

УДК 620.193.2

Развитие традиционных и разработка новых средств и способов противокоррозионной защиты металлов

А.К. Буряк, Ю.И. Кузнецов, А.И. Маршаков и А.М. Семилетов*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

*E-mail: semal1990@mail.ru

Аннотация

В статье обсуждается актуальность и задачи журнала «Коррозия: защита материалов и методы исследований». Приведена история коррозионных работ в ИФХЭ РАН, дано краткое описание исследований лабораторий, представляющих коррозионное направление ИФХЭ РАН.

Ключевые слова: коррозия, защита металлов, методы исследований.

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.; После доработки 10.03.2023 г.; Принята к публикации 15.03.2023 г.

1. Введение

Коррозия металлов является огромным бедствием для экономики любой страны и в целом человечества. Рост использования современной цивилизацией разных металлов и сплавов расширяет потребность в их защите от коррозии, и эта проблема остается весьма актуальной. Коррозионный ущерб в США, включавший не только прямые, но и дополнительные издержки (связанные с обслуживанием и ремонтом аппаратуры, конструкции и изделий), увеличился с 5,5 млрд \$ в 1947 г. до 300 млрд \$ в 1995 г. [1, 2]. Относительно недавно, на рубеже XX и XXI веков в США Национальной ассоциацией инженеров-коррозионистов (NACE) проведено исследование затрат на коррозию и превентивные стратегии в этой стране [3]. Оказалось, что прямой ущерб от неё в США составлял 276 млрд \$, т.е. $\approx 3,1\%$ валового внутреннего продукта (ВВП) страны, а потери металла, включающие вышедшие из строя металлические конструкции, изделия, оборудование, достигли 20% годового производства стали. По данным Всемирной Организации Коррозии ежегодные глобальные затраты на коррозию в 2013 г. составили 2,5 трлн \$, что превысило 3% мирового ВВП [4]. Несмотря на это, недооценка коррозионной опасности во многих странах, к сожалению, включающая и нашу страну, очевидна.

Открывая новый журнал, наша редколлегия надеется, что современная коррозионная тематика и научные основы противокоррозионной защиты металлов найдут широкое освящение на его страницах. В свою очередь, это будет

способствовать повышению знаний в области коррозии и методов борьбы с ней техников, инженеров и руководителей отечественных предприятий. Неслучайно создание такого журнала происходит в Институте, в котором изучение коррозии металлов и сплавов, а также разработка методов борьбы с ней продолжается более 80 лет.

2. История коррозионных исследований в ИФХЭ РАН

История коррозионных исследований в нашем Институте начиналась с работ его основателя – выдающегося физико-химика академика Владимира Александровича Кистяковского (1865–1952). Систематические коррозионные исследования начались в 1929 г. в коллоидно-электрохимической Лаборатории (ЛАКЭ) (г. Ленинград), директором которой был В.А. Кистяковский, организатор первой в России лаборатории физической химии и электрохимии (1904 г.). Еще в ЛАКЭ Владимир Александрович занимался важными исследованиями пассивности и коррозии металлов. Принимая активное участие в Международных конгрессах по прикладной химии и будучи Секретарем их русского отдела, Кистяковский в 1909 г. в Лондоне был избран почетным вице-президентом конгресса. В 1929 г. Владимир Александрович был избран академиком АН СССР. Большое внимание он уделял педагогической работе, читал курсы лекций по физической химии, электрохимии, коллоидной химии. Его аспирантами были впоследствии видные ученые нашего Института профессора Ксения Михайловна Горбунова (1904–1990) и Ашот Тигранович Ваграмян (1908–1973).

В 1934 г. Академия наук была переведена в Москву, а ЛАКЭ преобразована в Коллоидно-электрохимический институт АН СССР (КЭИН), директором которого до 1939 г. оставался академик Кистяковский. Значительную часть своей научной деятельности Владимир Александрович посвятил фильмовой (пленочной) теории пассивности металлов и методам антикоррозионной защиты. По его инициативе и под его руководством в 1934 г. была проведена Первая Всесоюзная конференция по коррозии металлов, а в 1938 г. он организовал совещание по вопросам коррозии и борьбы с ней, а также выпуск представленных на нем научных трудов. В 1937 г. в КЭИНе была организована группа по металлическим покрытиям, вошедшая позже в электрохимический отдел, который возглавил член-корреспондент АН СССР Николай Алексеевич Изгарышев (1884–1956), впервые открывший явление пассивности металлов в неводных электролитах.

В 1939 г. директором КЭИНа стал другой выдающийся физикохимик, один из основателей современной электрохимии академик Александр Наумович Фрумкин (1895–1976). Заведуя кафедрой электрохимии МГУ им. М.В. Ломоносова с 1933 по 1976 гг. и возглавляя редакцию основанного по его инициативе журнала “Электрохимия” (1965–1976), А.Н. Фрумкин во многом способствовал формированию нового поколения физикохимиков, исследовавших проблемы

электрохимического и коррозионного поведения металлов. Созданная им школа электрохимиков получила широкое признание в мире, а его работы по изучению структуры двойного электрического слоя, перенапряжения реакции выделения водорода на металлах и потенциала нулевого заряда сыграли важную роль в развитии физико-химических представлений о механизме электрохимической коррозии металлов. Научные достижения А.Н. Фрумкина высоко оценены в нашей стране и за рубежом. Ему присуждены Ленинская и трижды Государственная премии СССР, присвоено звание Героя Социалистического Труда. Он избирался членом нескольких зарубежных академий наук, почетным доктором ряда университетов, награжден палладиевой медалью Американского электрохимического общества.

В 1945 г. КЭИН был переименован в Институт физической химии АН СССР. А.Н. Фрумкин возглавлял его до 1949 г., а затем директором стал выдающийся учёный в области физической химии и металловедения член-корреспондент АН СССР Георгий Владимирович Акимов (1901–1953). Его труды в области металловедения, разработки теории структурной коррозии, исследований неравновесных потенциалов в коррозионном процессе и электрохимии оксидных плёнок на металлах представляют фундаментальные достижения науки. Они позволили наряду с созданными им коррозионностойкими и специальными сплавами решить ряд крупных задач для промышленности. Его совместные работы с член-корреспондентом АН СССР Алексеем Тихоновичем Тумановым (1909–1976) по созданию жаростойких сталей и сплавов для авиационной техники были награждены Госпремией СССР. С приходом в наш Институт Георгия Владимировича ещё в 1939 г. коррозионные исследования получили мощное развитие. Под его руководством в эвакуации (1941–1943) лаборатория защиты металлов от коррозии выполняла большую работу по оказанию помощи оборонным заводам.

В 1946 г. в ИФХ АН СССР был сформирован ряд отделов, в том числе Отдел коррозии металлов, руководимый Г.В. Акимовым, сыгравший важную роль в подготовке научных кадров. Развернутые в нем широким фронтом работы фундаментального и прикладного значения сделали наш Институт головным в Академии наук по изучению коррозии металлов и их защиты. Отдел состоял из двух лабораторий: коррозии сплавов (зав. Г.В. Акимов) и электрохимической коррозии, которой руководил д.х.н., проф. Никон Данилович Томашов (1905–1994) и Бюро коррозионных станций, включавшего первые в стране станции – Звенигородскую, Московскую, Северную и Южную (зав. Г.В. Акимов).

В 1953 г. после кончины Г.В. Акимова директором Института стал академик Виктор Иванович Спицын (1902–1988), проработавший на этой должности 35 лет. Хотя основные интересы Виктора Ивановича лежали в области неорганической химии и радиохимии, он много сделал для развития коррозионного направления в нашем Институте. По его инициативе для Института в 1985 г. был построен новый 6-ти этажный лабораторный корпус, в котором расположены лаборатории, исследующие

коррозию и защиту металлов. Под его руководством выполнялись и некоторые коррозионные исследования, важные для атомной промышленности. В частности, совместно с Отделом радиохимии, организованным В.И. Спицыным в 1953 г., были исследованы электрохимические и коррозионные свойства некоторых радиоактивных металлов, например, технеция (А.Ф. Кузина, О.А. Балаховский, П.В. Стрекалов). Академик В.И. Спицын уделял большое внимание организации в Институте коррозионных исследований, связанных с решением крупных государственных задач, в том числе, с повышением обороноспособности страны и развитием атомной промышленности.

В 1953 г. зав. отделом коррозии в ИФХ АН СССР стал проф. Н.Д. Томашов, сочетавший эту работу с созданием первой в СССР кафедры коррозии металлов (МИСИС в 1949 г.) и педагогической деятельностью. В 1953 г. решением Президиума АН СССР в Отделе коррозии были организованы лаборатории коррозии и защиты металлических сооружений (зав. – ученик и последователь Г.В. Акимова д.х.н. Иосиф Львович Розенфельд) и лаборатория № 10 (зав. к.т.н. М.М. Куртепов). Лаборатория коррозии сплавов и лаборатория электрохимической коррозии были объединены в одну лабораторию коррозии сплавов (зав. проф. Н.Д. Томашов).

Важным событием для Института стала организация в 1958 г. лаборатории высокотемпературной и радиационно-химической коррозии. Ее руководителем стал один из организаторов атомного проекта, трижды лауреат Сталинской премии, Герой Социалистического Труда проф., д.т.н. Юрий Николаевич Голованов (1911–1972). С 1971 г. эту лабораторию возглавил проф. Александр Иванович Красовский (1922–1986). Интенсивные работы, проводимые в ней, привели к созданию в 1976 г. на ее базе отдела “Физико-химических основ кристаллизации металлов и соединений из парогазовых сред”. Кроме лаборатории самого А.И. Красовского, в отдел вошли: лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений (зав. д.т.н., проф. Радий Константинович Чужко) и сначала сектор, а с 1980 г. – лаборатория металловедения технеция (зав. к.т.н. О. А. Балаховский).

В 1965 г. руководителем Отдела коррозии стал проф. И.Л. Розенфельд (1914–1981), возглавивший также лабораторию ингибиторов коррозии. В этот отдел входили лаборатория коррозии металлов и сплавов (зав. проф. Н.Д. Томашов), лаборатория № 10 и с 1966 г. лаборатория коррозии металлов в природных условиях, которую возглавлял заслуженный деятель науки и техники РСФСР, проф. Юрий Николаевич Михайловский (1924–2003). В 1972 г. он стал зав. Отделом коррозии.

Когда Правительством СССР Институту было поручено решение важнейших проблем по защите от коррозии различных изделий многих отраслей отечественной промышленности, в 1973 г. для выполнения правительственного задания был создан Отдел противокоррозионной защиты во главе с И.Л. Розенфельдом. В него вошли: лаборатория ингибиторов коррозии, лаборатория № 10 (в 1978 г. М.М. Куртепова сменил к.х.н. Владимир Иванович Казарин) и новая лаборатория синтеза средств

противокоррозионной защиты. Её научным руководителем стал академик Александр Васильевич Фокин (1912–1998), а с 1988 г. – к.х.н. Михаил Валерьевич Поспелов (1935–1990). В 1975 г. в Отделе противокоррозионной защиты была организована лаборатория коррозионного материаловедения. Лаборатория была создана на базе группы сотрудников Сектора физических методов исследования. Возглавил ее старший научный сотрудник, к.ф.-м.н. Андрей Петрович Захаров. Для решения важной задачи обеспечения обороноспособности страны в 1981 г. по инициативе академика В.И. Спицына в этом Отделе была создана лаборатория физико-химических основ защиты охлаждающих систем радиотехнической аппаратуры от коррозии (зав. к.х.н. Юрий Игоревич Кузнецов).

В связи с кончиной в 1981 г. И.Л. Розенфельда зав. отделом ПКЗ с 1982 г. по 1988 г. стал д.х.н., проф. Михаил Николаевич Фокин. В 1986 г. была организована новая лаборатория топохимических превращений в поверхностных слоях (зав. д.х.н. Алексей Георгиевич Акимов (1938–2004), в работах которой коррозионная тематика развивалась применительно к микроэлектронике. В том же году д.ф.-м.н. А.П. Захаровым был организован Отдел физикохимии поверхности металлов, в который, кроме возглавляемой им лаборатории, вошли лаборатория А.Г. Акимова и лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений.

В 1988 г. директором ИФХАН СССР стал один из крупнейших ученых в области физикохимии электродных процессов д.х.н., проф. Юрий Михайлович Полукаров (1927–2010), в течение многих лет руководивший лабораторией строения поверхностных слоев. В 1990 г. Юрий Михайлович был избран член-корреспондентом АН СССР. Его фундаментальные исследования по электроосаждению металлов и сплавов, начальных стадий их электрокристаллизации, образованию аморфных сплавов и другие являются чрезвычайно важными для создания покрытий, в том числе, используемых для защиты металлов и сплавов от коррозии. Прекрасный экспериментатор Ю.М. Полукаров всегда уделял большое внимание развитию новых методов исследований и их приборной базы. Под его руководством впервые были выполнены комплексные исследования несовершенств кристаллической решетки в электрохимически осажденных металлах с привлечением разнообразных структурно-чувствительных методов.

Ученый с широкой эрудицией, он был более 10 лет главным редактором журналов “Электрохимия” и “Защита металлов”, а также членом редколлегии этих журналов и “Успехи химии”. Юрий Михайлович был опытным педагогом, профессором кафедры технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Руководя ИФХ РАН в трудные годы его истории, Ю.М. Полукаров сумел сохранить ядро Института и способствовал развитию коррозионного направления исследований. Так, в 1990 г. была создана лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний, которую 30 лет возглавлял к.х.н. Сергей Валентинович

Олейник, а после его смерти – к.х.н Юрий Александрович Кузенков. Созданная в 1988 г. лаборатория высокотемпературного окисления и защиты тугоплавких металлов (зав. д.х.н. Марк Самуилович Цирлин) с 1992 г. стала сектором (зав. к.х.н. Анатолий Владимирович Касаткин) и вошла в состав лаборатории гетерогенного синтеза тугоплавких соединений (зав. д.х.н. Радий Константинович Чужко, с 2004 г. по 2016 г. – д.х.н. Юрий Викторович Лахоткин, а с 2016 г. по настоящее время – к.х.н. Владимир Владимирович Душик).

В 1988 г. в Институте были распущены отделы и основными структурными единицами стали лаборатории. Координация работы близких по тематике лабораторий осуществляется соответствующей секцией Ученого совета Института. Председателем секции “Физико-химические проблемы коррозии, электрохимии, защитных покрытий и кристаллизации” стал д.х.н., проф. М.Н. Фокин. В 2003 г. она была преобразована в секцию “Химическое сопротивление материалов, защита металлов от коррозии и окисления”, председатель – д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецов.

С 2002 г. по 2005 г. директором ИФХ РАН являлся член-корреспондент РАН, а с мая 2003 г. академик РАН, Аслан Юсупович Цивадзе, внесший большой вклад в развитие структуры нашего Института и его научной тематики. В 2006 г. наш Институт после включения в его состав Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН был преобразован в Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). В новой лаборатории, руководимой Асланом Юсуповичем, успешно развивались исследования в областях: супрамолекулярной химии, химии и технологии краун-соединений, материалов для электрохимической энергетики и молекулярной электроники. А.Ю. Цивадзе уделял большое внимание и дальнейшему развитию коррозионной тематике Института, впервые в 2003 г. в штатное расписание Института им введена должность зам. директора Института по научной работе по коррозии и защите металлов. По инициативе Аслана Юсуповича в ООО “Наука и технология” (2003–2022) был создан ежемесячный научно-технический, производственный и учебно-методический журнал “Коррозия: материалы, защита”.

Наш Институт совместно с РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина впервые в РФ провели Европейский конгресс по коррозии (EUROCORR, 2010), а с ВНИИ авиационных материалов (НИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ) – Международную конференцию памяти Г.В. Акимова “Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии” (2011 г. и 2014 г.) В Институте ежегодно стали проводиться Конференция-конкурс научно-исследовательских работ молодых ученых, с вручением победителям дипломов и именных премий (среди коррозионистов – премия Г.В. Акимова), а также 10 поощрительных премий за 1–3 места.

В Институте были проведены и другие международные и российские конференции по коррозионной тематике. В декабре 2005 г. состоялись конференции

по коррозии металлов и сплавов: посвященная 100-летию профессора Н.Д. Томашова “Новые материалы и технологии в противокоррозионной защите в промышленности”. В сентябре 2007 г. ИФХЭ РАН принимал активное участие в организации и проведении XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в Москве.

