1. Образец, обработанный ZIF-AD3, демонстрирует наилучшее ингибирование коррозии: по всей поверхности имеется всего 5-6 точек ржавчины. Это указывает на повышенную способность ZIF-AD3 образовывать защитный барьер, эффективно препятствующий диффузии коррозионных агентов, таких как кислород и влага, на поверхность стали. Напротив, на образце, обработанном ZIF-8, видны многочисленные пятна ржавчины, распределенные по всей поверхности, сравнимые с необработанным образцом, что свидетельствует о слабой ингибирующей способности ZIF-8 в паровой фазе. Пятна ржавчины показывают, что ZIF-8 не улетучивается в достаточной степени, чтобы обеспечить защиту от коррозии.

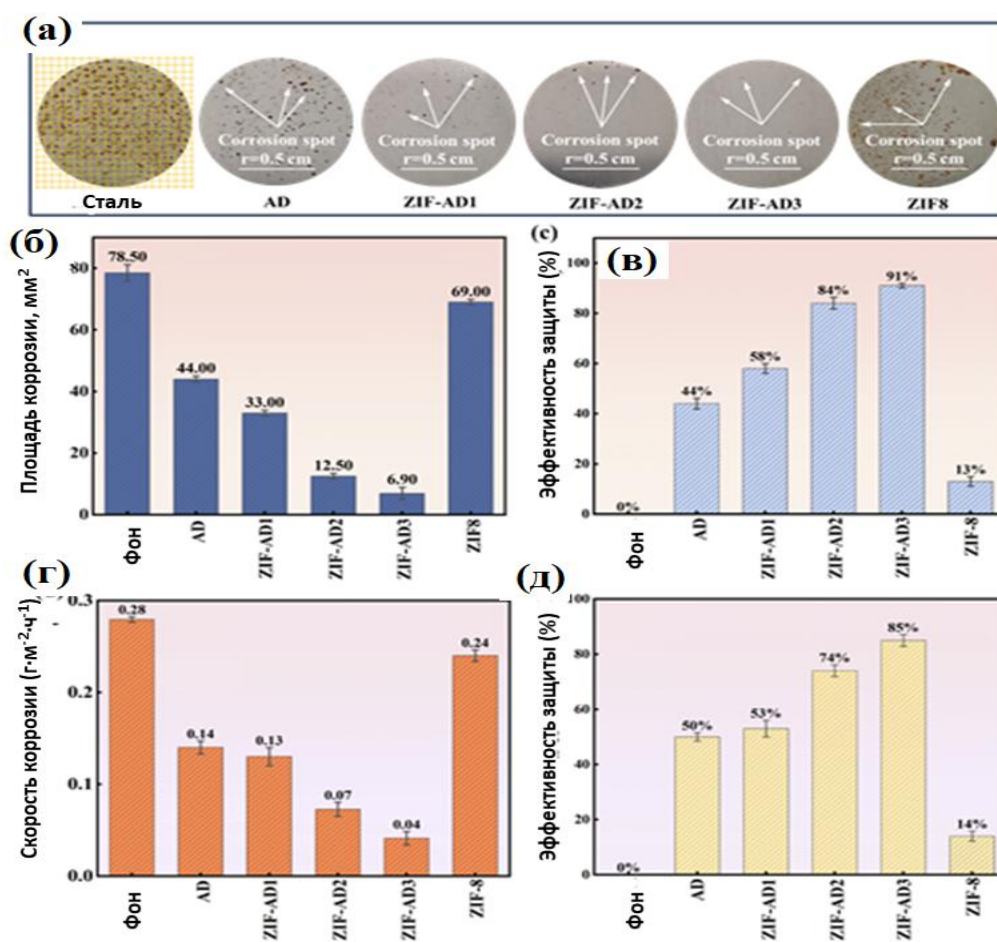


Рисунок 4. Морфологические характеристики коррозии (а), площадь коррозии (б) и эффективность ингибирования (в) ЛИК, полученные после VIA теста; скорость коррозии (г) и эффективность ингибирования (д) ЛИК, измеренные после VIS теста.

Результаты измерения площади коррозии, показанные на Рисунке 4(б), дополнительно подтверждают эти наблюдения. Необработанный образец имеет большую площадь коррозии ($78,5 \text{ мм}^2$); которая значительно уменьшается для образцов, обработанных ЛИК на основе ZIF. ZIF-AD3 имеет наименьшую площадь коррозии ($6,9 \text{ мм}^2$), что подтверждает его наилучшие ингибирующие свойства. Для сравнения, ZIF-AD2 уменьшает площадь покрытую ржавчиной до $12,5 \text{ мм}^2$, а ZIF-AD1 и AD демонстрируют более высокие площади коррозии: 33 мм^2 и 44 мм^2 , соответственно. Площадь коррозии при обработке ZIF-8 составляет 69 мм^2 , что свидетельствует о низкой эффективности этого ЛИК для защиты от коррозии.

Динамика эффективности ингибирования, показанная на Рисунке 4(в), подтверждает морфологические наблюдения. Наибольшей эффективности ингибирования достигает ZIF-AD3 (91 %), за ним следует ZIF-AD2 (84 %). Оба материала демонстрируют весьма высокую защиту в атмосферных условиях. В отличие от них, ZIF-AD1 (58 %) и AD (44 %) показывают умеренную защиту из-за меньшей доступности активных участков или недостаточного взаимодействия с паровой фазой. Эффективность ингибирования ZIF-8 особенно низка (13 %) и сравнима с эффективностью необработанного образца. Это наблюдение согласуется с неэффективным ингибированием ZIF-8 коррозии в атмосферных условиях.

На Рисунке 4(г) приведены скорости коррозии образцов, а на Рисунке 4(д) – соответствующие им коэффициенты ингибирования. Необработанный контрольный образец демонстрирует самую высокую скорость коррозии – $0,279 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Скорости коррозии для ZIF-AD2 и ZIF-AD3 снижаются до 0,07 и 0,04 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, соответственно. Это соответствует эффективности ингибирования от 74% до 85% и свидетельствует о высокой защитной способности ZIF-AD2 и ZIF-AD3. Образцы ZIF-AD1 ($0,13 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, 53%) и AD ($0,14 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, 50%) имеют умеренную эффективность, а ZIF-8 демонстрирует незначительное снижение скорости коррозии ($0,24 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, 14%), что еще раз подтверждает его слабую способность ингибировать коррозию.

Согласно результатам VIA и VIS тестов, ZIF-AD3 демонстрирует самую высокую защитную способность, что делает его наиболее перспективным среди изученных летучим ингибитором коррозии низкоуглеродистой стали в атмосферных условиях.

Электрохимические измерения

На Рисунке 5 представлены результаты электрохимических испытаний электродов из низкоуглеродистой стали, обработанных различными ЛИК в растворах, моделирующих атмосферную коррозию.

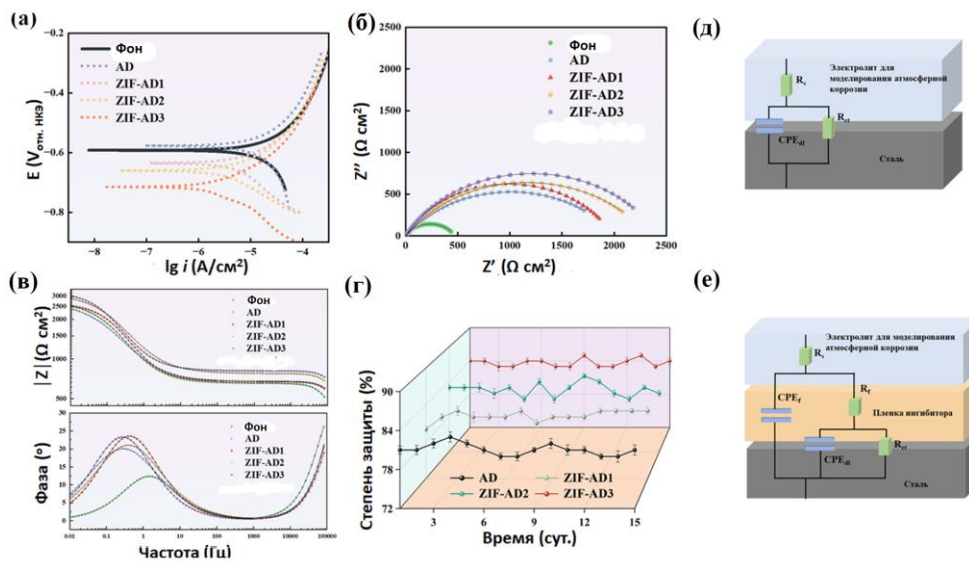


Рисунок 5. Поляризационные кривые (а), диаграммы Найквиста, (б) диаграммы Бode (в) электродов из низкоуглеродистой стали, предварительно покрытых пленками ЛИК после 1 дня погружения в растворы, моделирующие атмосферную коррозию. Эффективность ингибирования коррозии электродов, предварительно покрытых пленками различными пленками ЛИК после 15 дней погружения в модельный электролит (г); эквивалентная электрохимическая схема (д: контрольный электрод; е: электроды, обработанные ингибиторами).