IX Международный Фрумкинский симпозиум “Материалы и технологии 21-го века”, состоявшийся в Москве (октябрь, 2010 г.), по инициативе нашего Института включил в свою работу секцию “Коррозия и защита металлов”. В 2014 г. ИФХЭ РАН совместно с РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина провели конференцию по коррозии и защите металлов, посвященную 100-летию И.Л. Розенфельда. В апреле 2016 г. в Институте была проведена III Международная конференция “Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии”, посвященная памяти Г.В. Акимова. С 2017 г. в Институте проводится регулярная конференция “Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов”, посвященная памяти Ю.М. Полукарова.

С 2016 г. по настоящее время А.Ю. Цивадзе является научным руководителем нашего Института, а его директором – член-корреспондент РАН Алексей Константинович Буряк. В настоящее время исследованием коррозии и защиты металлов занимаются 7 лабораторий Института.

3. Краткое описание лабораторий, представляющих коррозионное направление ИФХЭ РАН

Руководителем научного направления “Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” является д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецов. В настоящее время в ИФХЭ РАН оно включает 7 лабораторий. В 1991 г. лаборатория ингибиторов коррозии металлов была переименована в лабораторию окисления и пассивации металлов и сплавов, а упомянутая выше лаборатория Ю.И. Кузнецова – в лабораторию физико-химических основ ингибирования коррозии металлов.

Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов, зав. лаб. д.х.н. Н.Н. Андреев

Основные направления исследований: механизм действия и методы оптимизации химической структуры средств парофазной защиты металлов и мигрирующих ингибиторов коррозии (МИК) в железобетоне; разработка технических средств мониторинга противокоррозионной защиты.

Защита материалов: от атмосферной коррозии летучими (ЛИК) и камерными ингибиторами (КИН); от коррозии стальной арматуры в бетоне.

Средства мониторинга противокоррозионной защиты: приборное оборудование и программное обеспечение для вольтамперометрических исследований,

спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), оценки скоростей коррозии методом поляризационного сопротивления.

На Рисунке 1 приведены примеры противокоррозионной защиты (ПКЗ) весьма крупных и ценных изделий с помощью ЛИК, разработанных в лабораториях Н.Н. Андреева и Ю.И. Кузнецова (с марта 2023 г. лаб. А.А. Чиркунова). Так, на “Севмаше” по заказу Индии при ремонтных работах их будущего авианосца “Витъямодите” совместно с ООО “Энергоспецэксплуатация” и ООО “ИФХАН” внедрены новые технологии ингибиторной защиты теплообменной аппаратуры и топливных цистерн. Они включали ЛИК и преобразователи ржавчины, содержащие ингибиторы коррозии.

Противокоррозионная защита летучими ингибиторами атмосферной коррозии



Консервация топливных баков



Консервация газовых турбин



**Консервация цистерн хранения
авиационного топлива**



Модули ингибированного воздуха

Рисунок 1. Примеры использования ЛИК для временной защиты крупногабаритных изделий марки ИФХАН.

ЛИК марки ИФХАН использовались также для консервации крупногабаритных газовых турбин или цистерн хранения авиационного топлива. В нашей совместной работе с ООО “Резерв” успешно опробованы эти ЛИК при защите военной техники и запчастей к ней в модулях ингибированного воздуха. Этим далеко не исчерпываются такие ПКЗ технологии. К ним относятся защита резерва труб Газпрома линасилом ИФХАН 8, защита оборудования этим ЛИК на заводе “Комсомолец” в Тамбове. На базе ИК ИФХАН 116 разработана технология гидроиспытаний и ингибированная

упаковочная бумага, полимерная ингибированная пленка создана на базе ИФХАН 112, превышающая по качеству зарубежные упаковочные пленки.

Лаборатория защиты от коррозии металлов и сплавов в сильноагрессивных средах, зав. лаб. д.т.н. В.А. Головин

Основные направления исследований: физическая химия противокоррозионных полимерных покрытий, в частности, процессов сорбции и массопереноса водных растворов электролитов в материалах на основе реактопластов, разработка новых материалов и покрытий.

Методы испытания покрытий и оценки долговечности: коррозионные испытания, измерения адгезии и электрохимические методы, преимущественно СЭИ.

Защита от коррозии технологического оборудования в высокоагрессивных средах, в частности на атомных электростанциях, крупных емкостях и т.п.

Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений, зав. лаб. к.х.н. В.В. Душик

Основные направления исследований: физико-химические основы гетерогенных процессов формирования тугоплавких металлов и сплавов. Методы и способы получения покрытий: химическое газофазное осаждение (CVD), диффузионное насыщение, ионно-плазменное осаждение.

Научные основы: термодинамика, кинетика, механизм кристаллизации, структура и свойства покрытий.

Защита материалов: от коррозии и окисления, эрозии и износа.

Свойства разработанных покрытий: теплозащитные вольфрамовые покрытия для электротехнической промышленности (электронных вакуумных приборов) позволяют увеличить мощности в 3 и более раз, повысить ресурс и отказоустойчивость в 4 и более раз и сделать возможным температуру эксплуатации выше 2000°C (Рисунок 2).

Заслуживают также внимания покрытия, полученные в лаборатории, на основе карбида вольфрама. Метод CVD позволяет наносить равномерные покрытия на изделия сложной геометрии, например, на трубки и капилляры, внутренние каналы переменного сечения и внешние поверхности любой формы. Кроме того, карбиды вольфрама обладают высокой коррозионной стойкостью в растворе кислот (H_2SO_4 , HCl , HF), растворах H_2S , нейтральных средах естественной аэрации, а также кислых и нейтральных средах сложного состава. Характерно, что пористость покрытий не превышает 0,02%. Важным свойством таких покрытий является их износостойкость, обусловленная высокой твердостью (от 4 до 40 ГПа). Она по уровню равна и даже выше твердого сплава ВК6. Весьма ценным является их высокая абразиво- и трибокоррозионная стойкость.



Рисунок 2. Теплозащитные, дугостойкие и другие функциональные покрытия.

Лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах, зав. лаб. к.х.н. Ю.А. Кузнецов

Основные направления исследований: разработка экологически безопасных конверсионных покрытий (КП) марки ИФХАНАЛ (толщиной 3–6 мкм), взамен хроматных растворов, предназначенных для химического оксидирования сплавов систем Al–Mg, Al–Mg–Si, Al–Mg–Li, Al–Mg–Cu–(Zn). Автоклавные коррозионные испытания при повышенных давлениях (до 160 атм.) и температурах (до 300°C).

Поверхность для химического оксидирования должна иметь стандартную подготовку: травление в NaOH и осветление в азотной кислоте. КП наносится 30–50 мин при $t = 80^{\circ}\text{C}$. После получения КП его наполняют в растворе ИК 30–60 мин при $t = 95–97^{\circ}\text{C}$. Испытания образцов сплава АМг-2 с КП+ЛКП (порошковая краска) показали (Рисунок 3), что величина отслоения ЛКП от надрезов (мм) после 300 ч испытаний в камере соляного тумана (ASTM B117) при использовании КП ИФХАНАЛ-3 значительно меньше, чем без него и может быть такой же, как в случае хроматного КП.



Рисунок 3. Результаты испытания алюминиевых сплавов в КСТ без и с КП (хроматное или ИФХАНАЛ-3) при последующей порошковой окраске и нанесением надреза покрытия.

Лаборатория коррозии металлов в природных условиях, д.х.н., проф. А.И. Маршаков

Основные направления исследований: изучение кинетики и механизма коррозии конструкционных материалов в атмосфере, грунтах, морской и речной воде, с целью создания методов прогнозирования коррозии; разработка методологии мониторинга и диагностики коррозионной защищенности металлических конструкций и изделий в природных условиях.

Методы и основные результаты исследований. Натурные испытания в атмосфере материалов и средств их противокоррозионной защиты проводятся на Московской, Звенигородской, Северной (Мурманская обл., п. Дальние Зеленцы) и Дальневосточной (г. Владивосток) коррозионных станциях. Разработаны модели атмосферной коррозии для оценки долговременных коррозионных потерь металлов в любых регионах мира; проведено картографирование континентальной территории РФ по величине коррозионных потерь типовых конструкционных металлов (Рисунок 4) разработана модель влагопереноса в полимерных композиционных материалах при их длительном старении в переменных внешних условиях.

Коррозионно-механические испытания металлических материалов, в результате которых установлен механизм коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) трубных сталей в грунтовых электролитах. Был разработан совместно с ООО «Газпром-ВНИИГАЗ» и лабораториями Н.Н. Андреева и Ю.И. Кузнецова ингибитор КРН для защиты магистральных газопроводов. Этот ингибитор снижает в 3 раза скорость роста уже существующей трещины в слабокислом растворе и в 10 раз скорость роста трещины в среде, содержащей H_2S . Ингибитор не ухудшает адгезионные характеристики защитного покрытия.

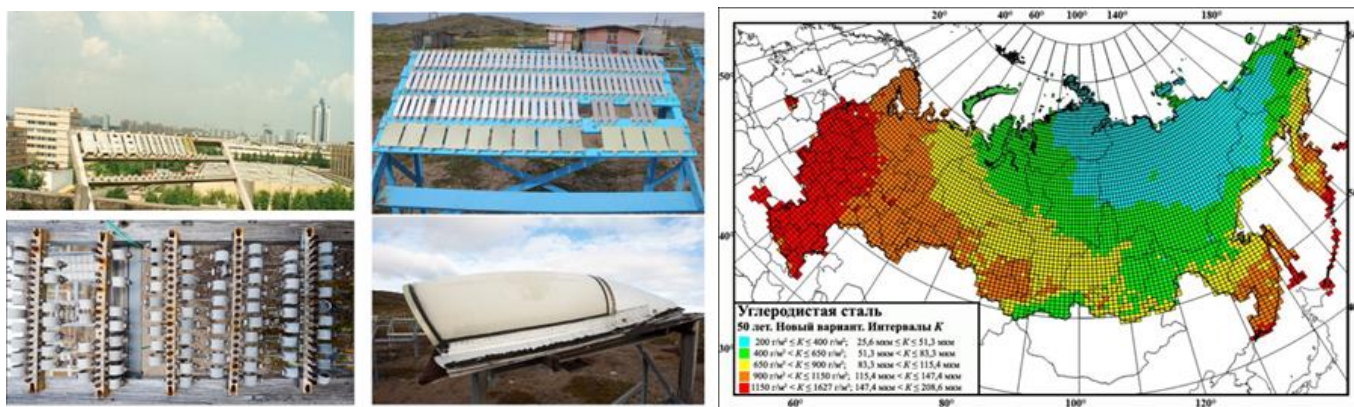


Рисунок 4. Испытания образцов материалов и изделий на коррозионных станциях ИФХЭ РАН и карта территории России по интервалам коррозионных потерь углеродистой стали за 50 лет экспозиции.

Проведены исследования коррозионного поведения металлических материалов в природных электролитах с помощью различных электрохимических, коррозионных и аналитических методов. В результате усовершенствованы методы и устройства коррозионного мониторинга и диагностики коррозионной защищенности подземных трубопроводов, разработаны новые ингибиторные композиции на основе кремнеорганических соединений для защиты конструкционных металлов от атмосферной коррозии.

Испытания в камерах искусственного климата (тепла-влаги, соляного тумана, сернистого газа), в результате которых определена коррозионная стойкость новых материалов по заказу организаций и предприятий различных отраслей промышленности.

Лаборатория строения поверхностных слоев, к.х.н. Н.А. Поляков

Основные направления исследований: фундаментальные и прикладные вопросы электроосаждения и химико-каталитического нанесения покрытий металлами, сплавами и композитами, исследование и прогнозирование функциональных свойств таких покрытий, формирование наноструктурированных покрытий и материалов электрохимическими методами и разработка способов их применения.

Назначение разрабатываемых покрытий и наноматериалов: защита от коррозии и износа деталей машин и оборудования, работающих, в том числе, в высоконагруженных условиях и высокотемпературных средах, электрокаталитическое и электроаналитическое применение структурированных электродов для проведения структурночувствительных реакций, гальванические покрытия для микроэлектроники.

Возможности лаборатории: импортозамещение, реинжиниринг, локализация и разработка новых гальванических технологий и процессов обработки поверхности; разработка технологий переработки техногенных отходов и рециклинга ценных

компонентов электрохимическими методами; проведение технологических аудитов гальванических производств, в том числе выявление причин возникновения брака металлических покрытий; полное техническое сопровождение, сервис и консультирование в области гальванических технологий и обработки поверхности.

С момента создания (1929 г.) в лаборатории строения поверхностных слоев всегда параллельно проводились и фундаментальные, и прикладные работы в области получения разнообразных электрохимических покрытий металлами и сплавами. Результаты этих работ сегодня лежат в основе многих гальванических процессов, реально применяемых в промышленности. В структуре РАН на данный момент это единственная лаборатория такого профиля.

С одной стороны, накопленные в лаборатории компетенции дают возможность проводить работы для традиционных отраслей: от технологического аудита и консалтинга до реинжиниринга или импортозамещения гальванических технологий. С другой – разрабатывать новые гальванические покрытия и функциональные материалы для защиты от коррозии, износа и иных специальных применений. В частности, в настоящий момент в лаборатории разработаны серии покрытий металлами, сплавами и композитами на основе Ni и Co с тугоплавкими металлами (W, Re, Mo), на основе Cr из сравнительно более безопасных электролитов Cr(III). Область применения таких покрытий достаточно широка (Рисунок 5), например: защитно-декоративные и жаростойкие покрытия, в т.ч. для высокотемпературных окислительных сред; твердые и износостойкие покрытия, в т.ч. для производства алмазного режущего инструмента; радиоэлектронной промышленности, электрокаталитические покрытия для производства H_2 , переработки CO_2 и электроаналитических приложений; покрытия материалов медицинского назначения и др.

На сегодняшний день в лаборатории, среди прочего, активно разрабатываются методы электроосаждения покрытий металлами, сплавами и композитами, которые невозможно получить из традиционных водных электролитов, с этой целью используются глубокие эвтектические растворители и ионные жидкости. Кроме того, в лаборатории в последние годы совместно с партнерами разрабатываются технологии переработки техногенных отходов с применением электрохимических методов, с целью извлечения стратегически ценных компонентов и их последующего повторного использования.

Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, к.х.н., А.А. Чиркунов

Основные направления исследований: изучение пассивации различных металлов и изделий водными растворами ингибиторов коррозии (ИК); исследование их адсорбции различными физико-химическими методами. Разработка и исследование особенности механизма защитного действия ИК различных сталей и других металлов

в растворах разных кислот, в том числе при повышенных температурах. Большое внимание уделяется относительно новому способу борьбы с коррозией Al и Mg сплавов, Cu и Zn, оцинкованной стали – супергидрофобизации (СГФ) их поверхности в сочетании с ИК.



Рисунок 5. Применение разработок лаборатории строения поверхностных слоев.

Методы и основные результаты исследований: кинетика и механизм ингибирования коррозии преимущественно органическими соединениями в водных и водно-органических растворах; коррозионные испытания в камерах тепла и влаги (КТВ), а также камере солевого тумана (КСТ). Исследование адсорбции и десорбции ИК методами эллипсометрии, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса и др. Измерения краевого угла смачивания и продолжительности СГФ поверхности металлов и сплавов.

Экологически безопасными пассивирующими растворами могут служить водные растворы нетоксичных солей высших карбоновых кислот, являющихся поверхностно-активными веществами без (ИФХАН-39) или с небольшими добавками водорастворимых ИК (ИФХАН-39А), минерального масла (ИФХАН-39 АМ) или воска (ИФХАН-39В). На Рисунке 6 представлены результаты коррозионных испытаний этих пассивирующих составов в КТВ.

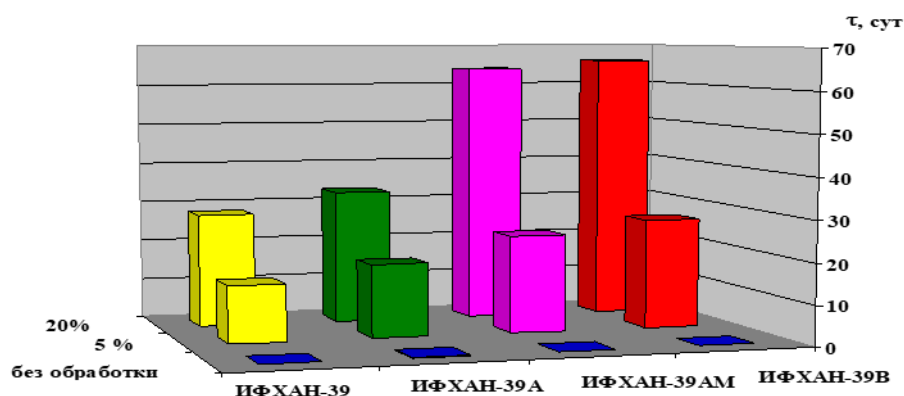


Рисунок 6. Коррозионное поведение стали после ее обработки (пассивации) в водном растворе ИФХАН-39 или его производными и экспозиции в КТВ.

Замена традиционного хромирования при ПКЗ оцинкованной стали (ОцСт) является одной из важных задач экологической безопасности. В этой лаборатории предложено использовать нетоксичные органические ИК, которые адсорбируясь на стали, образуют тонкие защитные пленки. Для этого заслуживает внимания получение наноразмерных (не более 70 нм) СГФ защитных пленок, которые получают последовательной пассивацией ОцСт в растворах алкилфосфоната и триалкоксисилана. Предложен экологически безопасный и эффективный метод получения тонких СГФ защитных пленок на оцинкованной стали для ее защиты в атмосферах разной коррозивности, основанный на последовательной пассивации, без и с предварительной лазерной обработкой (ЛО) поверхности. Каждый способ имеет свои преимущества. Получение пленок из водных растворов ИК делает технологию пожаробезопасной, а из спиртоводных растворителей позволяет использовать более концентрированные растворы гидрофобизирующего ИК (Рисунок 7), что сокращает продолжительность обработки.

Способ СГФ из этанольных растворов с предварительной ЛО в 2 раза эффективней радужного хромирования, защищающего ОцСт в КСТ лишь 75 ч. Использование водного раствора пока менее эффективно, но для более мягких условий временной защиты оно также может быть полезным.

Коррозионные лаборатории Института, как можно было заметить из весьма краткого описания их продолжительной истории, неоднократно сотрудничали с другими лабораториями при исследованиях коррозии металлов и разработке эффективных методов защиты от неё в различных областях отечественной промышленности. Одна из таких лабораторий, именуемая ранее (1975–1985) лабораторией коррозионного материаловедения, а в настоящее время – *Лаборатория поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях, к.ф.-м.н. Р.Х. Залавутдинов.*

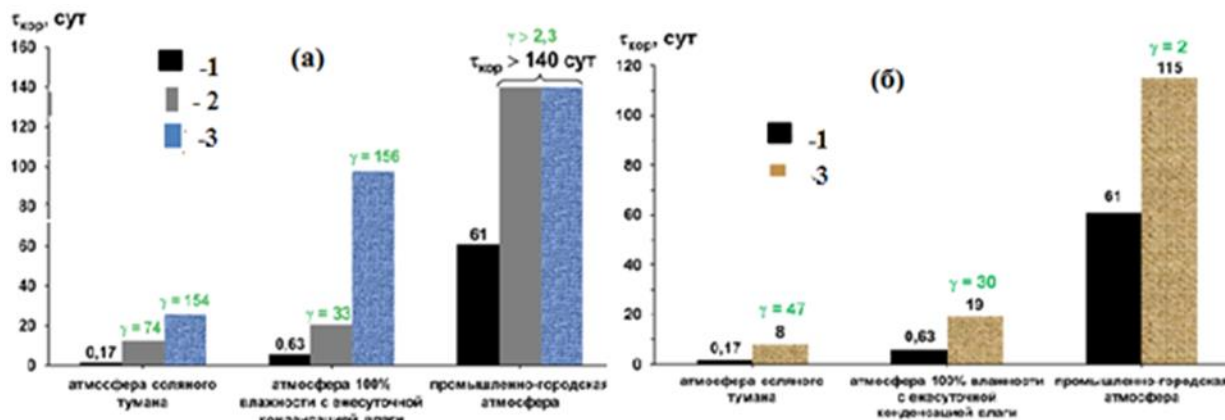


Рисунок 7. Защита ОцСт от атмосферной коррозии тонкими СГФ пленками: (а) – этанольные растворы: 1 – без обработки, 2 – послойная пассивация без предварительной ЛО 2,5 мМ ОДФК и 10 мМ ОТЭС (10% ОТЭС), 3 – с предварительной ЛО; (б) – водные растворы; γ -коэффициент торможения коррозии.

В связи с быстрым развитием ядерной и термоядерной энергетики, космической техники возникла потребность в таких новых научных направлениях, как плазмифика, плазмохимия, физикохимия ионно-, электронно- и лазерно-индуцированных процессов. Не прекращая сотрудничества с коррозионными подразделениями, эта лаборатория по решению дирекции начинает уделять указанным новым направлениям все большее внимание и в 1985 году в полном составе реорганизуется в “Лабораторию поверхностных процессов при радиационных воздействиях”, которую продолжал руководить д.ф.-м.н., проф. А.П. Захаров.

Этому в немалой степени способствовало также то, что в это же время по инициативе Лаборатории создается на базе ИФХ АН СССР и одного из институтов Министерства общего машиностроения СССР совместный “Структурно-аналитический центр”, призванный решать важные для обоих ведомств материаловедческие проблемы. Появление нового оборудования, кадров, научно-технических задач существенно усилили возможности обеих сторон. В 2014 г. лаборатория была реорганизована и получила вышеуказанное название.

Главной задачей лаборатории коррозионного материаловедения было проведение исследований структурно-фазовых превращений при различных воздействиях коррозионно-активных сред на конструкционные и модельные материалы, выявление механизмов различных коррозионных процессов. Лаборатория за короткое время была укомплектована квалифицированными и молодыми талантливыми кадрами, и самым современным на то время оборудованием: электронными микроскопами просвечивающего и сканирующего типов, электронографом, рентгеноспектральным микроанализатором, масс-спектрометрами, оже-спектрометром и другими приборами. С начала своего образования лаборатория

активно сотрудничала с другими лабораториями Института в рамках коррозионной тематики.

С помощью электронографических и масс-спектрометрических методов конкретизированы (совместно с группами Л.В. Фроловой и Ю.И. Кузнецова) два диаметрально противоположных метода пассивации металлов (А.Е. Городецкий, Д.Б. Богомолов, 1982–1983 гг.). Первый – формирование достаточно массивных защитных пленок на металле за счет воздействия ингибитора на процесс кристаллизации продуктов коррозии, и второй – формирование очень тонкого слоя с ингибитором, препятствующего дальнейшему окислению металла.

В ряде работ 1976–1983 гг. по окислению алюминия, титана, железа и меди в различных средах получена база данных о структурных особенностях формирования оксидных и гидроксидных пленок (сформированных в активных и пассивных областях растворения металлов) на различных этапах окисления (Р.Х. Залавутдинов, Д.Б. Богомолов, А.Е. Городецкий, А.Н. Ходан, В.В. Вечканов).

Совместно с лабораториями Н.Д. Томашова (ИФХ РАН) и М.И. Гусевой (ИАЭ им. И.В. Курчатова) предложен метод повышения коррозионной стойкости металлов (Р.Х. Залавутдинов, А.Е. Городецкий, 1981–1982 гг.) с помощью ионной имплантации металлами, ускоряющими катодный процесс и, как следствие, формирование защитной пленки. Этот метод позволяет существенно снизить потребление благородных металлов для создания особо коррозионно-стойких сплавов.

Совместно с лабораторией М.С. Цирлина решено несколько задач по созданию защитных покрытий на молибдене при высокотемпературном окислении в атмосфере воздуха (С.Ю. Рыбаков, 1990 г.).

В течение 1975–1980 гг. в лаборатории совместно с лабораторией ингибиторов коррозии были разработаны три новых алюминиевых высокотемпературных радиационностойких сплава для применения в атомной энергетике (В.А. Журавлев, С.Л. Канашенко, В.Л. Войтицкий). После всесторонней проверки работоспособности сплавов Президиум АН СССР выделил средства для приобретения самого современного уникального автоклавного комплекса для проведения как статических, так и динамических испытаний материалов. Лаборатория проделала огромную работу по комплектации, запуску и освоению комплекса (группа В.А. Журавлева). Позже он был передан коррозионистам и продолжает функционировать и в настоящее время.

В целом, структурные работы по проблеме коррозии металлов способствовали созданию более физической картины в несколько формализованных электрохимических описаниях коррозионных явлений.

Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, член-корреспондент РАН А.К. Буряк

Еще одной важной для коррозионных исследований является Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, член-корреспондент РАН А.К. Буряк.

Многие лаборатории ИФХЭ РАН изучают поверхности материалов и получаемые ими данные используются в коррозионных исследованиях. В частности, в лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии разработан комплексный подход к исследованию химического состава и морфологии поверхностей конструкционных материалов. Метод включает в себя проведение комплексного анализа поверхностных соединений методами термодесорбционной масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии, и лазерно-десорбционной масс-спектрометрии. Метод позволяет обнаруживать адсорбированные и хемосорбированные на поверхности органические и неорганические соединения, проводить их количественное определение и оценивать энергетику процессов десорбции [5]. Для неизвестных соединений возможно построение их структуры на основе экспериментальных масс-спектров, индексов удерживания и предсказанных величин, полученных методами машинного обучения. Для идентифицированных соединений возможно построение двумерных и трёхмерных диаграмм распределения по поверхности и по глубине проникновения в объём материала. Таким способом построены диаграммы распределения по поверхности сплава АМг-6 компонентов моющей и ингибирующей композиции, состоящей из аммонийной соли мета-нитробензойной кислоты и оксиэтилендифосфоновой кислоты, что позволило оценить однородность нанесения. Построены диаграммы распределения хлорид-иона по поверхности стали Ст3, подвергавшейся атмосферной коррозии, при этом достигнуты рекордные пределы обнаружения (Рисунок 8).

В заключение краткого обзора направлений исследований коррозии в ИФХЭ РАН необходимо отметить, что коррозионные проблемы в России многочисленны и пути их решения, предлагаемые специалистами-коррозионистами в различных отраслях промышленности и транспорта, чрезвычайно важны и актуальны.

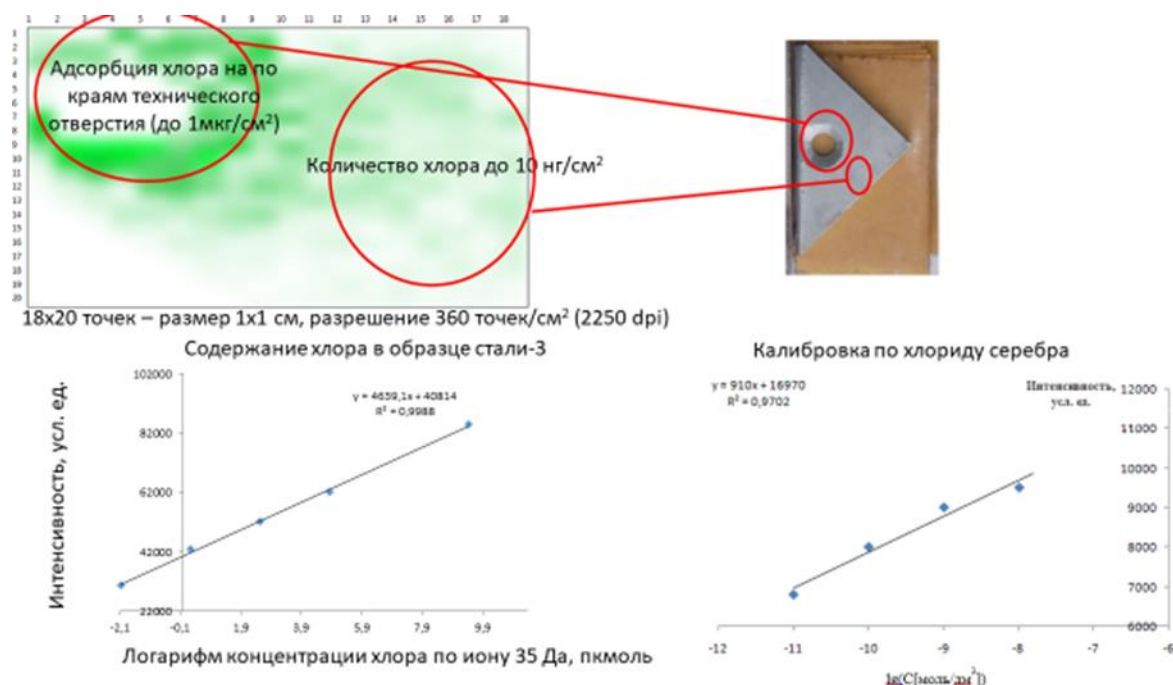


Рисунок 8. Пример двумерной диаграммы распределения хлорид-иона по поверхности образца стали Ст3, подвергавшегося атмосферной коррозии.

Редколлегия журнала надеется, что обмен опытом решения этих проблем, описание новых методов исследования коррозионных процессов и средств противокоррозионной защиты будет способствовать сокращению финансовых потерь от коррозии и предупреждению техногенных катастроф в нашей стране.

4. Список литературы

1. G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani and J.H. Payer, *Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Final report*, Report Number: FHWA-RD-01-156, Contract Number: DTFH61-99-X – 00004, URL: <https://rosap.ntl.bts.gov/view/dot/40697> (Published Date: 2002-03-01).
2. Г.П. Чернова, История развития коррозионных исследований в Институте физической химии РАН. I. Формирование структуры, *Коррозия: Материалы, защита*, 2005, **11**, 2-6.
3. *Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов*, Под ред. Джозефа Р. Дейвиса, М.: НП “Апрал”, 2016, 333 с.
4. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Под общей ред. Кузнецова Ю.И., Тамбов: Изд. Першина Р.В., 2016, 555 с.

Evolution of traditional and development of new means and methods of anti-corrosion protection of metals

A.K. Buryak, Yu.I. Kuznetsov, A.I. Marshakov and A.M. Semiletov*

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

**E-mail: semal1990@mail.ru*

Abstract

The article discusses the relevance and objectives of the journal "Corrosion: Protection of Materials and Research Methods". The history of corrosion research at the IPCE RAS is presented, along with a brief description of the studies conducted by laboratories representing the corrosion research direction of the IPCE RAS.

Keywords: *corrosion, protection of metals, research methods.*

УДК 620.193.2

Коррозионная стойкость покрытий цинк–алюминий и цинк–алюминий–магний в различных регионах мира

Ю.М. Панченко,* А.И. Маршаков, Л.А. Николаева и Т.А. Ненашева

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4

*E-mail: panchenkoyum@mail.ru

Аннотация

Представлен обзор литературных данных, полученных в результате длительных испытаний цинкового, цинк–алюминиевого и цинк–алюминий–магниевого покрытий на углеродистой стали в ряде стран (Испании, Португалии, Франции, Германии, бывшей Чехословакии, Австрии, Швеции, Нидерландах, США, Китае, Японии, Мексике, Бразилии, Таиланде, Сингапуре, Объединенных Арабских Эмиратах). Данные коррозионного поражения покрытий сгруппированы по испытаниям в зависимости от категории коррозионной агрессивности атмосферы (согласно стандарта ISO 9223) и ее типа (сельской, городской/промышленной, морской, морской/городской). Показано, что у покрытий сплавами коррозионная стойкость выше, чем у покрытий цинком. В атмосфере низкой коррозионной агрессивности пассивация поверхности покрытий оказывает дополнительный положительный эффект. Представлены возможные интервалы установившейся скорости коррозии покрытий для каждой категории в зависимости от типа атмосферы, позволяющие в первом приближении оценить срок службы покрытий. Дана критическая оценка методик проведения натурных испытаний покрытий на основе цинка.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, горячеоцинкованная сталь, цинк–алюминиевые покрытия, цинк–алюминий–магниевые покрытия, категории коррозионной активности атмосферы, срок службы.

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.; После доработки 02.03.2023 г.; Принята к публикации 06.03.2023 г.

Введение

Наиболее эффективной мерой увеличения продолжительности срока службы стальных изделий и конструкций является нанесение антикоррозийных покрытий, из которых наиболее широко применяются органические и металлические покрытия. Среди металлических покрытий наиболее распространены различные типы цинковых покрытий. Коррозионно-защитный механизм этих покрытий включает в себя:

барьерное действие самого металлического слоя, протекторную защиту в качестве жертвенного анода и барьерное ингибирующее коррозию действие продуктов коррозии металлического слоя [1–3]. На ранних стадиях эксплуатации металлоконструкций барьерное действие металлического слоя и протекторная защита играют основную роль в предотвращении коррозии стали. Протекторное действие покрытия наиболее эффективно в защите мест, где металлический слой был локально поврежден (например, царапины) или не мог покрыть всю конструкцию (например, обрезная кромка стальных листов) [4]. Для долговременной эксплуатации металлоконструкций важны как коррозионная стойкость самого металлического слоя, так и барьерное действие продуктов коррозии [5]. В атмосфере на поверхности цинка образуется оксидная плёнка, которая обладает высокой плотностью и прочностью, за счет чего она тормозит поступление кислорода к поверхности металла и не разрушается от механического воздействия.