На Рисунке 5(а) приведены кривые потенциодинамической поляризации электродов из низкоуглеродистой стали, обработанных и не обработанных ЛИК. Электрохимический механизм коррозии низкоуглеродистой стали не изменяется в результате предварительной обработки ЛИК. Анодный процесс отражает активное растворение низкоуглеродистой стали, в то время как катодный процесс представляет собой реакцию восстановления кислорода. Известно, что катодный процесс является скоростью-определяющей стадией атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали [39]. $E_{кор}$ электрода, предварительно покрытого пленкой ZIF-AD, смещается в катодную сторону. Катодная реакция на низкоуглеродистой стали, предварительно покрытой пленкой ZIF-AD, значительно замедляется. В Таблице 1 приведены поляризационные параметры, полученные методом тафелевской экстраполяции, включающие потенциал коррозии ($E_{кор}$), плотность тока коррозии ($i_{кор}$), а также анодный и катодный тафелевские наклоны (b_a , b_c). Эффективность ингибирования ($\eta_{инг}$) определяли по следующему уравнению:

$$\eta_{инг}(\%) = \frac{i_{кор}^0 - i_{кор}}{i_{кор}^0} \times 100 \quad (4)$$

где $i_{\text{кор}}$ и $i_{\text{кор}}^0$ – плотности тока коррозии электрода, предварительно обработанного ЛИК, и без обработки, соответственно.

Как видно из Таблицы 1, кривая контрольного образца без предварительной обработки имеет высокую плотность тока коррозии ($i_{\text{кор}} = 26,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$) и потенциал коррозии ($E_{\text{кор}} = -0,590 \text{ В}$). Тафелевские наклоны для анодного ($b_a = 171,85 \text{ мВ/дек}$) и катодного ($-b_c = 297,44 \text{ мВ/дек}$) процессов указывают на высокую скорость коррозии и отсутствие ингибирования. Большое значение тафелевского наклона отражает быстрое анодное растворение железа и катодное восстановление кислорода. Обработка АД приводит к небольшому снижению $i_{\text{кор}}$ до $10,5 \text{ мкА/см}^2$ и небольшому сдвигу $E_{\text{кор}}$ до $-0,577 \text{ В}$ относительно НКЭ. Это свидетельствует об умеренном улучшении ингибирования коррозии.

Таблица 1. Характеристики поляризационных кривых электродов из стали, предварительно обработанных ЛИК, в модельных растворах.

	$E_{\text{кор}}$ (В, НКЭ)	b_a (мВ/дек)	$-b_c$ (мВ/дек)	$i_{\text{кор}}$ (мкА/см ²)	$\eta_{\text{инг}}$ (%)
Фон	–0,590	171,85	297,44	26,5	–
АД	–0,577	173,46	268,16	10,5	60,3
ZIF-AD1	–0,635	148,61	149,16	8,5	67,7
ZIF-AD2	–0,661	141,04	104,27	4,6	82,4
ZIF-AD3	–0,715	114,99	142,85	2,9	88,6

Тафелевские наклоны ($b_a = 173,46 \text{ мВ/дек}$, $b_c = 268,16 \text{ мВ/дек}$) аналогичны таковым для контрольного опыта, что говорит о том, что АД может частично снижать скорость коррозии, но не оказывает существенного влияния на общее электрохимическое поведение. Кривые для ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 показывают значительное ингибирование коррозии, при этом $i_{\text{кор}}$ уменьшается с увеличением концентрации ZIF-8. Значение $i_{\text{кор}}$ стали, обработанной ZIF-AD1, снижается до $8,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, что соответствует эффективности ингибирования коррозии 67,7%; потенциал коррозии смещается до $-0,635 \text{ В}$ относительно НКЭ. Для ZIF-AD2 $i_{\text{кор}}$ снижается до $4,6 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ с еще большим сдвигом $E_{\text{кор}}$ ($-0,661 \text{ В}$ относительно НКЭ). Эффективность ингибирования в этом эксперименте составляет 82,4%. Тафелевские наклоны увеличиваются, что говорит о более сильном ингибировании анодного и катодного процессов. ZIF-AD3 достигает наибольшей эффективности ингибирования коррозии – 88,6%, при этом наблюдается наиболее значительное снижение $i_{\text{кор}}$ до $2,9 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Тафелевские наклоны ($b_a = 14,99 \text{ мВ/дек}$, $b_c = 142,85 \text{ мВ/дек}$) свидетельствуют о том, что ZIF-AD3 ингибирует анодную и катодную реакции более эффективно, чем АД или ZIF-AD1 и ZIF-AD2. $E_{\text{кор}}$

смещается в сторону более отрицательных значений, а $i_{\text{кор}}$ заметно уменьшается. Это говорит о том, что ингибиторы в основном влияют на катодную реакцию (восстановление кислорода), что подтверждается величинами тафелевских наклонов. Сделан вывод, что ZIF-AD3 – наиболее эффективный ингибитор коррозии среди исследуемых композиций, что хорошо согласуется с результатами VIA и VIS тестов.

На Рисунке 5 приведены диаграммы Найквиста (б) и диаграммы Боде (в) для низкоуглеродистой стали с предварительной обработкой ЛИК и без обработки после выдержки в модельном растворе в течение 1 дня. Коррозионная стойкость низкоуглеродистой стали повышается при предварительной обработке ЛИК, о чем говорит значительное увеличение радиусов емкостной петли. Образец, обработанный ZIF-AD, имеет бóльшую емкостную петлю, чем образец, обработанный AD. Это означает, что присутствие ZIF-8 усиливает способность AD ингибировать коррозию. Диаграммы Боде для ZIF-AD3 показывают увеличение фазового угла, что говорит о том, что пленка ингибитора более стабильна и обеспечивает лучшую защиту от коррозии с течением времени. Большой модуль импеданса ($|Z|$) на более высоких частотах указывает на формирование более стабильного слоя с высокой защитой. Среди четырех образцов ZIF-AD3 обладает наилучшими показателями ингибирования коррозии низкоуглеродистой стали.

Для выяснения долговечности ингибирования коррозии сформированными пленками ЛИК были проведены длительные электрохимические испытания. Рисунок 5(г) показывает эффективность ингибирования коррозии электродов, предварительно покрытых пленкой ЛИК, погруженных в модельный электролит на 15 дней. ZIF-AD3 демонстрирует эффективность ингибирования выше 84% после 15 дней погружения, что свидетельствует о его хорошей стабильности при ингибировании коррозии.

Механизм ингибирования коррозии, оцениваемый по спектрам электрохимического импеданса, основан прежде всего на влиянии пористой структуры нанокompозита ZIF-8, способствующей равномерному распределению AD. Такая структура обеспечивает более стабильное улетучивание ингибитора коррозии и повышает его способность образовывать защитный слой на поверхности стали. Композит ZIF-AD3 с более высокой концентрацией ZIF-8 обеспечивает наиболее надежную защиту от коррозии, что отражается в эффективном ингибировании длительный период.

Для описания импедансных спектров используются эквивалентные электрохимические схемы, показанные на Рисунке 5(д, е). Для необработанной низкоуглеродистой стали электрохимическое поведение лучше всего описывается простой моделью с одной константой времени (Рисунок 5(д)). Эта модель подходит для контрольного электрода, так как процесс коррозии в этой системе происходит в основном без образования какой-либо значительной защитной пленки. Сопротивление переносу заряда (R_{ct}) является здесь ключевым элементом, поскольку

оно напрямую коррелирует со скоростью коррозии, причем более низкие значения R_{ct} указывают на более высокую скорость коррозии. Для электродов, обработанных композитами ZIF-AD, используется более сложная модель с двумя константами времени (Рисунок 5(е)). Эта модель учитывает образование защитной пленки ингибитора коррозии на поверхности электрода. Образование пленки ЛИК (моделируется R_f и CPE_f) значительно изменяет электрохимическое поведение, поскольку она действует как барьер, препятствующий протеканию электрохимических реакций, в первую очередь реакции восстановления кислорода на катоде и анодному растворению железа. Большой размер полуокружности на диаграммах Найквиста для электродов, обработанных ZIF-AD, по сравнению с контрольным образцом подтверждает, что пленка ингибитора увеличивает импеданс, что соответствует повышению коррозионной стойкости.