Оцинкованная углеродистая сталь широко применяется при производстве автомобилей, строительстве зданий, объектов инфраструктуры, таких как дороги, мосты и т.д. Цинковые покрытия позволяют увеличить продолжительность службы стальных сооружений, а также снижать затраты на противокоррозионные мероприятия в процессе их эксплуатации.

Средний срок эксплуатации оцинкованных изделий зависит от толщины покрытия и в различных, даже неблагоприятных, условиях способно прослужить не менее 65–70 лет, полностью сохранив свои защитные свойства [6]. По обобщенным данным [7], покрытия толщиной 80 мкм могут прослужить до 100 лет в сельской местности, от 40 до 100 лет в городской среде, от 20 до 40 лет в промышленной среде и от 10 до 20 лет в морской среде. Согласно [8] ожидаемый срок эксплуатации оцинкованных изделий в сельской и городской среде составляет более 50 лет, и зависит, прежде всего, от толщины покрытий.

Однако в последние годы был разработан широкий спектр таких металлических покрытий, как покрытия из сплавов цинк–алюминий и цинк–алюминий–магний. Эти покрытия должны иметь лучшую коррозионную стойкость при одновременном снижении стоимости изделий благодаря сокращению массы покрытия на единицу поверхности. Покрытия из таких сплавов производители рекомендуют, прежде всего, для применения в условиях, где традиционно использовались цинковые покрытия большой толщины, чтобы выдерживать воздействие коррозии в суровых условиях.

Интенсивные исследования с целью улучшения коррозионной стойкости цинковых покрытий горячего нанесения на стали путем легирования такими элементами, как Al, Mg и Si, начались в 70-х годах 20 века. В 1990 г. в Японии появились первые коммерческие покрытия на основе сплава цинка, алюминия и магния (Dymazinc, Super Dyma) [9]. Краткая историческая справка о сроках начала применения различных цинк–алюминий и цинк–алюминий–магний покрытий дана в

[10]. Новые сплавы присутствуют на рынке сравнительно недавно по сравнению с традиционными цинковыми покрытиями.

В последние десятилетия было проведено множество международных [11–16] и российских исследований для сбора данных об атмосферной коррозии типовых конструкционных металлов, таких как малоуглеродистая сталь, цинк, медь и алюминий. По этим данным разработаны предиктивные модели коррозионных потерь за различные промежутки времени, что позволяет оценивать сроки службы металлических конструкций в атмосферных условиях, и представлена классификация коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к конструкционным металлам [17]. Применить для цинковых покрытий модели, разработанные для цинка, невозможно без корректировки, поскольку коррозия листового, массивного цинка и покрытий на основе цинка отличается [8].

Для покрытий на основе цинка имеется разрозненная информация о коррозионных испытаниях в открытой атмосфере, в различных климатических условиях по всему миру. Однако до настоящего времени нет общего представления о коррозионной стойкости каждого из покрытий в различных климатических и аэрологических условиях.

Целью обзора является обобщение и анализ данных натурных испытаний, что позволит классифицировать результаты, оценить и представить коррозионную стойкость покрытий цинком и его сплавами в различных категориях коррозионной агрессивности атмосферы в разных климатических и аэрологических условиях мира.

1. Виды покрытий, химический состав, стандартные обозначения

Покрытия цинком и сплавами цинк–алюминий–магний наносятся на сталь либо погружением в расплавленную смесь компонентов (горячее цинкование), либо физическим осаждением Mg и Al из паровой фазы на цинк. В настоящем обзоре основное внимание будет уделено коррозионным свойствам покрытий, нанесенным из расплава. Далее использованы термины: покрытие цинком и покрытие сплавом.

Принятые в зарубежной литературе названия покрытий в зависимости от состава и способа нанесения представлены в Таблице 1. В настоящей работе массовый процент указан перед элементом. Для обобщения результатов использована информация для мест проведения натурных испытаний, включающая:

- коррозионные поражения для каждого типа покрытия за все годы испытаний;
- тип атмосферы мест в соответствии с [17] (сельская – С, городская/промышленная Г/П, морская – М и городская – морская – Г–М);
- категория коррозионной агрессивности атмосферы мест испытаний в соответствии с ISO 9223:2012 (в России этот стандарт принят в качестве ГОСТ ISO 9223:2017, который содержит неточности в сравнении с оригиналом). Категории коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к конструкционным металлам определяют

по их коррозионным потерям за первый год. По отношению к цинку градация коррозионных поражений для категорий представлена в Таблице 2.

Таблица 1. Обозначения металлических покрытий на основе цинка

Обозначения	Состав покрытия или способ нанесения
ZnAl (Galfan)	5% Al, остальное Zn
AlZn (Galvalume)	55% Al; 1,6% Si, остальное Zn
ZnAlMg	0% < Al < 13%; 0,2% < Mg < 8%; остальное Zn
HDG, G, PG	Горячее цинкование
EZ	Электролитическое цинкование

Таблица 2. Категории коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к цинку

Категория коррозионной агрессивности	Интервал коррозионных поражений за первый год, h_1 , мкм
C1	$h_1 \leq 0,1$
C2	$0,1 < h_1 \leq 0,7$
C3	$0,7 < h_1 \leq 2,1$
C4	$2,1 < h_1 \leq 4,2$
C5	$4,2 < h_1 \leq 8,4$
CX	$8,4 < h_1 \leq 25$

2. Результаты натурных коррозионных испытаний цинковых покрытий

Коррозионную стойкость цинковых покрытий исследовали в Испании, Португалии, Франции, Германии, бывшей Чехословакии, Австрии, Швеции, Нидерландах, США, Китае, Японии, Мексике, Бразилии, Таиланде, Сингапуре, Объединенных Арабских Эмиратах [9, 18–29].

В Таблице 3 представлены экспериментальные данные коррозионных испытаний продолжительностью 4–6 лет. Данные для 7 и 10 лет экспозиции [19], не вошедшие в Таблицу 3, приведены в Таблице 4. Для 1 и 2-летних испытаний [9, 18, 20–27] результаты даны в Таблице 5.

Таблица 3. Места испытаний, категория коррозионной агрессивности и тип атмосферы, вид цинковых покрытий и их коррозионные поражения (мкм или г/м²) за разные годы экспозиции.

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм; в местах [18] и [29] даны в г/м²					
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год					
					1	2	3	4	5	6
[18]*	Madrid, Испания	C2	Г-М	G Zn пас., 54 г/м², (7,6мкм)	2,6	4,1	5,9	8,1	9,3	–
				Zn55Al, пас., 5,2мкм	1,3	1,7	1,7	3,0	1,9	–
				G Zn 54 г/м², (7,6 мкм)	2,6	4,8	6,7	9,3	10,7	–
				Zn55Al, 25 мкм	1,3	1,9	2,4	3,7	3,0	–
	El Pardo, Испания	C2	Г	G Zn пас., 54 г/м², (7,6 мкм)	1,1	1,5	1,5	1,9	1,5	–
				Zn55Al, пас, 5,2мкм	1,9	3,0	4,4	5,9	6,7	–
				G Zn 54 г/м², (7,6 мкм)	2,6	3,3	5,2	6,7	7,4	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	1,1	1,5	1,7	2,4	1,7	–
	Aviles, Испания	C4	М-Г	G Zn пас., 54 г/м², (7,6 мкм)	21,1	29,3	34,8	49,6	58,5	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	12,9	16,5	23,6	26,1	34,1	–
				G Zn 54 г/м², (7,6 мкм)	20,0	30,7	36,3	51,5	53,3	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	12,25	16,4	24,4	23,5	32,2	–
	Alcudio, Испания	C3	М-Г	G Zn пас., 54 г/м², (7,6 мкм)	6,3	11,5	15,2	16,7	25,6	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	2,6	3,6	3,9	5,4	6,2	–
				G Zn 54 г/м², (7,6 мкм)	7,0	13,3	17,8	18,1	25,6	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	2,8	4,1	5,4	5,8	–	–

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм; в местах [18] и [29] даны в г/м ²					
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год					
					1	2	3	4	5	6
[19]**	Pedernales, Испания	C3	М-Г	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	5,6	9,6	12,6	13,7	–	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	2,1	3,0	4,3	3,8	–	–
				G Zn 54 г/м ² , (7,6 мкм)	6,7	10,7	13,3	15,2	–	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	2,6	3,7	4,3	6,0	7,3	–
	Kiryu, Япония	C4	С	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	2,14	–	5,02	–	7,52	–
				Zn55Al, пас., 5,2мкм	1,1	–	3,76	–	4,82	–
	Amagasaki, Япония	C4	Г	G Zn	–	–	8,4	–	12,6	–
				Zn15Al	–	–	6,16	–	8,08	–
	Choshi, Япония	C4	М	G Zn	3,06	–	7,56	–	9,96	–
				Zn15Al	2,24	–	5,62	–	6,84	–
	Okinawa, Япония	C4	М	G Zn	4,14	–	10,06	–	15,0	–
				Zn15Al	3,06	–	6,02	–	8,52	–
[28, 29]***	Brest, Франция	C3	М	HDG 600 г/м ²	0,8	6,8	–	21,3	–	42,2
				HDG 275 г/м ²	9,2	15,4	–	32,8	–	62,0
				Zn3,7Al3Mg	2,0	7,5	–	15,3	–	18,2
	Wanning, Китай	C4	М	HDG 600 г/м ²	13,2	27,1	–	48,8	–	–
				HDG 275 г/м ²	19,9	33,3	–	51,4	–	114,8

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм; в местах [18] и [29] даны в г/м ²					
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год					
					1	2	3	4	5	6
				Zn3,7Al3Mg	7,1	10,3	–	27,0	–	38,5
	Daytona Beach, США	C3	М	HDG 600 г/м ²	5,8	19,7	–	17,4	–	58,1
				HDG 275 г/м ²	11,5	28,6	–	31,0	–	72,0
				Zn3,7Al3Mg	2,5	6,7	–	13,9	–	13,6
	Kattesand, Швеция	C3	М	HDG 600 г/м ²	4,8	8,7	–	25,2	–	49,4
				HDG 275 г/м ²	11,6	18,3	–	38,7	–	70,0
				Zn3,7Al3Mg	4,0	5,9	–	14,0	–	17,3
	Kvarnvik, Швеция	C4	М-Г	HDG 600 г/м ²	7,7	16,5	–	31,9	–	81,9
				HDG 275 г/м ²	18,2	36,6	–	55,4	–	109,0
				Zn3,7Al3Mg	7,2	8,6	–	26,1	–	23,6
	Ijmuiden, Нидерланды	C3	Г	HDG 600 г/м ²	1,9	7,7	–	17,4	–	31,0
				HDG 275 г/м ²	7,3	11,8	–	24,4	–	36,4
				Zn3,7Al3Mg	2,2	6,8	–	12,3	–	11,3
	Qingdao, Китай	C3	М-И	HDG 600 г/м ²	8,7	17,8	–	34,8	–	–
				HDG 275 г/м ²	9,5	25,2	–	41,3	–	86,4
				Zn3,7Al3Mg	4,6	11,3	–	18,8	–	21,8
	Сингапур	C3	М-Г	HDG 600 г/м ²	1,9	19,4	–	37,7	–	69,7
				HDG 275 г/м ²	14,4	25,5	–	43,3	–	82,0

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм; в местах [18] и [29] даны в г/м ²					
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год					
					1	2	3	4	5	6
				Zn3,7Al3Mg	5,3	10,4	–	22,0	–	37,8
	Dubai, Эмираты	C3	М-Г	HDG 600 г/м ²	5,8	21,7	–	54,6	–	88,1
				HDG 275 г/м ²	15,1	24,5	–	47,3	–	78,0
				Zn3,7Al3Mg	3,4	10,3	–	21,8	–	47,3
	Cádiz, Испания	C2	М	HDG 600 г/м ²	2,9	7,7	–	13,5	–	22,3
				HDG 275 г/м ²	4,3	6,5	–	12,8	–	26,0
				Zn3,7Al3Mg	1,8	2,8	–	7,8	–	14,9
	Bangkok, Тайланд	C2	С	HDG 600 г/м ²	2,9	7,7	–	15,5	–	–
				HDG 275 г/м ²	3,6	7,1	–	19,0	–	40,0
				Zn3,7Al3Mg	0,6	1,3	–	6,0	–	10,5
	Ostrawa	C3	Г	HDG 275 г/м ²	6,6	11,8	–	–	–	–
				Zn3,7Al3Mg	3,0	5,1	–	–	–	–
	Jiangjin, Китай	C3	Г	HDG 275 г/м ²	8,9	16	–	28,3	–	–
				Zn3,7Al3Mg	4,2	9,7	–	16,3	–	–
	Sattahip, Тайланд	C3	М	HDG 275 г/м ²	6,4	10,8	13,6	–	–	–
				Zn3,7Al3Mg	1,3	1,8	5,5	–	–	–

* коррозионные поражения покрытий, представленных потерей массы (г/м²), определены по экспериментальным данным, представленных в виде графиков; ** - глубина поражения покрытий (мкм) определена, как среднее по 5 экспериментальным значениям, представленных в виде графиков; *** - коррозионные поражения представлены потерей массы в г/м²; за 1, 2 и 4 года – табличные данные, за 6 лет использованы данные по диаграммам.

Численные значения коррозионных поражений взяты из таблиц, а при их отсутствии рассчитаны по диаграммам и графикам, представленным в публикациях. Данные по диаграммам и графикам могут быть не совсем точными и эти работы отмечены в Таблице 3. Коррозионные поражения исследователями представлены глубиной поражений (мкм) или потерями массы (г/м^2) покрытий. Тип атмосферы мест испытаний дан авторами работ, хотя возможно он оценен в отдельных местах не совсем точно: по статусу места, а не по загрязненности атмосферы.

Отметим, что в работе [28], посвященной результатам испытаний образцов в течение 4-х лет, указан состав сплава $\text{Zn}_{2.7}\text{Al}_{1.3}\text{Mg}$, а в [29], для тех же образцов в течение 6-ти лет, состав сплава – $\text{Zn}_{3.7}\text{Al}_{1.3}\text{Mg}$. Считая данные в последней работе [29], состав сплава – $\text{Zn}_{3.7}\text{Al}_{1.3}\text{Mg}$ принят правильными. В [9] дан интервал коррозионных поражений, но использованы только наибольшие значения. Данные [18, 28, 29], представленные в г/м^2 , переведены в мкм с использованием плотностей для покрытия цинком – $7,1 \text{ г/см}^3$, а для покрытий сплавами, рассчитанных в соответствии с процентным содержанием элементов в них.

3. Систематизация полученной информации

В местах испытаний одновременно экспонировались образцы с цинковым покрытием и образцы с покрытием сплавом. К сожалению, ни в одном из мест испытаний не экспонировались образцы цинка, поэтому категории коррозионной агрессивности атмосферы отдельные авторы оценивали по климатическим и аэрологическим параметрам, которые согласно [17] дают приблизительную оценку, не всегда соответствующую категориям, определенным по величине коррозионного поражения (K_1 или h_1) за первый год испытаний. Коррозия цинкового покрытия, причем разной толщины, отличается от коррозии металлического цинка. В настоящее время критерии оценки коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к цинковым покрытиям не разработаны. Соответствие категорий относительно цинка и покрытий цинком можно получить лишь при одновременном их испытании.

С целью систематизации результатов категории коррозионной агрессивности нами определены по величине h_1 покрытия цинком (HDG 275 г/м^2 или PG 275 г/м^2), использованного большинством исследователей (Таблицы 3–5). В местах, где не испытывались эти покрытия, категорию определяли по h_1 испытуемого покрытия цинком. При этом условно приняты обозначения категорий и соответствующие им интервалы h_1 как для листового цинка (Таблица 2).

Осуществлена систематизация данных натурных испытаний (Таблицы 3–5) по следующим пунктам:

- по коррозионным поражениям покрытий сплавами за первый год в соответствии с категориями для покрытий цинком;
- по изменению коррозионных поражений покрытий и скорости их коррозии во времени для каждой категории;

- по изменению коррозионной стойкости покрытий сплавами по отношению к коррозионной стойкости покрытий цинком (величина k) со временем для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы.

Таблица 4. Результаты испытаний за 7 и 10 лет [19].

Место испытания	Атмосфера		Покрытие	Коррозионные поражения (мкм) за соответствующий период, год	
	Категория	Тип		7	10
Kiryu, Япония	C4	Г	G Zn	10,14	15,24
			Zn5Al	5,6	7,74
Amagasaki, Япония	C4	Г	G Zn	16,64	21,72
			Zn5Al	8,68	10,1
Choshi, Япония	C4	М	G Zn	14,06	17,4
			Zn5Al	7,34	8,54
Okinawa, Япония	C4	М	G Zn	20,7	–
			Zn5Al	10,08	12,98

Кроме того, представлены выводы ряда авторов о коррозионном поведении покрытий, полученные при визуальном осмотре образцов.

Таблица 5. Места испытаний, категория коррозионной агрессивности и тип атмосферы, вид цинковых покрытий и их коррозионные поражения (мкм или г/м²) за 1 и 2 года экспозиции.

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм, в местах [18] в г/м²	
		Категория	Тип		Время испытаний, год	
					1	2
	Cubatao, Бразилия	C4	П-М	G Zn пас., 54 г/м², (7,6мкм)	9,56	—
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	2,77	—
				G Zn 54 г/м², (7,6 мкм)	15,07	—
				Zn55Al, 5,2 мкм	3,38	—

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм, в местах [18] в г/м ²	
		Категория	Тип		Время испытаний, год	
					1	2
[18]*	Sines, Португалия	СХ	М-Г	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	26,10	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	3,40	–
				G Zn 54г/м ² , (7,6 мкм)	31,25	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	5,49	–
[20]	Lavoz, Венесуэла	СХ	М	HDG 60 мкм	–	18
				PG 20 мкм	–	18,5
[21]	Brest, Франция	С3	М	PG 275 г/м ²	1,2	–
				Zn3,5Al3Mg	0,45	–
	Brest, Франция	С4	М	PG 275 г/м ²	2,2	–
				Zn(1–3)Al(1–3) Mg	1	–
	Langonnet ,Франция	С3	С	PG 275 г/м ²	1,9	–
				Zn(1–3)Al(1–3)Mg	0,9	–
[22]	North coast, Франция	С3	М	PG 275 г/м ²	1,8	2,8
				EZ 7 мкм	1,7	3
				Zn(1–3)Al(1–3)Mg	1,05	1,75
	Германия	С2	Г	PG 275 г/м ²	0,7	1,5
				EZ 7 мкм	1	1,8
				Zn(1–3)Al(1–3)Mg	0,45	0,95
	Австрия	С2	С	PG 275 г/м ²	0,5	0,9
				EZ 7 мкм	0,6	1,1
				Zn(1–3)Al(1–3)Mg	0,2	0,425
	Brest, Франция	С3	М	PG 7 мкм	1,78	1,95
				EZ 7 мкм	1,66	2,63
				Zn1Al1 Mg	1,21	1,62
				Zn1,5Al1,5 Mg	0,87	1,14
				Zn2Al2 Mg	0,86	1,28
	Brest, Франция	С4	М	PG 7 мкм	2,6	3,5
			EZ 7 мкм	5,8	> 7	

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм, в местах [18] в г/м²	
		Категория	Тип		Время испытаний, год	
					1	2
[23]				Zn1Al1 Mg	2,2	4,2
				Zn1,5Al1,5Mg	4	2,3
				Zn2Al2Mg	3,3	4
	Dormund, Германия	C3	Г	PG 7 мкм	0,75	1,63
				EZ 7 мкм	0,96	1,82
				Zn1Al1 Mg	0,5	1,2
				Zn1,5Al1,5Mg	0,53	0,78
				Zn2Al2 Mg	0,36	0,79
	Dormund, Германия	C3	Г	PG 7 мкм	0,8	1,6
				EZ 7 мкм	3,3	2,4
				Zn1Al1 Mg	1,7	1,5
				Zn1,5Al1,5Mg	2,5	2,1
				Zn2Al2 Mg	2,3	2,3
	Linz, Австрия	C2	C	PG 7 мкм	0,47	0,86
				EZ 7 мкм	0,57	1,07
				Zn1Al1Mg	0,3	0,52
				Zn1,5Al1,5Mg	0,17	0,43
				Zn2Al2Mg	0,13	0,3
	Linz, Австрия	C2	C	PG 7 мкм	0	0
				EZ 7 мкм	0,5	0,2
				Zn1Al1Mg	0,3	0,5
				Zn1,5Al1,5Mg	1,8	0,9
				Zn2Al2Mg	1,3	1,2
	Bohus- Malmö, Sweden	C3	M	HDG 68 мкм	1,6	2,8
				Zn3Al6Mg	0,7	1,3
	Öresund, Швеция	CX	Тун- нель	HDG 68 мкм	9,9	15,6
				Zn3Al6Mg	6,5	12,3
	Lundby,	CX		HDG 68 мкм	10,2	17

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм, в местах [18] в г/м ²	
		Категория	Тип		Время испытаний, год	
					1	2
[24, 25]	Швеция		Туннель	Zn3Al6Mg	7,4	13,3
	Eugenia, Швеция	C5	Туннель	HDG 68 мкм Zn3Al6Mg	6,6 4,8	11 9,2
	Öresund, Швеция	C3	Туннель	HDG 68 мкм Zn3Al6Mg	1,6 1	3 1,8
	Strängnäs, Швеция	C3	Туннель	HDG 68 мкм Zn3Al6Mg	1 0,2	1,6 0,7
[26]	Brest, Франция	C3	М	PG 20 мкм Zn3,7Al3Mg	– –	2,9 1,2
	Чикаго, США	C3	Г	PG 20 мкм Zn3,7Al3Mg	– –	1,4 0,5
	Mazières Франция	C2	С	PG 20 мкм Zn3,7Al3Mg	– –	1 0,3
[9]	Bohus – Malmon, Швеция	C4	М	HDG50 мкм Zn6Al3Mg Zn2Al2Mg	1–3 2 3–4	– – –
	Wanning, Китай	C5	М	HDG50 мкм Zn6Al3Mg Zn2Al2Mg	3–5 1–2 2–3	– – –
	Yucatan, Мексика	CX	М	HDG50 мкм Zn6Al3Mg Zn2Al2Mg	10–15 4–6 5	– – –
[27]	Brest, Франция	C3	М	PG 20,7 мкм PG 20,7 мкм Zn2,72Al1,49Mg Zn2,71Al1,51Mg Zn2,67Al1,51Mg Zn2,9Al1,6Mg	0,93 0,93 0,51 0,34 0,65 0,54	1,66 1,66 1,08 0,68 0,85 0,71

* – коррозионные поражения покрытий, представленных потерей массы (г/м^2), определены по экспериментальным данным, представленных в виде графиков.

4. Систематизированные результаты натурных коррозионных испытаний покрытий цинком и сплавом

Коррозионные испытания покрытий проводились в различных климатических и аэрологических условиях, параметры которых представлены в Таблице 6 [9, 18, 26, 28, 29]. В этих работах среднегодовые параметры: температура (T) и относительная влажность (RH) воздуха, годовое количество осадков (Prec), концентрация диоксида серы ($[\text{SO}_2]$) и скорость осаждения хлоридов ($[\text{Cl}]$) даны за первый год испытаний или средними величинами за весь период испытаний. Этот интервал параметров агрессивности атмосферы затрагивает практически все регионы мира за исключением холодных регионов, в их числе Россию, и регионов с большим количеством осадков, достигающих по [11–14] до 4000 мм/год.

Таблица 6. Интервалы климатических и аэрологических параметров мест испытаний.

T , °C	RH, %	Prec, мм/год	$[\text{SO}_2]$, мкг/м^3	$[\text{Cl}]$, $\text{мг/(м}^2 \cdot \text{сут)}$
9–29	56–87	302–1366	До 218	До 1064

4.1. Коррозионные поражения покрытий за первый год в каждой категории коррозионной агрессивности

Для покрытий цинком и его сплавами вне зависимости от их состава наблюдаемый интервал значений h_1 для каждой категории коррозионной агрессивности всех типов атмосфер различных регионов мира, представлен в Таблице 7. Для сравнения в этой же таблице даны интервалы для металлического цинка по [17].

Таблица 7. Интервалы коррозионных поражений за первый год, мкм, в каждой категории коррозионной агрессивности всех типов атмосфер.

Покрытия	Категории по отношению к цинку				
	C2	C3	C4	C5	CX
Цинком	0,31–0,7	0,75–2,03	2,12–4,14	4,4–5	15
Сплавами	0,09–1,8	0,19–2,5	0,5–3,3	0,89–3	5–6

Из Таблицы 7 видно, что минимальные величины h_1 для покрытий сплавами существенно меньше, чем для покрытий цинком, во всех категориях агрессивности

атмосферы. Максимальные значения h_1 покрытий сплавами больше, чем верхние значения интервалов h_1 покрытий цинком, в категориях С2 и С3, но меньше – в категориях С4, С5 и СХ. Поскольку покрытия цинком и сплавами испытывались, как правило, в одних и тех же местах, можно заключить, что одногодовые коррозионные поражения покрытий сплавами в основном меньше, чем у покрытий цинком.

На Рисунке 1 представлены наблюдаемые коррозионные поражения всех покрытий в каждой категории агрессивности в зависимости от типа атмосферы.

В соответствии с агрессивностью мест испытаний каждого типа:

- в категории С2 в сельской атмосфере h_1 покрытия сплавами могут существенно превышать h_1 покрытий цинка, в городской и морской атмосферах такого эффекта не наблюдается;
- в категории С3 h_1 покрытий сплавами в городской атмосфере могут превышать h_1 покрытий цинка;
- в категории С4 h_1 покрытий цинком и покрытий сплавами сопоставимы в морской атмосфере;
- в категории С5 и СХ h_1 покрытий сплавами в Г и М атмосфере существенно ниже h_1 покрытия цинком.

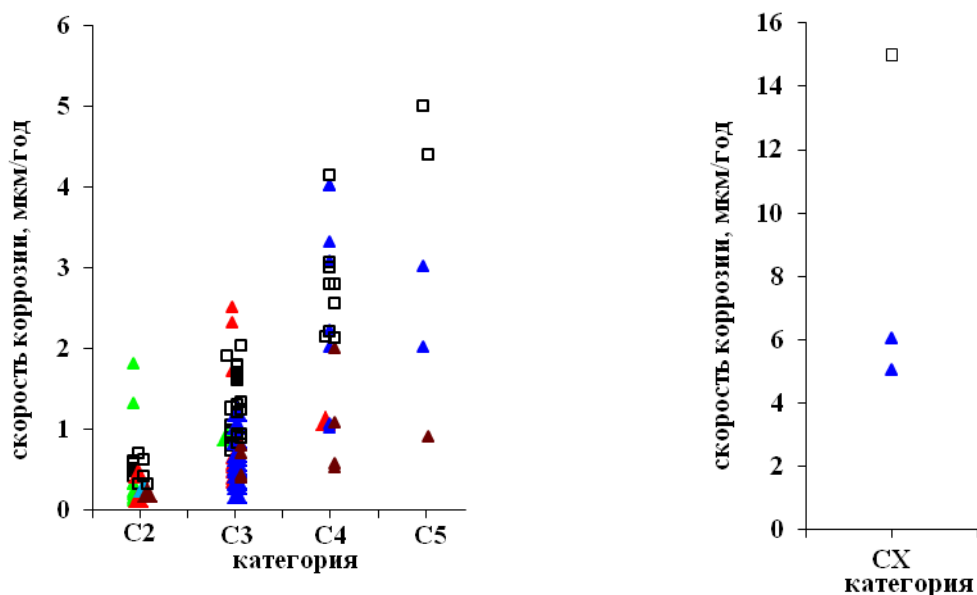


Рисунок 1. Коррозионные поражения за первый год покрытий цинком (□) во всех типах атмосфер и покрытий сплавами в атмосферах С (▲), Г/П (▲), М (▲) и М/Г (▲) в каждой категории.

4.2. Изменение коррозионных поражений покрытий во времени

Для оценки коррозионной стойкости покрытий важно изменение коррозионных потерь во времени, что возможно проследить по результатам длительных испытаний с промежуточными съемами образцов.

Покрyтия цинком. Покрyтия цинком имеют разные толщинуы. Чтобы оценить в первом приближении их коррозионное поведение, все покрyтия условно сгруппированы на толстые (не менее 50 мкм), средней толщины (от 50 до 20 мкм) и тонкие (менее 20 мкм) покрyтия. Виды покрyтий цинком, испытанных в каждой категории, а также продолжительность испытаний представлены в Таблице 8.

Таблица 8. Виды испытанных покрyтий цинком в различных категориях агрессивности атмосферы.

	C2		C3		C4	
	Вид	Год	Вид	Год	Вид	Год
Толстые	HDG 600 г/м ²	4 и 6	HDG 600 г/м ² HDG 68 мкм	4 и 6 2		
Средняя толщина	PG 275 г/м ²	2	HDG 275 г/м ²	3, 4 и 6	HDG 275 г/м ²	6
	HDG 275 г/м ²	6	PG 275 г/м ²	2	PG 275 г/м ²	2
	PG 20 мкм	2	PG 20 мкм	2	Zn (толщина не указана)	7 и 10
			PG 20,7 мкм	2	Zn 20 мкм	2
Тонкие	EZ 7 мкм	2	GZn54 г/м ²	5	GZn54 г/м ²	5
	PG 7 мкм	2	EZ 7 мкм	2	PG 7 мкм	2
	GZn54 г/м ²	5	PG 7 мкм	2		
	C5		CX			
	Вид	Год	Вид	Год		
Толстые	HDG 68 мкм	2	HDG 68 мкм	2		
	HDGZn 50 мкм	1	HDG 60 мкм	2		
			HDGZn50 мкм	1		
Средняя толщина			PG 20 мкм	2		
Тонкие	GZn5 г/м ² ≈7,6 мкм	1				
	EZ 7 мкм	2				

Продолжительные испытания образцов проведены лишь с покрyтиями HDG 600 г/м², HDG 275 г/м², GZn 54 г/м² (≈7,6 мкм). Каждое покрyтие испытывалось в

ограниченном числе мест с разным типом атмосферы, поэтому оценка изменения коррозионной стойкости этих покрытий во времени сделана только по группам их толщин, указанных в Таблице 8. В атмосфере категории С2 наблюдается существенное увеличение коррозионных поражений (h) покрытий цинком толстых и средней толщины. К 6-ти годам коррозионные поражения составили от 3 до 7 мкм. Но для тонких покрытий значение h : 1–1,5 мкм после 5 лет испытаний. В М–Г атмосферах категории С3 h покрытий толстых и средней толщины к 6-ти годам достигло 12,4 и 12,17 мкм, соответственно. Для тонких покрытий h к 5 годам составило 3,62 мкм.

В атмосфере категории С4 испытывались покрытия цинком средней толщины в 7-ми местах и лишь в одном месте тонкое – GZn 54 г/м². Существенное увеличение h во времени для всех покрытий: после 5 лет для тонкого покрытия $h = 7,56$ мкм, а для покрытий средней толщины h варьировалось от 7,52 до 15,04 мкм. После 10 лет испытаний в Г/П и М атмосферах h покрытий средней толщины составляло от 15,24 до 21,72 мкм.

В жестких условиях категорий С5 и СХ испытывалось покрытие HDG 68 мкм в течение 2-х лет в туннеле, а покрытие EZ 7 мкм – 2 года в М атмосфере, для остальных покрытий имеются данные только за первый или второй год экспозиции. Наибольшие величины h к 2-м годам испытаний в атмосфере с категорией С5 для покрытий EZ – 7 мкм и HDG 68 мкм составили 7 мкм и 11 мкм, соответственно. Для категории СХ к 2-м годам: HDG 68 мкм – 17 мкм и PG 20 мкм – 18,5 мкм.

Покрyтия сплавами. Изменение коррозионного поведения рассмотрено для всех покрытий сплавами, независимо от их состава и толщины. В Таблице 9 дан перечень исследуемых покрытий и продолжительность их испытаний.

Сравнивать полученные величины h для покрытий разного состава нельзя, т.к. они испытывались в разных местах. Можно охарактеризовать изменения коррозионных поражений во времени в целом для всех покрытий. Так, в категории С2 величины h некоторых покрытий увеличиваются более резко после 2–3 лет испытаний. В категориях С3 и С4 наблюдается значительное увеличение h в период до 4-х лет, после чего рост h замедляется. С повышением агрессивности атмосферы величины h , как и следовало ожидать, увеличиваются. Так, после 6-ти лет испытаний в категории атмосферы С2 наибольшее наблюдаемое значение h составило 2,2 мкм, в категории С3 интервал h от 1,67 до 5,59 мкм (только для Zn55Al к 5-ти годам $h = 1,17$ мкм). В категории С4 также к 6-ти годам испытаний h от 3,49 до 9,3 мкм, но к 10 годам интервал составил 7,74–12,98 мкм. Наибольшие h в категориях С5 и СХ спустя 2 года равны 9,2 и 13,3 мкм, соответственно.