Все значения параметров, описывающих кривые импеданса, подобраны с помощью программы ZsimpWin (приведены в Таблице 2). Ввиду влияния неоднородности поверхности образца, вместо всех конденсаторов в схемах используются элементы с постоянным фазовым углом (CPE) [40]. R_s обозначает сопротивление раствора, R_{ct} – сопротивление переноса заряда, а CPE_{dl} – постоянный фазовый компонент, представляющий емкость двойного слоя [41]. Емкость и сопротивление пленки ЛИК, адсорбированной на поверхности низкоуглеродистой стали, обозначены как CPE_f и R_f , соответственно. Импеданс определяется формулой [42–44]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} \quad (5)$$

где Y_0 – модуль, ω – угловая частота, n – фаза CPE, Z_{CPE} – импеданс элемента постоянной фазы CPE. Если $n = 1$, конденсатор считается идеальным; при $0,5 < n < 1$ – неидеальным. Символ Q используется для обозначения возможности неидеальной емкости, способствующей распределению длительностей релаксации, связанных с неоднородностями на поверхности электрода. Его эффективная емкость (C_{eff}) может быть рассчитана по следующему методу [45]:

$$C_{eff} = Q^{1/n} \times R_f^{(1-n)/n} \quad (6)$$

Поляризационное сопротивление контрольного ($R_p^0 = R_{ct}$) и предварительно обработанного электрода ($R_p = R_f + R_{ct}$) используется для расчета эффективности ингибирования ЛИК (η_E) [46]:

$$\eta_E(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (7)$$

где R_p и R_p^0 обозначают сопротивление переноса заряда с ингибитором и без него, соответственно.

В Таблице 2 показано, что R_p контрольного электрода составляет 471,7 Ом·см², в то время как электроды, предварительно покрытые пленкой ЛИК, демонстрируют значительное увеличение значения R_p . Это указывает на то, что пленка ЛИК может препятствовать переносу зарядов на границе раздела металл/раствор и ингибировать электрохимический процесс коррозии [47]. Электрод, обработанный ZIF-AD3, имеет наибольшее значение R_p , равное 3081 Ом·см², что соответствует 84,7% эффективности ингибирования.

Результаты анализа импеданса хорошо согласуются с поляризационными кривыми. Для сравнения использовали спектр электрохимического импеданса для электрода, обработанного коммерческим ЛИК – DICHAN. Электрод, обработанный продуктом DICHAN, имеет значение R_p 3645 Ом·см², эффективность ингибирования составляет 87,0%. Это указывает на то, что ингибирующая способность ZIF-AD3 в летучей фазе близка к таковой продукта DICHAN.

Таблица 2. Данные аппроксимации импеданса для электродов из низкоуглеродистой стали без и при наличии предварительно сформированных пленок ЛИК в модельных растворах

	CPE_f мкОм ⁻¹ ·с ⁿ ·см ⁻²	n	R_f Ом·см ²	CPE_{dl} мкОм ⁻¹ ·с ⁿ ·см ⁻²	n	R_{ct} Ом·см ²	R_p Ом·см ²	η_E (%)
Фон	–	–	–	632	0,697	471,7	471,7	–
AD	2,28	0,971	469,5	495	0,717	1993	2488	81,0
ZIF-AD1	2,22	0,971	490,4	688	0,620	2024	2514	81,2
ZIF-AD2	1,99	0,941	540,0	479	0,657	2335	2895	83,7
ZIF-AD3	1,49	0,991	651,0	560	0,707	2430	3081	84,7

Анализ поверхности

АСМ изображения

2D-изображения и соответствующие им 3D-изображения, полученные с помощью АСМ после VIA-теста, представлены на Рисунке 6.

Глубокие канавки на поверхности образцов – это царапины, оставшиеся после шлифовки. Из-за атмосферной коррозии поверхность низкоуглеродистой стали имеет неровную структуру. Поверхность образцов, предварительно обработанных ЛИК, довольно гладкая. Образцы, обработанные ZIF-AD3, имеют более ровную и плоскую поверхность, минимальная шероховатость которой составляет 47 нм. Это говорит о том, что ZIF-AD3 обеспечивает наилучший уровень защиты низкоуглеродистой стали.

СЭМ изображения и анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS-анализ)

Типичная картина коррозии поверхности образцов после VIA теста показана на Рисунке 7. На образцах необработанной низкоуглеродистой стали наблюдается значительно бóльшая площадь коррозии, чем на обработанных пластинах.

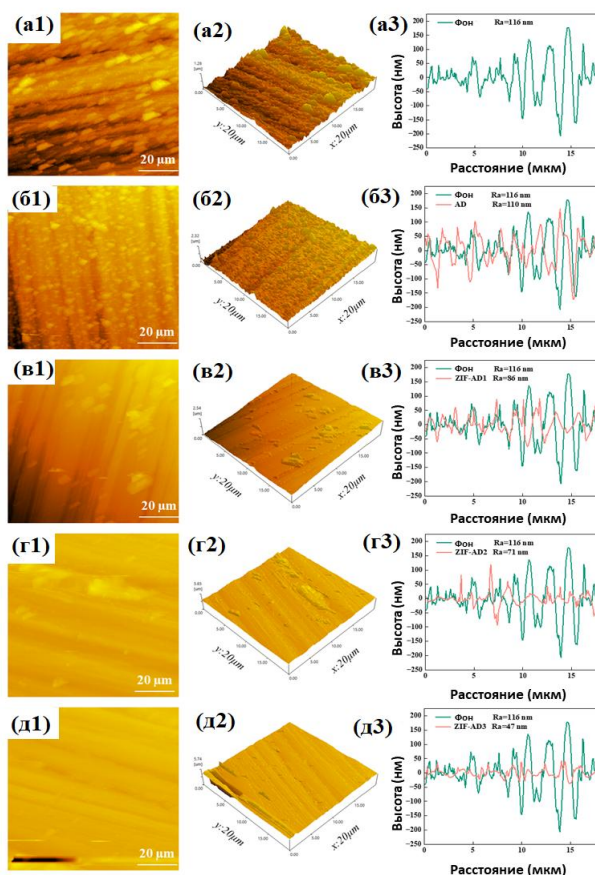


Рисунок 6. АСМ-изображения и трехмерные профили по высоте образцов, содержащих предварительно сформированные пленки ЛИК, после VIA теста (а: контроль, б: AD, в: ZIF-AD1, г: ZIF-AD2, д: ZIF-AD3).

Образец с предварительной сформированной пленкой AD (Рисунок 7б) демонстрирует незначительное уменьшение коррозии. Площадь коррозии значительно уменьшается на поверхности образцов из низкоуглеродистой стали с предварительно сформированной пленкой ZIF-AD (Рисунок 7 (в-д)). На поверхности образцов, предварительно обработанных ZIF-AD3, имеется лишь небольшое количество пятен ржавчины. Примечательно, что на поверхности образца, обработанного ZIF-AD3, обнаруживается наиболее высокое содержание азота (N),

что свидетельствует о формировании на стали наилучшей пленки. Это говорит о том, что ZIF-AD3 обеспечивает наиболее эффективную защиту низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии.

Таблица 3. Спектральный элементный состав (EDS-анализ) образцов с предварительно сформированными пленками ЛИК после VIA теста (ат. %)

Состав (ат. %)	Образцы				
	Без обработки	AD	ZIF-AD1	ZIF-AD2	ZIF-AD3
Fe	45,97	61,05	69,25	76,62	81,25
N	—	0,41	0,64	0,92	1,45
O	31,89	8,01	10,03	8,00	6,78
C	22,14	30,46	20,18	14,46	10,52