4.3. Изменение скорости коррозионных поражений покрытий во времени

Изменение величин h во времени в разных категориях и типах атмосфер не позволяют прогнозировать увеличение h при более продолжительных испытаниях,

следовательно, сделать оценку срока службы покрытий. Для этой цели лучше использовать изменение скорости коррозии (σ , мкм/год) во времени, рассчитанной по Формуле 1:

$$\sigma = \frac{h}{\tau} \quad (1)$$

где τ – период испытаний, год.

Таблица 9. Виды испытанных покрытий сплавами и наибольшая продолжительность испытаний в различных категориях агрессивности атмосферы.

C2		C3		C4	
Вид	Год	Вид	Год	Вид	Год
Zn(1–3)Al(1–3)Mg	2	Zn1Al1Mg	2	Zn(1–3)Al(1–3)Mg	2
Zn1Al1Mg	2	Zn1,5Al1,5Mg	2	Zn1Al1Mg	2
Zn1,5Al1,5Mg	2	Zn2Al2Mg	2	Zn1,5Al 1,5Mg	2
Zn2Al2Mg	6	Zn2,67Al1,51Mg	2	Zn2Al2Mg	2
Zn3,7Al3Mg	6	Zn2,71Al1,51Mg	2	Zn3,7Al 3Mg	6
Zn55Al	5	Zn2,72Al1,49Mg	2	Zn15Al	10
		Zn2,9Al1,6Mg	2	Zn 55Al	5
		Zn3Al6Mg	2		
		Zn3,5Al3Mg	2		
		Zn3,7Al3Mg	6		
		Zn55Al	5		
C5		CX			
Вид	Год	Вид	Год		
Zn2Al2Mg	1	Zn2Al2Mg	1		
Zn3Al6Mg	2	Zn3Al6Mg	2		
Zn6Al3Mg	1	Zn6Al3Mg	1		
Zn 55Al	1				

Покрyтия цинком. В категории C2 σ увеличивается, начиная с 2-х лет, и к 6-ти годам испытаний для всех исследуемых покрытий σ равна от 0,61 до 1,16 мкм/год, Рисунок 2. В категории C3 σ для всех видов покрытий цинком в течении 6-ти лет практически не меняется, находясь в интервале от 0,86 до 2,03 мкм/год. В категории

C4 – σ существенно уменьшается, к 10 годам достигает интервала значений от 1,5 до 2,5 мкм/год. Для категорий C5 и CX можно отметить только уменьшение σ в процессе 2-х летних испытаний.

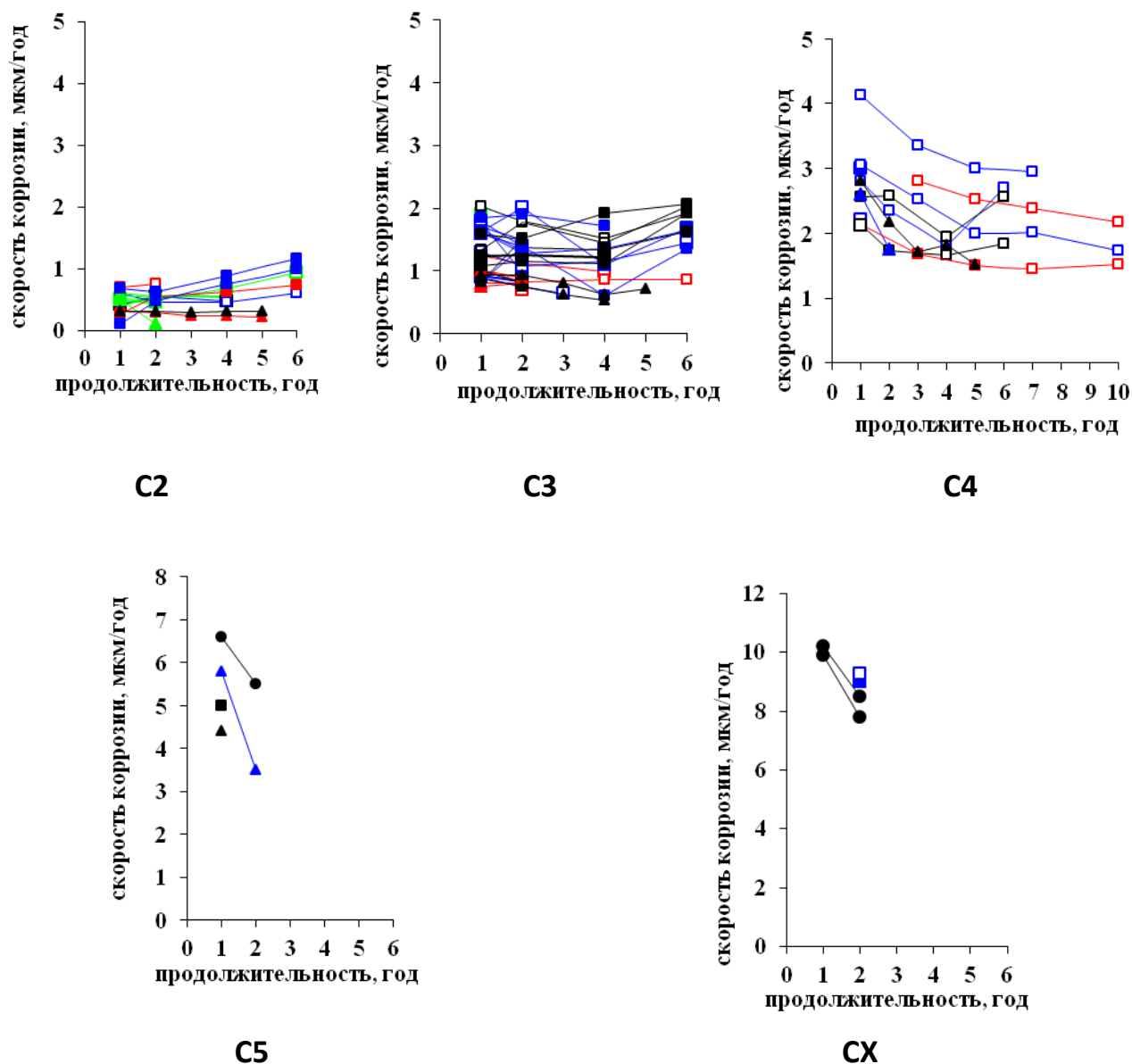


Рисунок 2. Изменение во времени скорости коррозии покрытий цинком для каждой категории в различных типах атмосфер: толстых (■ – Г/П, ■ – М, ■ – М–Г/П), средней толщины (□ – Г/П, □ – М, □ – М–Г/П) и тонких (▲ – С, ▲ – Г, ▲ – М). Коррозионные поражения в туннеле (●).

Покрyтия сплавами. На Рисунках 3–7 приведены изменения σ во времени для покрытий сплавами во всех категориях агрессивности атмосферы. Для наглядности в каждой категории покрытия сгруппированы по приблизительно одинаковым составам.

Если не учитывать результаты отдельных 2-х годовых коррозионных испытаний, то тенденция изменения σ следующая:

- в категории С2 (Рисунок 3) для всех покрытий σ – до 0,5 мкм/год, при этом для сплавов с небольшим содержанием Al (до 3,7%) и Mg (до 3%) наблюдается ее незначительное увеличение, а для Zn55Al – уменьшение;
- в категории С3 (Рисунок 4) скорости коррозии выше, при этом наблюдается ее уменьшение во времени, особенно для сплава Zn55Al, лишь для сплавов с 3,5–3,7% Al и 3% Mg наблюдается практическая неизменность σ до 4-х лет, а затем ее уменьшение;
- в категории С4 (Рисунок 5) изменение σ для сплавов с незначительным содержанием Al и Mg по результатам 2-х годовых испытаний оценить затруднительно. Для покрытия сплавом Zn3,7Al3Mg σ практически неизменная на протяжении 6 лет. Для покрытий Zn5Al и Zn55Al наблюдается существенное уменьшение σ во времени.
- в категориях С5 (Рисунок 6) и СХ (Рисунок 7) - уменьшение σ в течение 2-х лет испытаний.

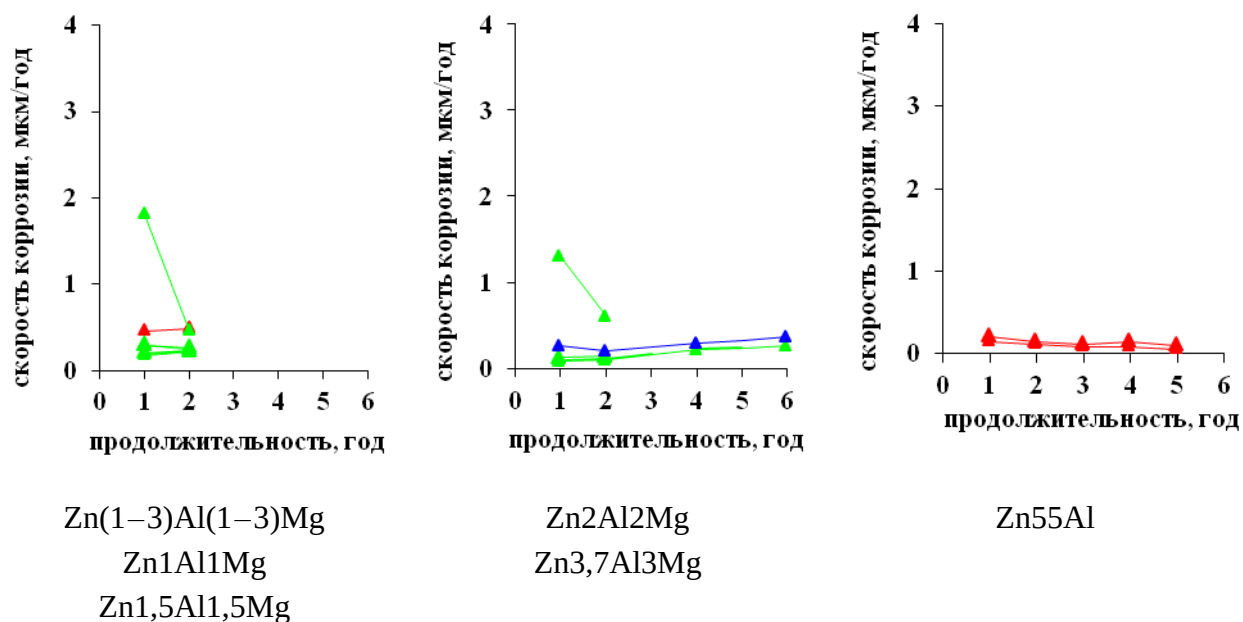


Рисунок 3. Категория С2. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в сельской (▲), городской (▲) и морской (▲) атмосфере.

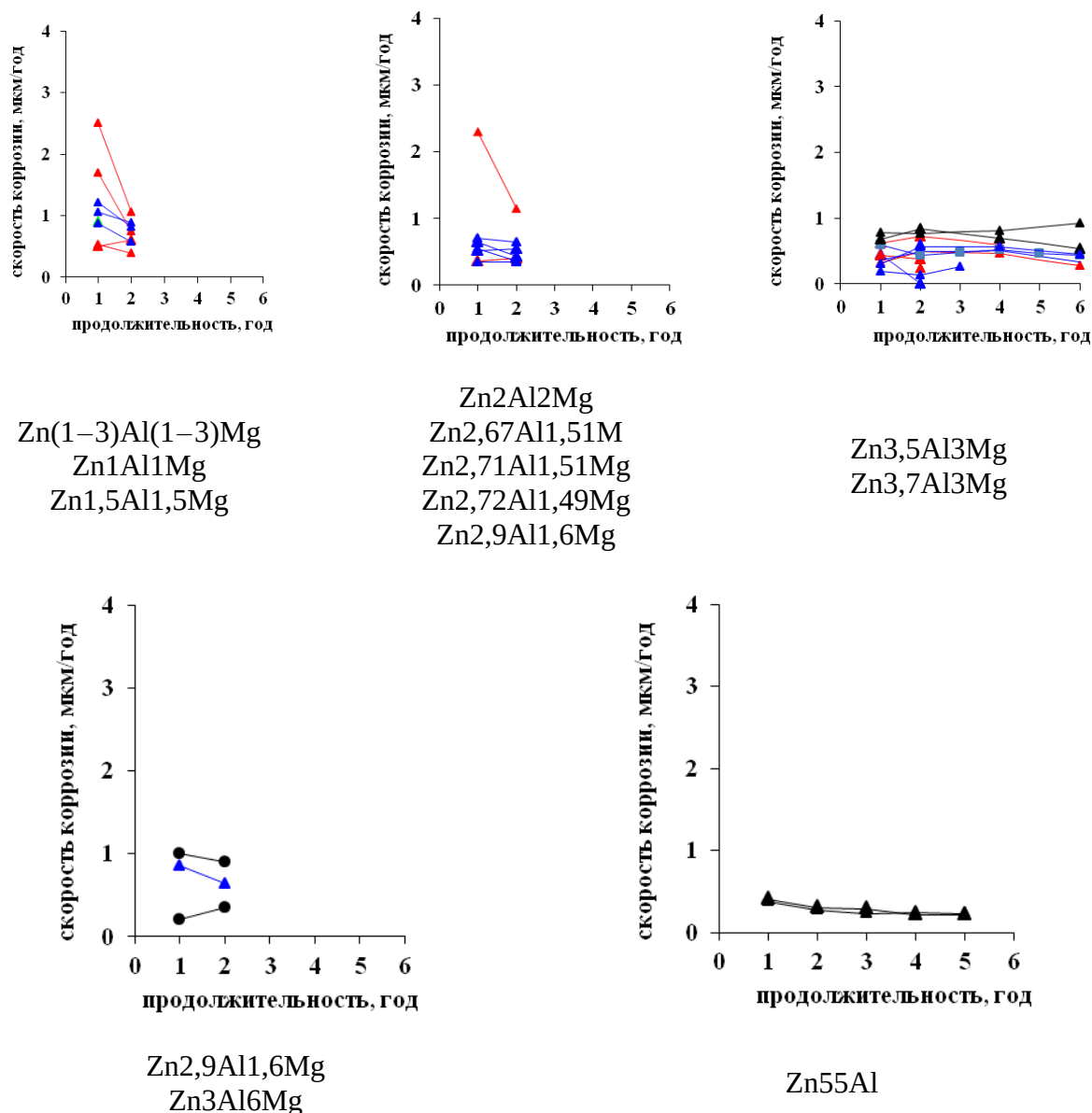
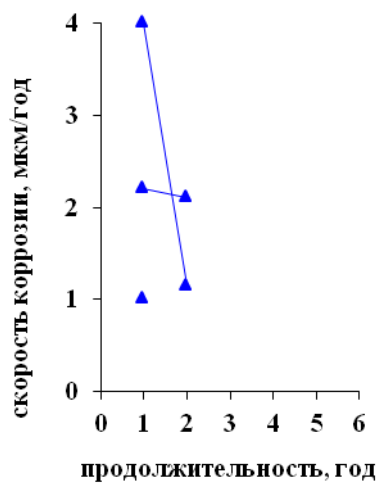


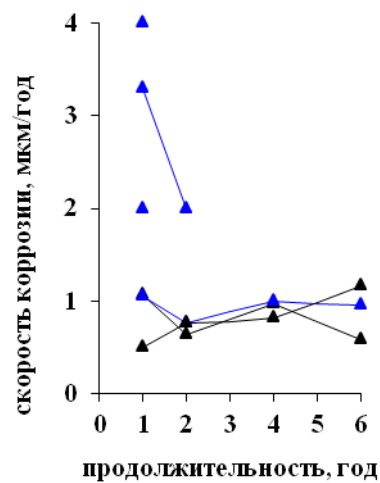
Рисунок 4. Категория С3. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в городской (▲), морской (▲), морской–городской/промышленной (▲) атмосфере и в туннеле (●).



Zn(1-3)Al(1-3)Mg

Zn1Al1Mg

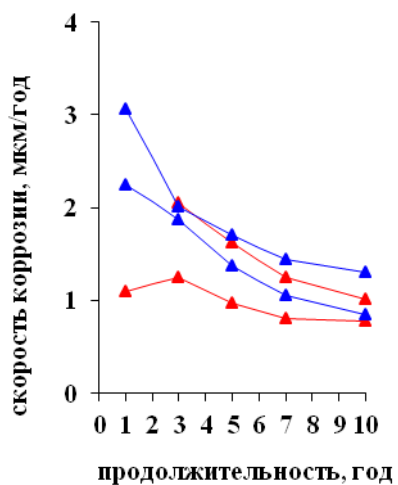
Zn1,5Al1,5Mg



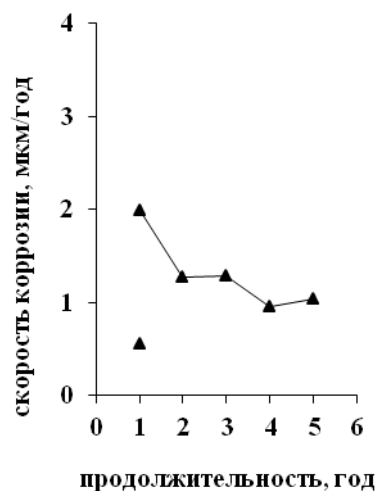
Zn2Al2Mg

Zn3,7Al3Mg

Zn6Al3Mg



Zn5Al



Zn55Al

Рисунок 5. Категория С4. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в городской (▲), морской (▲) и морской–городской (▲) атмосфере.

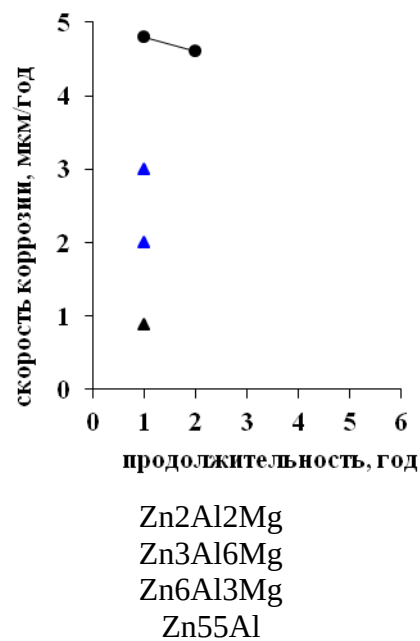


Рисунок 6. Категория С5. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в морской (▲) и морской–городской/промышленной (▲) атмосфере и в туннеле (●).

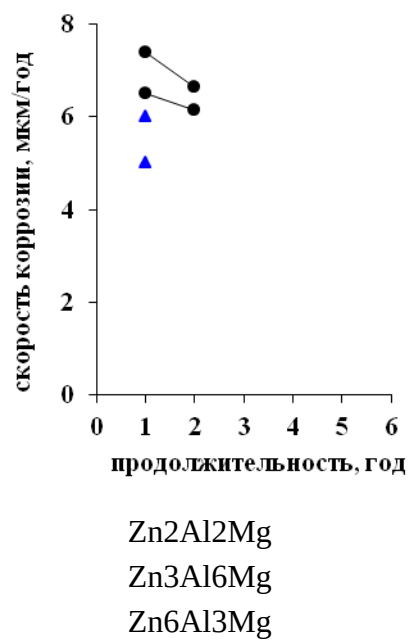


Рисунок 7. Категория СХ. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в морской (▲) и в туннеле (●).

5. Оценка относительной коррозионной стойкости покрытий

5.1. Сравнение коррозионной стойкости покрытий сплавами и цинком

Оценку коррозионной стойкости покрытий сплавами для каждого места испытаний большинство исследователей определяли по величине отношения коррозионного поражения покрытий цинком (h_{Zn}) к коррозионному поражению покрытия сплавом ($h_{\text{сплава}}$) для всех сроков испытаний по Формуле 2:

$$k = \frac{h_{Zn}}{h_{\text{сплавZn}}} \quad (2)$$

Величина $k = 1$ соответствует одинаковой коррозионной стойкости покрытий.

В каждой категории агрессивности отношение k в разные годы испытаний имеет значения в широком интервале величин, не достигая $k = 1$, Рисунок 8. Исключения – отдельные места испытаний при длительности 2 года. В целом, для категорий С2, С3 и С4 наблюдается уменьшение величины k в период испытаний до 4 лет, после чего наблюдается увеличение k , что соответствует большей коррозии покрытий цинком в сравнении с коррозией покрытий сплавами.

5.2. Сравнение коррозионной стойкости цинковых покрытий HDG 600 г/м² и HDG 275 г/м²

Авторы работ [28, 29] проводили одновременные 6-ти летние испытания HDG600 г/м² и HDG275 г/м² в 11 местах (Таблица 3). Во всех местах с категориями атмосферы С2, С3 и С4 практически весь период испытаний покрытие HDG275 г/м² имело более высокие коррозионные поражения в сравнении с HDG600 г/м². На Рисунке 9 дано отношение k , показывающее во сколько раз коррозия HDG275 г/м² больше коррозии HDG600 г/м². Отношение k определялось по Формуле 3:

$$k = \frac{h_{\text{HDG275}}}{h_{\text{HDG600}}} \quad (3)$$

Видно, что в категориях С2 и С3 после 2-х лет испытаний коррозия HDG275 г/м² ненамного больше коррозии HDG 600 г/м², $k \approx 1$. В категории С4 требуется более длительный период испытаний, особенно в М-П атмосфере, чтобы установилась одинаковая скорость коррозии покрытий разной толщины.

5.3. Влияние пассивации на коррозионную стойкость покрытий

В течение 5 лет в 5 местах с Г–М атмосферой категорий С2–С4 испытывались пассивированные и непассивированные покрытия GZn 54 г/м² и Zn55Al [18]. Показано, что пассивация GZn лишь незначительно увеличивает коррозионную стойкость покрытия, в среднем за все годы в 1,00–1,18 раз при наибольшем значении

1,37 за первый год в атмосфере категории С2. Пассивация Zn55Al в среднем увеличила коррозионную стойкость сплава в 1,17–1,27 раз, при наибольшем значении 1,58 в атмосфере категорий С2 и С3 в 5 лет и 4 года, соответственно. Однако в атмосфере категории С4 коррозионная стойкость практически не изменилась: 0,9–1,03 раз при средней величине 0,96. А в одном месте с категорией атмосферы С2 наблюдалось уменьшение коррозионной стойкости пассивированного Zn55Al в среднем в 2,54 раза при наибольшем значении 3,94 в 5 лет.

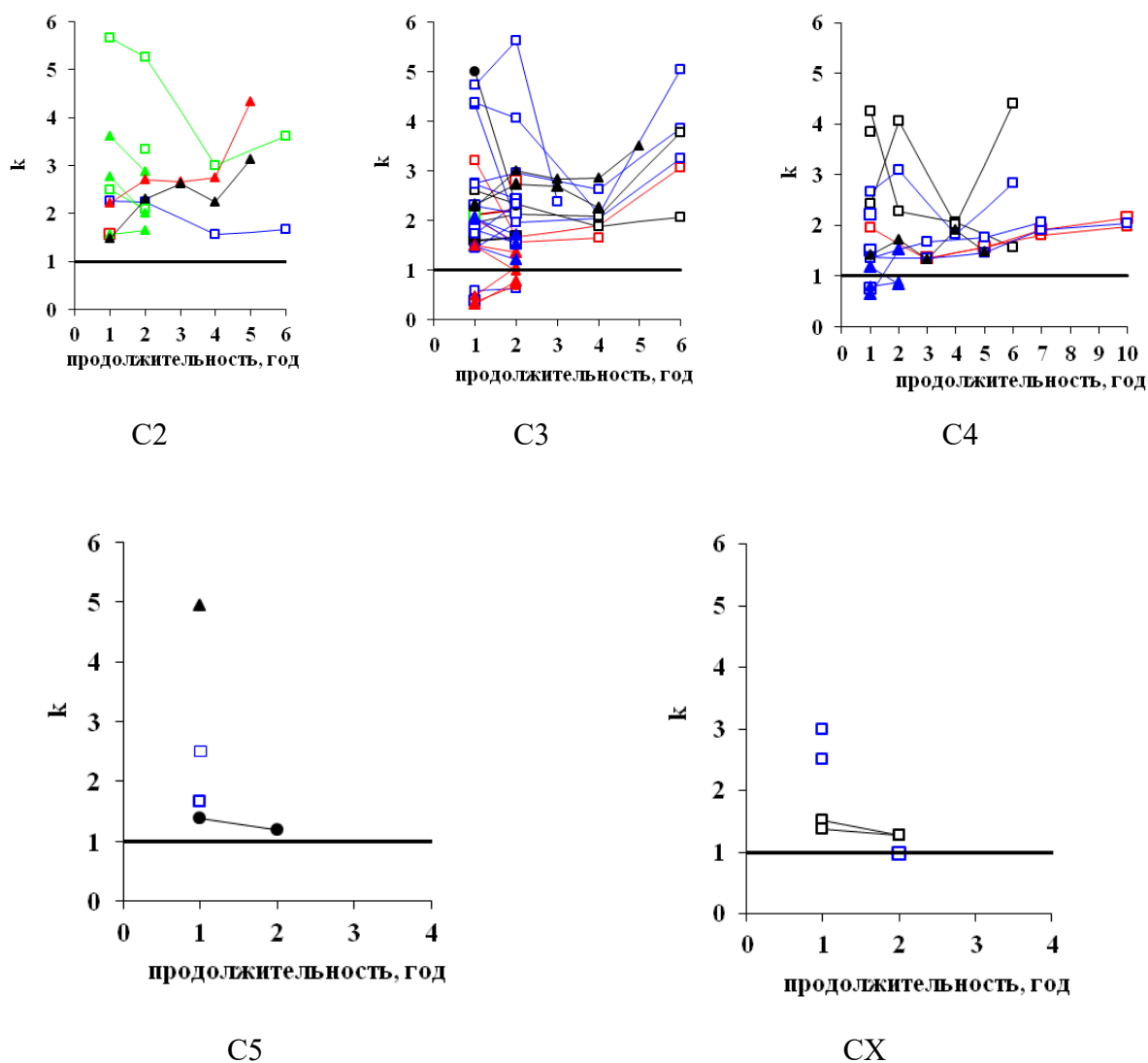


Рисунок 8. Изменение величины k (уравнение 1) во времени для покрытий сплавами средней толщины ($\square\square\square$) и тонких ($\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$) в сельской ($\square\blacktriangle$), городской ($\square\blacktriangle$), морской ($\square\blacktriangle$) и морской-городской ($\square\blacktriangle$) атмосфере.

6. Защитные свойства покрытий по данным визуальных осмотров

Натурные испытания воздействия атмосферы являются наиболее надежным методом оценки долгосрочных поражений в реальных условиях службы. Авторы дают оценку коррозионной стойкости исследуемых покрытий после испытаний в полевых условиях на протяжении, не более 2–6 лет. Количественные данные испытаний, обобщенные по разработанной нами методике, представлены в вышеприведенных таблицах и рисунках.

Покрытия сплавами применяют вместо покрытий цинком, чтобы получить экономический эффект заменой толстых слоев цинка, при этом они должны более продолжительное время выдерживать воздействие среды в условиях эксплуатации изделий. Кроме того, покрытия должны иметь эстетичный вид, чтобы исключить дополнительную обработку поверхности цинковых покрытий, то есть, декоративные свойства покрытий должны сохраняться долгие годы. В Великобритании за срок службы покрытий цинком был принят период до появления точек ржавчины на 5% поверхности образца [30]. В СССР срок службы покрытий цинком оценивался по изменению их защитных (появление точек ржавчины) и декоративных (белая ржавчина покрытия) свойств [31].

Рассчитанная средняя глубина поражения покрытий не может характеризовать появление ржавчины на поверхности образцов, учитывая, что ржавчина, прежде всего, появляется в порах/дефектах покрытий. При количественном анализе не все авторы описывают/фиксируют состояние поверхности покрытий. За непродолжительный срок экспозиции образцов красная ржавчина может не появиться или быть незамеченной под белой ржавчиной.

Ниже представлены выводы ряда авторов о качественном коррозионном поведении ряда покрытий. В работе [18] показано, что чем ниже агрессивность атмосферы, тем лучше внешний вид покрытия Zn55Al (Galvalume). Мардер [32, 33] свидетельствует, что покрытие Zn55Al (Galvalume) в течение 13 лет защищает стальной лист от образования ржавчины в местах царапин и порезов и дает предсказания срока службы покрытия (время до появления коррозии на 5% стальной поверхности) в зависимости от его толщины в различных типах атмосфер. Например, в сельской атмосфере срок службы Galvalume толщиной 25 мкм, 50 мкм и 75 мкм должен быть 20, 35 и 47 лет, соответственно, а в морской тропической атмосфере при тех же толщинах – 17, 28 и 39 лет.

Паноссиан и др. [34] провели испытания образцов с покрытиями Zn (5 мкм), Zn (20–60 мкм), Zn5Al (25 мкм), Zn55Al (20 мкм), Zn15Al (150 мкм), имеющих разрезы покрытий на стороне, обращенной вверх. Коррозионное состояние разрезов в атмосферах с низким, средним и высоким содержанием хлоридов фиксировали после 12, 24 и 42 месяцев. Полученные результаты показали:

- покрытия цинком обеспечивают достаточно эффективную защиту стали в атмосферах с любым содержанием хлоридов;
- покрытия Zn15Al, Zn55Al обеспечивает защиту в атмосфере с очень высоким содержанием хлоридов;
- в атмосфере с низким содержанием хлоридов покрытия Zn55Al не обеспечивают защиту стали в разрезе;
- в атмосфере со средним содержанием хлоридов в первые недели/месяцы покрытия Zn5Al и Zn15Al не обеспечивают протекторную защиту стальной основы, поскольку на дне разреза наблюдается появление ржавчины. Однако в последующем образование ржавчины прекращается и покрытие начинает гальванически защищать сталь, появляется белая ржавчина;
- покрытие Zn55Al защищает сталь в разрезе только в атмосфере с очень высоким содержанием хлоридов.

В работе [9] показано, что в местах испытаний (Таблица 3) покрытия Zn6Al3Mg 50 мкм и Zn2Al2Mg 25 мкм в прибрежных районах обеспечивают защиту стали в течение 3-х лет только с низкой коррозионной активностью. В местах, не подверженных воздействию осадков (под навесом), наблюдается увеличенная коррозия.

Тьерри и др. [29] свидетельствуют, что в местах испытаний (Таблица 3) на образцах стали с покрытиями Zn (Z) и Zn3,7Al3Mg за 6 лет красная ржавчины не появилась.

Катаяма и Курода [35] показали, что после 33 лет испытаний в Choshi (Япония) Zn (50 мкм) покрытие потеряло свою защиту и стальная подложка сильно проржавела приблизительно на 100% поверхности. Красная ржавчина слегка заметна на краю образцов с покрытием Zn 100.

7. Анализ проведения исследований и обобщенных результатов натурных испытаний

7.1. Анализ проведения исследований

Результаты проведенных исследований представляют несомненный интерес, но все испытания имели методические недостатки. Прежде всего, это отсутствие одновременных испытаний цинковых образцов, по которым можно определить категорию коррозионной агрессивности атмосферы относительно цинка. Оценка категорий по метео- и аэропараметрам является приблизительной.

Отдельные исследователи не описывают внешний вид покрытий, по которому можно судить о времени появления красной ржавчины (продуктов коррозии стали) и наличии ее на 5% поверхности образцов. Желательно проведение испытаний образцов с разрезами покрытий до подложки, что позволяет определить протекторные свойства покрытий за период испытаний.

Вызывают сомнения некоторые количественные данные, полученные в [18, 22, 23, 29] в местах испытаний, где коррозионные поражения за период экспозиции сопоставимы с толщиной самих покрытий. Возможны следующие причины такого несоответствия:

- несоблюдение методики травления образцов после испытаний;
- на образцах была ржавчина, которая при травлении увеличила потерю массы образца, а, следовательно, внесла дополнительный вклад в глубину коррозионного поражения покрытия.