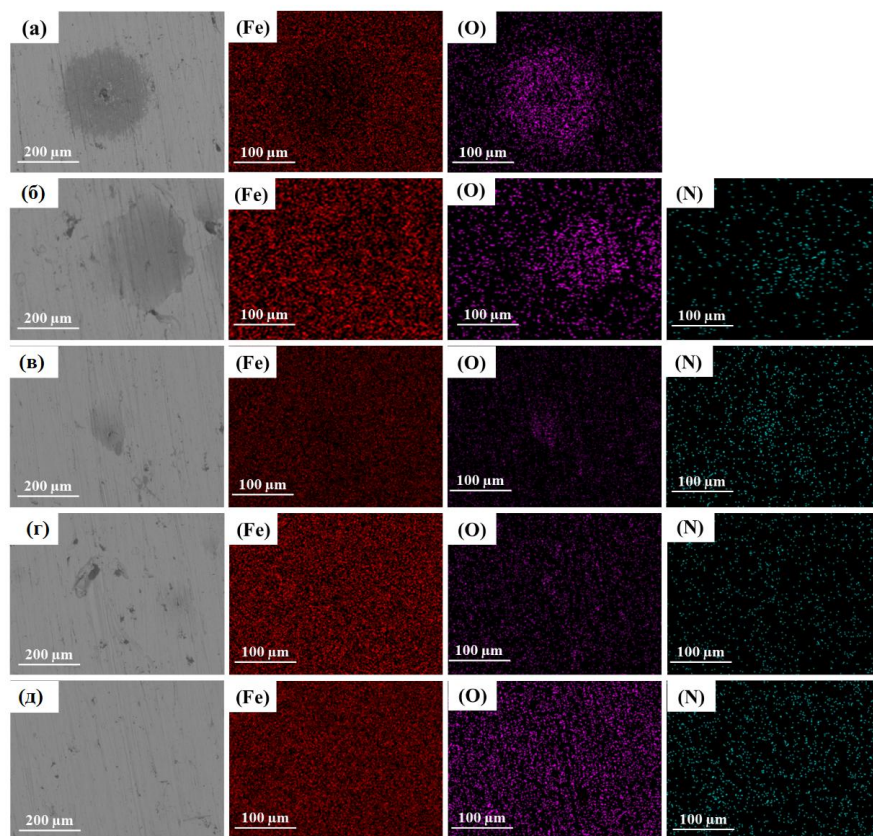


Рисунок 7. СЭМ-изображения образцов, содержащих предварительно сформированные пленки ЛИК, после VIA теста. а: образец без обработки, б: образец, обработанный AD, в: образец, обработанный ZIF-AD1, г: образец, обработанный ZIF-AD2, д: образец, обработанный ZIF-AD3.

РФЭС анализ

Перед проведением коррозионных экспериментов мы исследовали поверхности образцов, предварительно покрытых пленкой ЛИК, методом РФЭС. РФЭ-спектры поверхности низкоуглеродистой стали после обработки ZIF-AD3 в течение 48 ч для формирования пленки приведены на Рисунке 8.

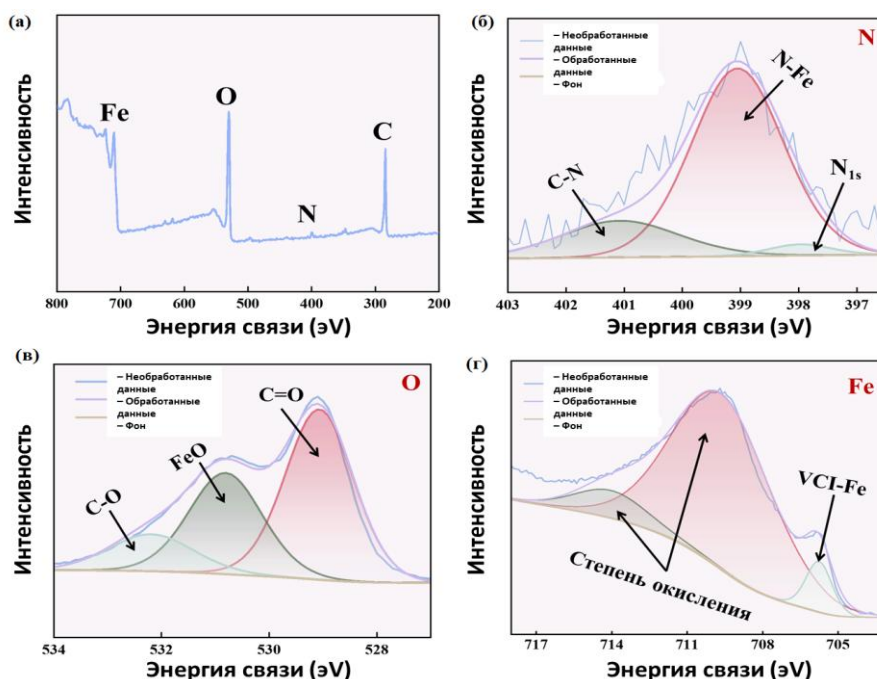


Рисунок 8. РФЭ-спектры высокого разрешения элементов в составе пленки на поверхности низкоуглеродистой стали после VIA теста: полный РФС спектр (а); N 1s (б); O 1s (в); Fe 2p (г).

Из рисунка видно, что на поверхности низкоуглеродистой стали присутствуют элементы N, O и Fe. Рисунок 8 (б) показывает три вида пиков N 1s. Атому N в ZIF-AD3 соответствует пик N 1s при 397,97 эВ. Атом N координируется с атомом Fe на поверхности низкоуглеродистой стали и имеет пик при 399,05 эВ. Атому N в связи $\text{COON}^+\text{H}_2\text{R}$ соответствует пик при 401,08 эВ. Энергия связи пика O 1s варьируется от 520 до 534 эВ. Связь C=O в ZIF-AD3 представлена пиком при 529,06 эВ. Пик при 530,80 эВ соответствует атому O, взаимодействующему с атомом Fe, а пик при 532,19 эВ – атому O в связи C-O. Сигнал для Fe 2p_{3/2} при 705,76 эВ объясняется связью атома Fe с молекулой ZIF-AD3. Пики при 709,63 эВ и 714,02 эВ соответствуют состояниям окисления Fe2p_{3/2}. Изменения в энергии связи могут быть результатом взаимодействия между атомами Fe и N [48, 49]. Спектры РФЭС свидетельствуют о том, что ZIF-AD3 обладает превосходными свойствами при ингибировании коррозии благодаря прочному связыванию его атомов N и O с атомами Fe на поверхности низкоуглеродистой стали.

Механизм ингибирования коррозии летучими веществами

Механизм ингибирования атмосферной коррозии ZIF-AD схематично представлен на Рисунке 9. Пористая структура ZIF-8 обеспечивает эффективные активные области, способствующие равномерному распределению AD. Использование ZIF-8 в качестве носителя позволяет решить проблему агломерации AD, что приводит к улучшению испарения AD. Летучие компоненты ингибитора коррозии осаждаются на поверхности металла. Это помогает сформировать пленку ЛИК на поверхности низкоуглеродистой стали для предотвращения коррозии. Гетероатомы (N, O) в ЛИК химически связаны с атомами Fe на поверхности низкоуглеродистой стали [50]. Слой ЛИК может защищать низкоуглеродистую сталь от коррозии путем подавления катодного восстановления кислорода, а также анодного растворения железа. Присутствие ZIF усиливает способность AD к ингибированию коррозии низкоуглеродистой стали в атмосфере летучими веществами.

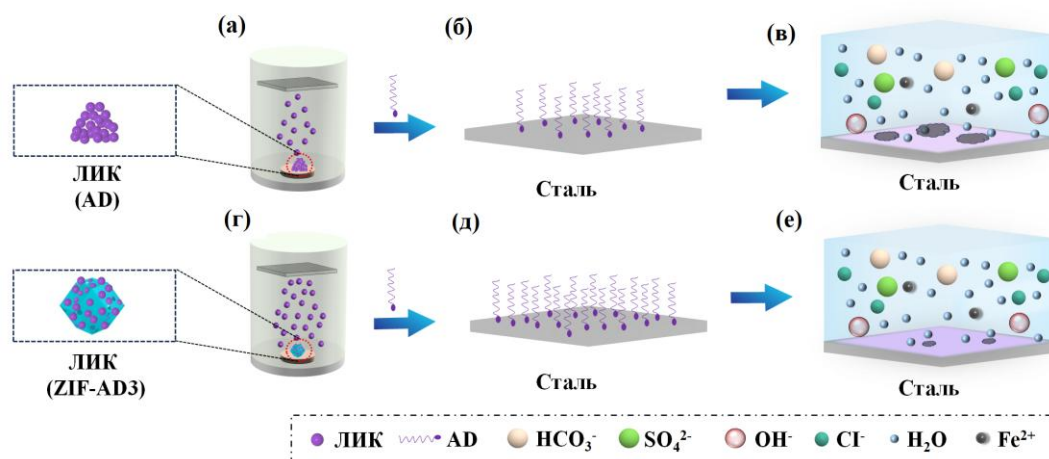


Рисунок 9. Механизм ингибирования атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали AD и ZIF-AD3: (а-в) AD, (г-е) ZIF-AD3.

Выводы

В данной работе для повышения летучести аспартата (AD) используется трехмерные соединения ZIF-8. В качестве летучего ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали получено соединение ZIF-AD. Исследовано защитное действие ZIF-AD против атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали. Сделаны следующие основные выводы:

1. Скорость потери веса ZIF-AD3 достигает максимального значения 2,3% через 72 ч, что выше, чем у самого AD. Использование пористого наноматериала ZIF-8 обеспечивает эффективные активные участки для гомогенного распределения AD.
2. ZIF-AD3 демонстрирует превосходное ингибирование атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали. Эффективность ингибирования достигает 91% по результатам VIA теста, что подтверждается результатами электрохимических

исследований, где эффективность ингибирования достигает 84,7% согласно данным импеданса.

3. Поверхность низкоуглеродистой стали, предварительно обработанная ZIF-AD3, имеет меньшую шероховатость и площадь коррозии. Это свидетельствует о формировании координационной связи между гетероатомами N/O и атомами Fe на поверхности низкоуглеродистой стали. Таким образом, ZIF-AD3 показывает улучшенные характеристики при ингибировании коррозии эти летучим веществом.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (52071198) и Открытого фонда Шанхайской ведущей лаборатории защиты материалов и современных материалов в электроэнергетике, а также Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. E. Vuorinen, P. Ngoben, G.H. Van der Klashorst, W. Skinner, E. de Wet and W.S. Ernst, Derivatives of cyclobexylamine and morpholine as volatile corrosion inhibitors, *Br. Corros. J.*, 1994; **29**, no 2, 120–121. doi: [10.1179/000705994798267845](https://doi.org/10.1179/000705994798267845)
2. 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)
3. Q. Wang, H. Zhang, D.Q. Zhang, H. Zheng and L. Gao, Complex films formed on Al alloy surface via vapor phase assembly of benzotriazole and dodecyltrimethoxysilane, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2023, **70**, no 4, 182–188. doi: [10.1108/ACMM-03-2023-2772](https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2023-2772)
4. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov and N.N. Andreev, Vapor-phase protection of zinc from atmospheric corrosion by low-volatile corrosion inhibitors, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, no 7, 1299–1303. doi: [10.1134/S2070205119070062](https://doi.org/10.1134/S2070205119070062)
5. H. Ju, X. Li, N. Cao, F. Wang, Y. Liu and Y. Li, Schiff-base derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel materials in acid media: quantum chemical calculations, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2018, **53**, no 1, 36–43. doi: [10.1080/1478422X.2017.1368216](https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1368216)
6. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Salinas, 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)
7. S. Gangopadhyay and P.A. Mahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, **15**, no 4, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)

-
8. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Salinas, 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)
 9. N. Poongothai, P. Rajendran, M. Natesan and N. Palaniswamy, Wood bark oils as vapour phase corrosion inhibitors for metals in NaCl and SO₂ environments, *Indian J Chem. Technol.*, 2005, **12**, no 6, 641–647.
 10. O.E. Chyhyrynets' and V.I. Vorob'iova, Anticorrosion properties of the extract of rapeseed oil cake as a volatile inhibitor of the atmospheric corrosion of steel, *Mater. Sci.*, 2013, **49**, no 3, 318–325. doi: [10.1007/s11003-013-9617-z](https://doi.org/10.1007/s11003-013-9617-z)
 11. X. Zhao, J. Zhang, L. Ma, W. Wang and M. Zhang, Study on the performance and mechanism of morpholine salt volatile corrosion inhibitors on carbon steel, *Coatings*, 2024, **14**, no 8, 997. doi: [10.3390/coatings14080997](https://doi.org/10.3390/coatings14080997)
 12. X. Cheng, H. Ye, C. Guo, L. Pan and L.X. Lu, Molecular dynamics simulation of the effects of intermolecular interactions on the diffusion mechanism of 1,2,3-benzotriazole in low density polyethylene, *J. Polym. Res.*, 2024, **31**, no 4, 1–14. doi: [10.1007/s10965-024-03961-1](https://doi.org/10.1007/s10965-024-03961-1)
 13. D. Costa, C.M. Pradier, F. Tielens and L. Savio, Adsorption and self-assembly of bio-organic molecules at model surfaces: A route towards increased complexity, *Surf. Sci. Rep.*, 2015, **70**, no 4, 449–553. doi: [10.1016/j.surfrep.2015.10.002](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.10.002)
 14. G. Gece and S. Bilgiç, A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no 10, 3435–3443. doi: [10.1016/j.corsci.2010.06.015](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.015)
 15. B. El Ibrahim, A. Jmial, L. Bazzi and S. El Issami, Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Arab. J. Chem.*, 2020, **13**, no 1, 740–771. doi: [10.1016/j.arabjc.2017.07.013](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.013)
 16. M. Yadav, D. Behera and U. Sharma, Corrosion protection of N80 steel in hydrochloric acid by substituted amino acids, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2013, **48**, no 1, 19–27. doi: [10.1179/1743278212Y.0000000047](https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000047)
 17. G.L.F. Mendonça, S.N. Costa, V.N. Freire, P.N.S. Casciano, A.N. Correia and P.de Lima-Neto, Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods, *Corros. Sci.*, 2017, **115**, 41–55. doi: [10.1016/j.corsci.2016.11.012](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.012)
 18. J. Chen, L. Fang, F. Wu, J. Xie, J. Hu, B. Jiang and H. Luo, Corrosion resistance of a self-healing rose-like MgAl-LDH coating intercalated with aspartic acid on AZ31 Mg alloy, *Prog. Org. Coat.*, 2019, **136**, 105234. doi: [10.1016/j.porgcoat.2019.105234](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105234)
 19. Y. Li, S. Gong, R. Zhang, X. Liu, S. Wang, X. Zhang and C. Song, Synergistic inhibition of polyaspartic acid and D-glutamic acid on carbon steel corrosion in acidic environments, *Journal of Water Process Engineering*, 2024, **64**, 105601. doi: [10.1016/j.jwpe.2024.105601](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105601)

-
20. C. Verma, A.H. Al-Moubaraki, A. Alfantazi and K.Y. Rhee, Heterocyclic amino acids-based green and sustainable corrosion inhibitors: Adsorption, bonding and corrosion control, *J. Cleaner Prod.*, 2024, **446**, 141186. doi: [10.1016/j.jclepro.2024.141186](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141186)
 21. V. Štejfa, V. Pokorný, C.F.P. Miranda, Ó.O.P. Fernandes and L.M.N.B.F. Santos, Volatility study of amino acids by knudsen effusion with QCM mass loss detection, *ChemPhysChem*, 2020, **21**, no 9, 938–951. doi: [10.1002/cphc.202000078](https://doi.org/10.1002/cphc.202000078)
 22. Q. Wang, L. Ma, J. An, D. Zhang, W. Li and L. Gao, Vapour phase assembly of ultrathin coatings from alanine ternary complex on the carbon steel surface with enhanced corrosion resistance, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2023, **58**, no 7, 614–622. doi: [10.1080/1478422X.2023.2243736](https://doi.org/10.1080/1478422X.2023.2243736)
 23. L.R.M. Estevao and R.S.V. Nascimento, Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host-guest systems, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, 1133–1153. doi: [10.1016/S0010-938X\(00\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00106-2)
 24. L. Ma, H. Yang, D. Zhang, H. Yang and W. Wu, Inhibition for atmospheric corrosion of mild steel by lysine salts with graphene oxide interlayer in situ modulation, *Corros. Sci.*, 2024, **226**, 111639. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111639](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111639)
 25. C. Zhang, H. Yang, D. Zhong, Y. Xu, Y. Wang, Q. Yuan, Z. Liang, B. Wang, W. Zhang, H. Zheng, T. Cheng and R. Cao, A yolk–shell structured metal–organic framework with encapsulated iron-porphyrin and its derived bimetallic nitrogen-doped porous carbon for an efficient oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, no 19, 9536–9544. doi: [10.1039/D0TA00962H](https://doi.org/10.1039/D0TA00962H)
 26. W.-C. Lee, H.-T. Chien, Y. Lo, H.-C. Chiu, T.-P. Wang and D.-Y. Kang, Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Core–Shell Nanosheets Using Zinc-Imidazole Pseudopolymorphs, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2005, **7**, no 33, 18353–18361. doi: [10.1021/acsami.5b04217](https://doi.org/10.1021/acsami.5b04217)
 27. H. Furukawa, K.E. Cordova, M.O' Keeffe and O.M. Yaghi, The Chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 2013, **341**, no 6149, 1230444. doi: [10.1126/science.1230444](https://doi.org/10.1126/science.1230444)
 28. D. Yan, X. Liu, Z. Chen, M. Zhang, T. Zhang and J. Wang, A double-layered self-healing coating system based on the synergistic strategy of cysteine and iron polyacrylate for corrosion protection, *Chem. Eng. J.*, 2023, **451**, no 5, 138995. doi: [10.1016/j.cej.2022.138995](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138995)
 29. K. Wei, Y. Wei, Y. Zhang, V. Kasneryk, M. Serdechnova, H. Wang, Z. Zhang, Y. Yuan, C. Blawert, M. Zheludkevich and F. Chen, In Situ synthesis of ZIF-8 loaded with 8-hydroxyquinoline composite via a host-guest nanoconfinement strategy for high-performance corrosion protection, *Corros. Sci.*, 2024, **227**, 111731. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111731](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111731)

-
30. S. Yang, J. Wang, W. Mao, D. Zhang, Y. Guo, Y. Song, J-P. Wang, T. Qi and G.L. Li, pH-Responsive zeolitic imidazole framework nanoparticles with high active inhibitor content for self-healing anticorrosion coatings, *Colloid Surf. A.*, 2018, **555**, 18–26. doi: [10.1016/j.colsurfa.2018.06.035](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.035)
31. C. Yang, W. Xu, X. Meng, X. Shi, L. Shao, X. Zeng, Z. Yang, S. Li, Y. Liu and X. Xia, A pH-responsive hydrophilic controlled release system based on ZIF-8 for self-healing anticorrosion application, *Chem. Eng. J.*, 2021, **415**, 128985. doi: [10.1016/j.cej.2021.128985](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128985)
32. Y. Zhao, F. Jiang, Y.-Q. Chen and J.-M. Hu, Coatings embedded with GO/MOFs nanocontainers having both active and passive protecting properties, *Corros. Sci.*, 2020, **168**, 108563. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108563](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108563)
33. M.J. Wang, Z.X. Mao, L. Liu, L. Peng, N. Yang, J. Deng, W. Ding, J. Li and Z. Wei, Preparation of hollow nitrogen doped carbon via stresses induced orientation contraction, *Small*, 2018, **14**, no 52, 1804183. doi: [10.1002/sml.201804183](https://doi.org/10.1002/sml.201804183)
34. G. Gao and C.H. Liang, 1,3-Bis-diethylamino-propan-2-ol as volatile corrosion inhibitor for brass, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no 9, 3479–3493. doi: [10.1016/j.corsci.2007.03.030](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.030)
35. P. Gan, D. Zhang, L. Gao, Z. Xin and X. Li, Inhibitive effect of anionic/zwitterionic hybrid surfactants on the self-corrosion of anode for alkaline Al-air battery, *Colloids Surf. A.*, 2023, **670**, 131530. doi: [10.1016/j.colsurfa.2023.131530](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131530)
36. J. Imanipoor, A. Ghafelebashi, M. Mohammadi and M. Dinari, Fast and effective adsorption of amoxicillin from aqueous solutions by L-methionine modified montmorillonite K10, *Colloids Surf. A.*, 2021, **611**, 125792. doi: [10.1016/j.colsurfa.2020.125792](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125792)
37. R. Aslam, M. Mobin, Huda, I.B. Obot and A.H. Alamri, Ionic liquids derived from α -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl, *J. Mol. Liq.*, 2020, **318**, 113982. doi: [10.1016/j.molliq.2020.113982](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113982)
38. F. Demir, B. Demir, E.E. Yalcinkaya, S. Cevik, D.O. Demirkol, U. Anikc and S. Timur, Amino acid intercalated montmorillonite: electrochemical biosensing applications, *RSC Adv.*, 2014, **4**, no 91, 50107–50113. doi: [10.1039/C4RA07026G](https://doi.org/10.1039/C4RA07026G)
39. X.Q. Zeng, Z.N. Jiang, J.M. Duan, Y.R. Li, S.Y. Peng, C.F. Dong and G.A. Zhang, Developing a novel amino acid derivative as high-efficient green corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution: Experiments and first-principles calculations, *Ind. Crops Prod.*, 2024, **210**, 118032. doi: [10.1016/j.indcrop.2024.118032](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118032)
40. C.M. Deng, D.H. Xia, R. Zhang, Y. Behnamian and N. Birbilis, On the localized corrosion of AA5083 in a simulated dynamic seawater/air interface – Part 2: Effects of wetting time, *Corros. Sci.*, 2023, **221**, 111367. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111367](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111367)

-
41. Y. Ji, Q. Hu, D.H. Xia, R. Zhanga and J.L. Luo, Corrosion susceptibility of passive films on 1060, 2024, and 5083 aluminum alloys: experimental study and first-principles calculations, *J. Electrochem. Soc.*, 2023, **170**, no 4, 041505. doi: [10.1149/1945-7111/accab8](https://doi.org/10.1149/1945-7111/accab8)
 42. B. Hirschorn, M.E. Orazema, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur and M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no 21, 6218–6227. doi: [10.1016/j.electacta.2009.10.065](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065)
 43. A. Barroux, J. Delgado, M.E. Orazem, B. Tribollet, L. Laffont and C. Blanc, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive film for laser-beam-melted 17-4PH stainless steel, *Corros. Sci.*, 2021, **191**, 109750. doi: [10.1016/j.corsci.2021.109750](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109750)
 44. N. Srisuwan, N. Ochoa, N. Pébère and B. Tribollet, Variation of carbon steel corrosion rate with flow conditions in the presence of an inhibitive formulation, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no 5, 1245–1250. doi: [10.1016/j.corsci.2008.01.029](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.01.029)
 45. Z. Cui, L. Wang, H. Ni, W. Hao, C. Man, S. Chen, X. Wang, Z. Liu and X. Li, Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates, *Corros. Sci.*, 2017, **118**, 31–48. doi: [10.1016/j.corsci.2017.01.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.016)
 46. G.K. Shamnamol, J. Sam and J.M. Jacob, Experimental and theoretical evidence for effective corrosion mitigation in mild steel using novel *Garcinia gummi-gutta* leaf extract, *Anti-Corros Methods Mater.*, 2022, **69**, no 5, 540–549. doi: [10.1108/ACMM-03-2022-2630](https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2022-2630)
 47. J. Haque, V. Srivastava, D.S. Chauhan, H. Lgaz and M.A. Quraishi, Microwave-Induced Synthesis of chitosan schiff bases and their application as novel and green corrosion inhibitors: experimental and theoretical approach, *ACS Omega*, 2018, **3**, no 5, 5654–5668. doi: [10.1021/acsomega.8b00455](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00455)
 48. D. quan Zhang, Z. xun An, Q. yi Pan, Li-xin Gao and G.-ding Zhou, Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.*, 2006, **48**, no 6, 1437–1448. doi: [10.1016/j.corsci.2005.06.007](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.06.007)
 49. K. Zhang, W. Yang, B. Xu, X. Yin, Y. Chen and Y. Liu, Green synthesis of novel schiff bases as eco-friendly corrosion inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, no 44, 12486–12494. doi: [10.1002/slct.201802915](https://doi.org/10.1002/slct.201802915)
 50. L. Wang, H. Wang, A. Seyeux, S. Zanna, A. Pailleret, S. Nesic and P. Marcus, Adsorption mechanism of quaternary ammonium corrosion inhibitor on carbon steel surface using ToF-SIMS and XPS, *Corros. Sci.*, 2023, **213**, 110952. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110952](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110952)

Influence of ZIF-8 on the inhibition effect of aspartates for atmospheric corrosion of mild steel

H. Yang, L Ma, D. Zhang, S. An, Z. Cui and N.N. Andreev

This study aims to develop a novel volatile corrosion inhibitor for mild steel by preparing a nanocomposite (ZIF-AD) through a salt-forming reaction between aspartic acid (AD) and di-n-butylamine, with zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) as the template material. The ZIF-8's porous structure is beneficial to disperse AD molecules, reducing agglomeration and enhancing volatility. Under ambient atmosphere, ZIF-AD achieves corrosion inhibition properties through volatilization and adsorption. It demonstrates that a protective film is formed on mild steel surfaces, effectively inhibiting the cathodic process of corrosion. Compared to AD alone, the incorporation of ZIF-8 increased the inhibition efficiency to 91%. These findings highlight the potential of ZIF-AD as a highly efficient corrosion inhibitor for mild steel in atmospheric environments.

Keywords: *volatile corrosion inhibitor, mild steel, atmospheric corrosion, aspartic acid, ZIF-8, electrochemical mechanism.*

УДК 544.654.2

Применение эллипсометрии для исследования адсорбции органических добавок на меди в электролитах сернокислого меднения

Н.П. Андреева,^{1*} И.А. Кузнецов,¹ В.А. Поликарчук² и Н.В. Соцкая²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН), Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

²ФГБОУ ВО «ВГУ» Воронежский государственный университет, 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

*E-mail: andrnin@mail.ru

Аннотация

Эллипсометрическим методом исследовано взаимное влияние различных функциональных органических добавок в сульфатном электролите меднения при совместной адсорбции на поверхности медного электрода. В работе с использованием эллипсометрического метода изучена кинетика адсорбции на меди из сульфатного раствора трехкомпонентных смесей, составленных из органических добавок (Ингибиторы) – ПЭГ-8000 и ПЭГ-115, (Выравниватель) – Янус зеленый Б (ЯЗ), (Блескообразователи) – Авангард и АФДС (бис(2-аминофенил)дисульфид), имеющего в своей структуре дисульфидную связь. Сравнивая влияние Авангарда и АФДС на адсорбцию трехкомпонентной смеси, отметили более высокое стимулирующее действие на адсорбцию добавки АФДС.

Ключевые слова: сернокислый электролит меднения, эллипсометрия, органические добавки, Янус зеленый Б, Авангард, ПЭГ-8000, ПЭГ-115, АФДС.

Поступила в редакцию 27.03.25 г.; После доработки 28.03.2025 г.; Принята к публикации 31.03.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-164-171](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-164-171)

Введение

Электрохимическое осаждение меди широко используется для получения различных функциональных покрытий. Медные покрытия, электрохимически осаждаемые из сульфатного электролита без использования органических добавок, обладают крупнозернистой структурой со средним размером кристаллитов 3–4 мкм. Такие покрытия характеризуются неравномерностью по толщине, которая обусловлена,

главным образом, неоднородностью первичного распределения тока по поверхности катода.

Для получения мелкозернистых блестящих пленок в электролит вводят специальные полифункциональные органические добавки. Эти добавки в сернокислые электролиты классифицируются в литературе и на практике как «Ингибиторы», «Выравниватели» и «Блескообразователи».

Добавки типа «Ингибитор» представляют собой высокомолекулярные полимеры. В роли этих добавок обычно применяют полимеры с длинной цепью такие, как полиэтиленгликоль (ПЭГ). Ингибитор – ПЭГ – адсорбируется на поверхности катода, образуя барьер для проникновения ионов меди к поверхности катода. Выравниватель – N-ацетилтиомочевина, N-этилтиомочевина, полиэтиленмин, Янус зеленый Б (ЯЗ) – уменьшает шероховатость поверхности, значительно снижает скорость осаждения меди на выступах, способствуя заполнению металлом микроуглублений. Действие Блескообразователя описано в [1] на примере SPS (от англ. bis-(sodium sulfopropyl)-disulfide), MPSA (от англ. 3-mercapto-1-propane sulfonic acid), MPS (от англ. 3-mercapto-1-propanesulfonic acid sodium salt). Ускоритель адсорбируется на катоде, активно действует в присутствии хлорид-ионов, является катализатором восстановления ионов меди на катоде.

Механизм действия функциональных добавок на процесс электроосаждения меди широко исследуется различными методами. Так, в [2] методом кварцевого микробаланса при изучении комплексообразования в системе «ионы меди (II) – ионы хлора – ПЭГ» показано, что хлорид-ионы способствуют поддержанию устойчивости адсорбированного слоя ПЭГ. При этом ингибирующее действие ПЭГ в электроосаждении меди сильно зависит от концентрации хлорид-ионов. В [3] установлено более сильное влияние бромид-ионов по сравнению с хлорид-ионами. Авторы [4], исследуя совместное действие ионов хлора и ПЭГ в качестве добавок к электролитам меднения, показали, что при концентрации Cl^- ниже 1 ммоль/л ингибирование процесса меднения резко прекращается.

Влияние природы органических добавок на электроосаждение меди из сульфатного электролита изучали в [5]. Были рассмотрены следующие добавки – NaCl, ПЭГ-4000 в качестве ингибитора, полиэтиленмин в качестве выравнивающего, пропансульфонат натрия (MPS) в качестве блескообразовывающего агента. Полученные экспериментальные результаты подтверждают предположенный авторами механизм действия ингибирующих, выравнивающих и блескообразующих добавок в электролите для меднения отверстий в печатных платах. Механизм действия таких функциональных добавок, как PEG и хлорид-ионы обсуждается также и в [6–11].

Ранее в [12] мы исследовали эллипсометрическим методом совместное действие хлорид-ионов и органических добавок, используемых при электроосаждении меди: «Блескообразователей» Авангард и АФДС (бис(2-аминофенил)дисульфид),

«Ингибитора» ПЭГ-115. Для применения метода эллипсометрии был предложен раствор: 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ с концентрацией CuSO_4 в растворе $C_{\text{soln}} = 0,10$ г/л. В этом растворе при потенциале $E = 0$ В поверхность медного электрода стабильна. Смесь ($\text{NaCl} + \text{ПЭГ-115}$) практически не адсорбируется на электроде. Мы показали, что Авангард усиливает адсорбцию NaCl и ПЭГ-115 при их последовательном добавлении. Сравнивая влияние Авангарда и АФДС на адсорбцию смеси ($\text{NaCl} + \text{ПЭГ-115}$) отметили более стимулирующее действие на адсорбцию добавки АФДС.

В этой работе эллипсометрическим методом будет исследована кинетика адсорбции на медном электроде из сульфатного раствора трехкомпонентных смесей, составленных из органических добавок (Ингибиторы) – ПЭГ-8000 и ПЭГ-115, (Выравниватель) – Янус зеленый Б (ЯЗ), (Блескообразователи) – Авангард и АФДС (бис(2-аминофенил)дисульфид), имеющий в своей структуре дисульфидную связь.

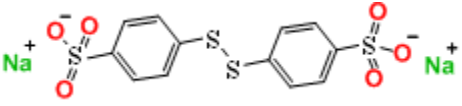
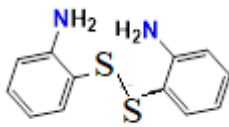
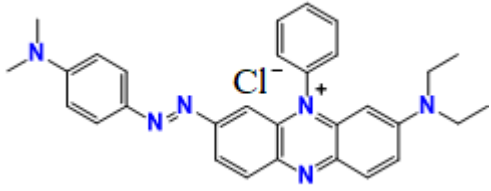
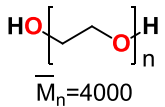
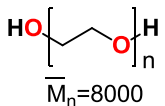
Методика эксперимента

Исследования проводили на эллипсометре Rudolph Research 2000 в электрохимической ячейке объемом 50 мл, подключенной к потенциостату PAR model 173. Комплекс позволяет одновременно поддерживать заданный потенциал и проводить измерения параметров, характеризующих поверхность, а именно углы сдвига фаз Δ и Ψ с точностью не менее $\pm 0,05^\circ$. Тефлоновая электрохимическая ячейка имеет окно для входа падающего луча и окно для выхода отраженного луча. Источником света является лазер с длиной волны $\lambda = 640$ нм. Электрод из меди М1 ($\text{Cu} - 99,9\%$, ГОСТ 859-2014) запрессован в тефлоновый держатель и расположен вертикально относительно дна ячейки. Площадь поверхности электрода равна $0,33 \text{ см}^2$. Перед проведением опыта электрод шлифовали на мелкозернистой наждачной бумаге Р2000–Р2500, полировали на фетре, пропитанном водной суспензией окиси алюминия и обезжиривали ацетоном. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, расположенная параллельно поверхности рабочего медного электрода. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, расположенный в отдельном сосуде и соединенный с рабочим раствором с помощью капилляра Луггина.

В статье потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Углы Δ и Ψ , измеряемые в ходе эксперимента, характеризуют состояние поверхности и меняются при варьировании внешних условий (добавлении раствора, наложения потенциала и т.д.). Параметры исходной поверхности обозначены Δ_0 и Ψ_0 . Отрицательное отклонение $(\Delta - \Delta_0) < 0$ характерно для адсорбции и роста пленки, при растворении же поверхности разность, напротив, положительна $(\Delta - \Delta_0) > 0$.

Наименование и структурные формулы изученных добавок представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Наименование и структурные формы добавок

Обозначение	Наименование	Структурная формула
Авангард	Динатриевая соль дисульфида 4,4'-дibenзолдисульфокислоты	
АФДС	Бис(2-аминофенил)дисульфид	
ЯЗ	Янус зеленый	
ПЭГ-115	Полиэтиленгликоль-115	
ПЭГ-8000	Полиэтиленгликоль-8000	

Смеси: АФДС + ПЭГ-115 + Янус и АФДС + ПЭГ-8000 + Янус

Мы показали ранее в [12], что индивидуальные соединения ПЭГ-115 и ПЭГ-8000 не адсорбируются на меди. При добавлении же ПЭГ-8000 в раствор угол Δ растет, что можно объяснить десорбцией ПЭГ-8000. АФДС и ЯЗ адсорбируются на электроде. На Рисунке 1 приведено изменение Δ для смесей АФДС + ПЭГ-115 + Авангард и АФДС + ПЭГ-8000 + Авангард. Компоненты обеих смесей адсорбируются на электроде. Для смеси с ПЭГ-115 изменения угла Δ равны $\delta\Delta \approx -0,9^\circ$, а для смеси с ПЭГ-8000 $\delta\Delta \approx -1,4^\circ$. Увеличение молекулярной массы ингибитора ПЭГ способствует небольшому увеличению эффективности адсорбции.

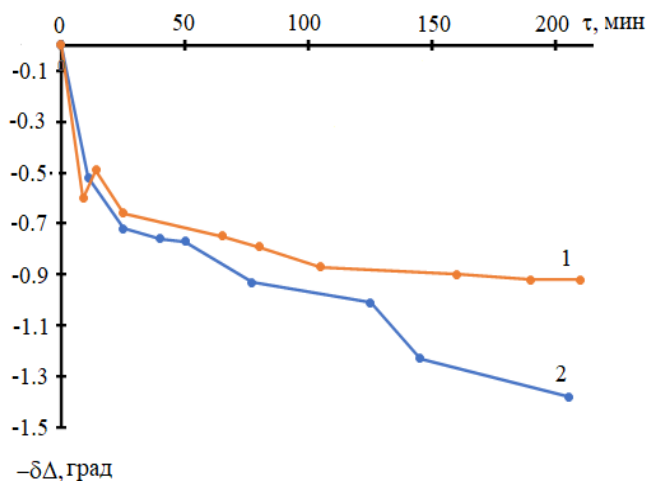


Рисунок 1. Кинетика изменения $\delta\Delta$ в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ мл CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{soln}} = 0,10 \text{ г/л}$) при $E = 0 \text{ В}$ и добавлении: смесей АФДС + ПЭГ-115 + ЯЗ (1) и АФДС + ПЭГ-8000 + ЯЗ (2). Концентрации в растворе: АФДС – $0,01 \text{ г/л}$, ЯЗ – $0,002 \text{ г/л}$, PEG-115 и PEG-8000 – $0,47 \text{ г/л}$.

Смеси: Авангард + ПЭГ-115 + Янус и Авангард + ПЭГ-8000 + Янус

На Рисунке 2 приведено изменение Δ для смесей Авангард + ПЭГ-115 + Янус и Авангард + ПЭГ-8000 + Янус. Замена АФДС на Авангард в этой смеси повлияло на кинетику адсорбции. пилообразный вид кривых может указывать на процессы адсорбции-десорбции, но в итоге для смеси с ПЭГ-115 $\delta\Delta \approx -0,25^\circ$, а для смеси с ПЭГ-8000 $\delta\Delta \approx -0,50^\circ$.

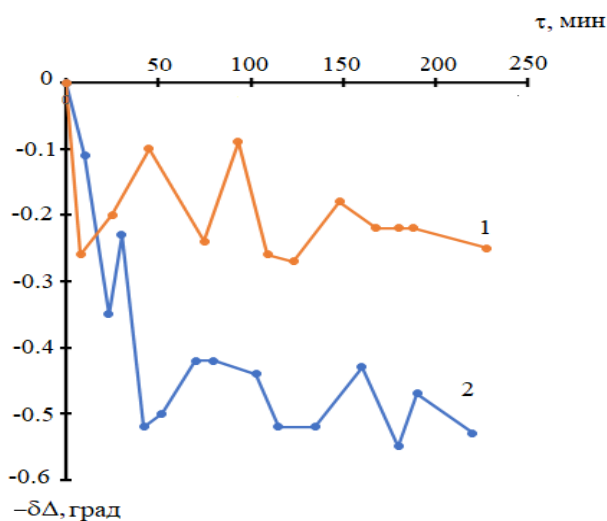


Рисунок 2. Кинетика изменения $\delta\Delta$ в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ мл CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{soln}} = 0,10 \text{ г/л}$) при $E = 0 \text{ В}$ и добавлении смесей Авангард + ПЭГ-115 + ЯЗ (1) и Авангард + ПЭГ-8000 + ЯЗ (2). Концентрации в растворе: Авангард – $0,04 \text{ г/л}$, ЯЗ – $0,002 \text{ г/л}$, PEG-115 и PEG-8000 – $0,47 \text{ г/л}$.

Выводы

Сравнивая влияние Авангарда и АФДС на адсорбцию трехкомпонентных смесей, отметили более стимулирующее действие на адсорбцию добавки АФДС.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Список литературы

1. M. Hasegawa, Y. Negishi and T. Nakanishi, Effects of Additives on Copper Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, no. 4, C221–C228. doi: [10.1149/1.1867672](https://doi.org/10.1149/1.1867672)
2. J.J. Kelly and A.C. Wesr, Copper Deposition in the Presence of Polyethylene Glycol I. Quartz Crystal Microbalance Study, *Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, no. 10, 3472–3476. doi: [10.1149/1.1838829](https://doi.org/10.1149/1.1838829)
3. M. Hayase, M. Taketani, T. Hatsuzawa, and K. Hayabusa, Preferential Copper Electrodeposition at Submicrometer Trenches by Consumption of Halide Ion, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, **6**, no. 6, C92–C95. doi: [10.1149/1.1568832](https://doi.org/10.1149/1.1568832)
4. K.R. Hebert, Role of Chloride Ions in Suppression of Copper Electrodeposition by Polyethylene Glycol, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, no. 5, C283–C287. doi: [10.1149/1.1878372](https://doi.org/10.1149/1.1878372)
5. V.Kh. Aleshina, N.S. Grigoryan, N.A. Asnis, A.A. Abrashov, V.A. Fadeeva and T.A. Chudnova, Effect of organic additives on copper electrodeposition in the manufacture of printed boards, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 1, 126–144. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-1-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-1-7)
6. Y.B. Zhang, L. Huang, T.N. Arunagiri, O. Ojeda, S. Flores, O. Chyan, and R.M. Wallace, Underpotential Deposition of Copper on Electrochemically Prepared Conductive Ruthenium Oxide Surface, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**, no. 9, C107–C110. doi: [10.1149/1.1784051](https://doi.org/10.1149/1.1784051)
7. M.L. Walker, L.J. Richter and T.P. Moffat, In Situ Ellipsometric Study of PEG / Cl[−] Coadsorption on Cu, Ag, and Au, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, no. 6, C403–C407. doi: [10.1149/1.1915271](https://doi.org/10.1149/1.1915271)
8. Y. Jin, M. Sun, D. Mu, X. Ren, Q. Wang, and L. Wen, Investigation of PEG adsorption on copper in Cu²⁺-free solution by SERS and AFM, *Electrochim. Acta*, 2012, **78**, 459–465. doi: [10.1016/j.electacta.2012.06.039](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.039)
9. M.L. Walker, L.J. Richter, D. Josell, and T.P. Moffatb, An In Situ Ellipsometric Study of Cl[−] - Induced Adsorption of PEG on Ru and on Underpotential Deposited Cu on Ru and on Underpotential Deposited Cu on Ru, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, no. 4, C235–C241. doi: [10.1149/1.2170587](https://doi.org/10.1149/1.2170587)

-
10. Y.-Da Chiu, W.-P. Dow, Y.-F. Liu, Y.-L. Lee, S.-L. Yau and S.-M. Huang, Copper Underpotential Deposition on Gold in the Presence of Polyethylene Glycol and Chloride, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, **6**, 3416–3426.
 11. C. Meudre, L. Ricq, J.-Y. Hihn, V. Moutarlie, A. Monnin and O. Heintz, Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin–copper alloys from acid sulfate electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **252**, no. 15, 93–101. doi: [10.1016/j.surfcoat.2014.04.050](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.050)
 12. N.P. Andreeva, I.A. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, V.A. Polikarchuk, M.S. Derkachev, O.A. Kozaderov, N.V. Sotskaya and Kh.S. Shikhaliev, Competitive adsorption of Cu^{2+} and chloride ions, polyethylene glycol and sulfur-containing organic additives on copper in sulfuric acid electrolytes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 2482–2495. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-54](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-54)

Application of Ellipsometry to Study Adsorption of Organic Additives on Copper in Copper Sulfate Plating Electrolytes

N.P. Andreeva,^{1*} I.A. Kuznetsov,¹ V.A. Polikarchuk² and N.V. Sotskaya²

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia*

²*Voronezh State University, 394018, Voronezh, University Square, 1*

*E-mail: andrnin@mail.ru

The mutual influence of different functional organic additives in sulfate electrolyte of copper plating during co-adsorption on the surface of copper cathode was investigated by ellipsometric method. The work studies the kinetics of adsorption on a copper electrode from a sulfate solution of three-component mixtures composed of organic additives (Inhibitors) – PEG-8000 and PEG-115, (Leveler) – Janus green B (YaZ), (Brightener) – Avangard and AFDS (bis(2-aminophenyl) disulfide), which has a disulfide bond in its structure, using the ellipsometric method. It is shown that the introduction of AFDS into the three-component mixture a more stimulating effect of APhDS addition on adsorption was observed instead of Avangard of the mixture.

Keywords: copper plating sulfate electrolyte, ellipsometry, organic additives, Janus green B, Avangard, PEG-8000, PEG-115, APhDS.