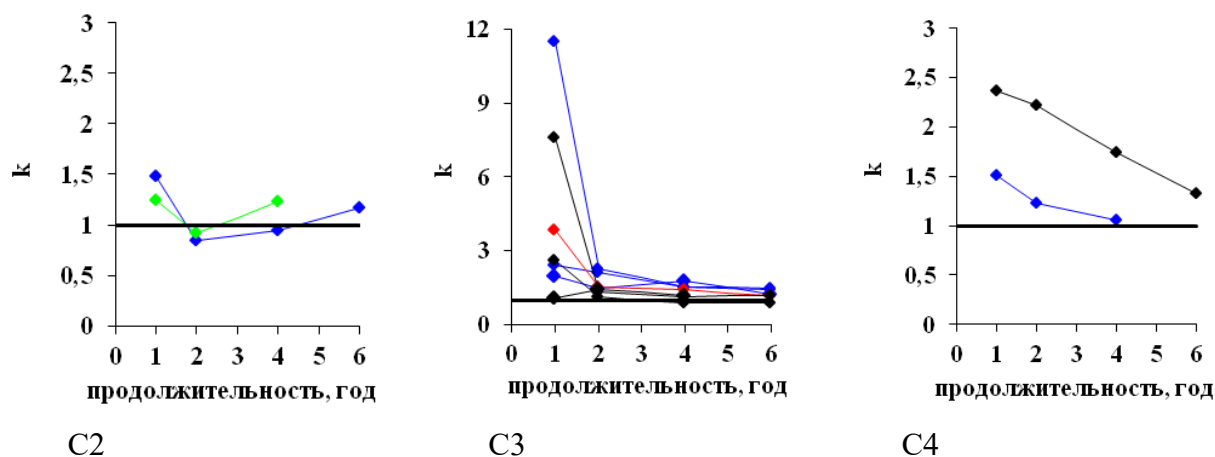


Рисунок 9. Изменение величины k во времени для HDG 275 г/м² в сравнении с HDG 600 г/м² в сельской (♦), городской (♦), морской (♦) и морской–городской (♦) атмосфере.

Некоторые авторы срок службы покрытий, особенно при непродолжительных испытаниях, когда ржавчина не появилась, оценивали, видимо, по потере массы покрытий. Другие авторы оценивали срок жизни покрытий, прежде всего, по появлению ржавчины на поверхности или по отсутствию ее в разрезах. Такие разные подходы привели к противоречию сделанных ими выводов при испытаниях одинаковых покрытий. Яркий пример этому для покрытия Zn55%Al (50 мкм толщиной). При незначительном поражении в сельской местности его срок службы должен составлять 35 лет, но уже через 42 месяца испытаний продукты коррозии стали появились в разрезе и в отдельных точках на поверхности покрытия.

В связи с этим, мы считаем правильным выводы, сделанные рядом авторов, например, [18, 26, 34]:

- покрытия с большим содержанием алюминия имеют тенденцию к пассивации в атмосферах с невысоким загрязнением хлоридом. В пассивном состоянии такие покрытия ведут себя как барьерные ингибирующие коррозию покрытия из электрохимически положительных металлов и не могут обеспечить протекторную

защиту стальной подложки. Только в атмосфере с очень высоким загрязнением хлоридом ($>100 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) эти покрытия могут обеспечить электрохимическую защиту стальной подложки, поскольку пассивный характер слоя теряется из-за присутствия хлорид-ионов.

- неравномерное коррозионное поражение покрытий может в определенных ситуациях привести к тому, что коррозия стали начнется раньше, чем покрытие полностью растворится. Например, такое поведение характерно для покрытий с большим содержанием алюминия. Хотя эти покрытия обладают некоторыми преимуществами по сравнению с цинком, они не способны обеспечить электрохимическую защиту стальной подложки во всех типах естественной атмосферы. Появление точечной коррозии на стали с покрытием уже после относительно коротких воздействий может иметь важные последствия для оценки срока службы в атмосферных средах. Использование данных средней коррозионной активности, оцененных измерениями потери массы, следует использовать с осторожностью для оценки срока службы покрытия, поскольку локальная коррозионная атака может проникнуть в покрытие до поверхности стали несмотря на то, что потеря массы может указывать на то, что значительная часть покрытия все еще остается.
- из-за специфического механизма коррозии покрытий ZnAlMg невозможно сделать корректную оценку времени до появления красной ржавчины на основе потери массы после испытаний в течение 1–2 лет.

Эти выводы являются важными для покрытий, предназначенных защищать изделия, сооружения, декоративный вид которых имеет принципиальное значение и не допустимо появление ржавчины на их поверхности.

7.2. Анализ обобщенных результатов натурных испытаний

Для конструкций и сооружений, несущая способность которых должна сохраняться продолжительное время, появление ржавчины на поверхности имеет второстепенное значение. Срок службы таких конструкций в первом приближении можно оценивать временем полного растворения покрытия и временем равномерной коррозии стали до определенной их толщины. Для оценки срока службы покрытий важными факторами являются глубина коррозионного поражения. Разрозненные выводы авторов, по результатам испытаний покрытий с различным содержанием алюминия и магния, не дают в целом общего представления об их долгосрочной коррозионной стойкости.

Исследователями [34] было замечено, что покрытия в атмосферах одной и той же категории коррозионной агрессивности по [17] могут вести себя по-разному, и, кроме того, поведение покрытия может быть одинаковым в атмосферах разных категорий коррозионной агрессивности. Тем не менее, если предположить, что оценка коррозионных поражений была сделана правильно, то классификация агрессивности атмосферы по покрытиям цинком в первом приближении соответствует

классификации по цинку [17], следовательно, результаты систематизации обобщенной информации для всех покрытий цинком и сплавами может представлять интерес (п. 5 и п. 6).

В Таблице 7 даны интервалы коррозионных поражений покрытий цинком и его сплавами за первый год (h_1 , мкм) в каждой категории коррозионной агрессивности всех типов атмосфер. По этим данным можно оценить в первом приближении коррозионные поражения за первый год в каждой категории относительно цинка.

Для каждой категории агрессивности различных типов атмосферы можно оценить интервалы скорости коррозионного поражения всех покрытий цинком (Рисунок 2) и покрытий сплавами (Рисунки 3–8) за период испытаний и их средние значения. В первом приближении, учитывая незначительное изменение скоростей коррозии в течение 3–6 лет испытаний, их значения можно принять за установившуюся скорость поражения ($\sigma_{ус}$, мкг/год) для покрытий в категориях агрессивности атмосферы C2, C3 и C4 (Таблица 10 и 11).

Таблица 10. Интервалы установившейся скорости коррозии покрытий цинком.

Категория	$\sigma_{ус}$, мкм/год
C2	0,61–1,16
C3	0,86–2,03
C4	1,5–2,5

Таблица 11. Интервалы скорости коррозионного поражения (σ) отдельных групп покрытий сплавами к определенным срокам экспозиции.*

Покрытие	C2		C3		C4	
	К сроку, год	Интервал, мкм/год	К сроку, год	Интервал, мкм/год	К сроку, год	Интервал, мкм
Zn(1–3)Al(1–3)Mg	2	0,22 – 0,48	2	1,05–0,39	2	1,15–2,10
Zn1Al1Mg		Ср.0,31		Ср.0,72		Ср.1,63
Zn1,5Al1,5Mg						
Zn2Al2Mg	6	0,26–0,37	2	1,15–1,28	6	1,16–0,58
Zn3,7Al3Mg		Ср.0,31		Ср.1,21		Ср.0,90
Zn2,67Al1,51Mg	–	–	2	0,34–0,54	–	–
Zn2,71Al1,51Mg				Ср.0,41		
Zn2,72Al1,49Mg						
Zn2,9Al1,6Mg						

Zn _{3,5} Al ₃ Mg	–	–	6	0,28–0,93	–	–
Zn _{3,7} Al ₃ Mg				Ср. 0,49		
Zn _{2,9} Al _{1,6} Mg	–	–	2	0,35–0,36	–	–
Zn ₃ Al ₆ Mg				0,36		
Zn _{3,7} Al ₃ Mg	–	–	–	–	–	–
Zn ₆ Al ₃ Mg						
Zn ₅ Al	–	–	–	–	10	0,70–1,30
						Ср.0,98
Zn ₅₅ Al	5	0,05	5	0,21–0,23	5	1,03
				Ср.0,22		

* - для 2-х лет оценка σ , мкм/год весьма приблизительная.

Выводы

1. Обобщены и систематизированы результаты коррозионных испытаний покрытий цинком и его сплавами в различных районах мира для категорий коррозионной агрессивности атмосферы, в первом приближении соответствующих классификации для цинка [17].
2. Представлены изменения коррозии покрытий цинком и сплавами и скорости их коррозии во времени для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы.
3. Дано сравнение коррозионной стойкости покрытий сплавами и цинком в различных типах атмосфер и изменение отношения потерь массы этих покрытий со временем для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы.
4. Дан анализ типичных недостатков методик проведения испытаний.
5. Для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы даны оценки интервалов установившейся скорости коррозии для покрытий цинком и отдельных групп покрытий сплавами, с использованием которых можно в первом приближении оценить срок службы покрытий цинком и сплавами в каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы.

Отметим, что результаты анализа надо расценивать как предварительные из-за возможной неточности разработанной методики оценки категорий коррозионной агрессивности, малочисленности опубликованных экспериментальных данных для каждого типа покрытия и непродолжительности испытаний.

Список литературы

1. D.P. Schmidt, B.A. Shaw, E. Sikora and W.W. Shaw, Corrosion Protection Assessment of Barrier Properties of Several Zinc-Containing Coating Systems on Steel in Artificial Seawater, *Corrosion*, 2006, **62**, 323–339. doi: [10.5006/1.3280665](https://doi.org/10.5006/1.3280665)

-
2. H.N. McMurray, G. Parry and B.D. Jeffs, Corrosion resistance of Zn–Al alloy coated steels investigated using electrochemical impedance spectroscopy, *Ironmaking Steelmaking*, 1998, **25**, no. 3, 210–215.
 3. S. Fujita and D. Mizuno, Corrosion and corrosion test methods of zinc coated steel sheets on automobiles, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no. 1, 211–219. doi: [10.1016/j.corsci.2006.05.034](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.034)
 4. T. Prosek, N. Larche, M. Vlot, F. Goodwin and D. Thierry, Corrosion performance of Zn–Al–Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications, *Mater. Corros.*, 2010, **61**, no. 5, 412–420. doi: 10.1002/maco.200905425
 5. S. Kuroda, J. Kawakita and M. Takemoto, An 18-Year Exposure Test of Thermal-Sprayed Zn, Al, and Zn–Al Coatings in Marine Environment, *Corrosion*, 2006, **62**, no. 7, 635–647. doi: [10.5006/1.3280677](https://doi.org/10.5006/1.3280677)
 6. ГОСТ 9.307-89, ЕЗСКС, Покрытия горячие цинковые. Общие требования и методы контроля.
 7. D.E.Ch. Mora and D.V.A.C. Ballester, *Analysis of metallic coatings based in zinc–aluminum–magnesium alloys, in terms of performance and long-term corrosion. Case study: electrical cable trays selection in project design*, Diss. Universitat Politècnica de València, 2021.
 8. X.G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York 1996, 241 p.
 9. A. Tomandi and E. Labrenz, The corrosion behavior of ZnAlMg alloys in maritime Environments, *Mater. Corros.*, 2016, **67**, no. 12, 1286–1293. doi: [10.1002/maco.201609076](https://doi.org/10.1002/maco.201609076)
 10. S. Schuerz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori and A.C. Kneissl, Corrosion behavior of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium chloride–containing environment, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2355–2363. doi: [10.1016/j.corsci.2009.06.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.019)
 11. D. Knotkova, K. Kreislova and S.W. Dean, ISOCORRAG International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results, ASTM Series 71, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
 12. J. Tidblad, V. Kucera and A.A. Mikhailov, *Statistical analysis of 8 year materials exposure and acceptable deterioration and pollution levels. UN/ECE ICP on Effects on Materials*. Swedish Corrosion Institute, Stockholm, Sweden, Report no. 30, 1998, 49.
 13. J. Tidblad, V. Kucera, A.A. Mikhailov, J. Henriksen, K. Kreislova, T. Yates, B. Stockle and J.M. Schreiner, UN/ECE ICP Materials: dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2001, **130**, 1457–1462. doi: [10.1023/A:1013965030909](https://doi.org/10.1023/A:1013965030909)

-
14. M. Morcillo, Atmospheric corrosion in Ibero–America, The MICAT project, *Atmospheric corrosion*, ASTM STP 1239, W.W. Kirk and Herbert H. Lawson, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 257–275. doi: [10.1520/STP14924S](https://doi.org/10.1520/STP14924S)
 15. Yu.M. Panchenko, T.B. Pustovskih and P.V. Strekalov, Marine Corrosion Tests of Electroplates for Ship Instruments: II. Protective and Decorative Properties and the Lifetime of Zinc, Cadmium, and Cadmium–Tin Coatings, *Prot. Met.*, 1997, **33**, no. 2, 166–179.
 16. Yu.M. Panchenko, P.V. Strekalov and T.B. Pustovskikh, Marine Corrosion Tests of Electroplates for Ship Instruments: III. Corrosion and Mass of Corrosion Products Retained on the Surface of Zinc and Cadmium Electroplates, *Prot. Met.*, 1997, **33**, no. 3, 270–275.
 17. ISO 9223:2012(E): *Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation*, International Standards Organization, Geneva, 2012.
 18. E. Palma, J.M. Puente and M. Morcillo, The atmospheric corrosion mechanism of 55% Al–Zn coating on steel, *Corros. Sci.*, 1998, **40**, no. 1, 61–68. doi: [10.1016/s0010-938x\(97\)00112-1](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(97)00112-1)
 19. A.R. Marder, The metallurgy of zinc–coated steel, *Prog. Mater. Sci.*, 2000, **45**, no. 3, 191–271. doi: [10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
 20. O. de Rincón, A. Rincón, M. Sánchez, N. Romero, O. Salas, R. Delgado and Z. Panosian, Evaluating Zn, Al and Al–Zn coatings on carbon steel in a special atmosphere, *Constr. Build. Mater.*, 2009, **23**, no. 3, 1465–1471. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2008.07.002](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.002)
 21. P. Schouller-Guinnet, C. Alltly and P. Volovich, ZnAlMg: an innovative metallic coating that offers protection in the harshest environments. Genova (Italy), 2011, **11**.
 22. N. Lebozec, D. Thierry, A. Peltola, L. Luxem, G. Luckeneder, G. Marchiaro and M. Rohwerder, Corrosion performance of Zn–Mg–Al coated steel in accelerated corrosion tests in the automotive industry, *Mater. Corros.*, 2012, **11**, no. 3, 1238–1268. doi: [10.1002/maco.201206959](https://doi.org/10.1002/maco.201206959)
 23. D. Thierry, L. Luxem, G. Luckeneder, G. Marchiaro, A. Peltola, N. Le Bozec and M. Rohwerder, Autocoat – European Commission, Advanced zinc–based hot dip coatings for the automotive application, *Eur. Comm., [Rep.] EUR*, Luxembourg, 2013, 133.
 24. Nordic Galvanizers, n.d. *Corrosion performance – Real performance evaluations in infrastructure applications*. Stockholm.
 25. S. Kimab, *Alternative materials for Cable Tray systems*, Kista, Sweden, 2014.

-
26. M. Salgueiro Azevedo, C. Allély, K Ogle and P. Volovitch, Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate, *Corros. Sci.*, 2015, **90**, 472–481. doi: [10.1016/j.corsci.2014.05.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.05.014)
 27. N. LeBozec, D. Thierry, D. Persson, C.K. Riener and G. Luckeneder, Influence of microstructure of zinc–aluminum–magnesium alloy coated steel on the corrosion behavior in outdoor marine atmosphere, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, **374**, 897–909. doi: [10.1016/j.surfcoat.2019.06.052](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.052)
 28. D. Thierry, D. Persson, G. Luckeneder and K.H. Stellnberger, Atmospheric corrosion of ZnAlMg coated steel during long-term atmospheric weathering at different worldwide exposure sites, *Corros. Sci.*, 2019, **148**, 338–354. doi: [10.1016/j.corsci.2018.12.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.033)
 29. D. Thierry, N. LeBozec, A. Le Gac and D. Persson, Long-term atmospheric corrosion rates of hot dip galvanized steel and zinc–aluminum–magnesium coated steel. *Mater. Corros.*, 2019, **70**, 2200–2227. doi: [10.1002/maco.201911010](https://doi.org/10.1002/maco.201911010)
 30. Reports of subcommittee XVI, Committee A-5 (a) Proc. ASTM, 1944, 95–107; Proc. ASTM, 1952, 118–122; Proc. ASTM, 1962, 176.
 31. ГОСТ 5-9246-75. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические для деталей судового приборостроения. Требования к выбору видов и толщин. Требования к покpытиям.
 32. A.R. Marder, The metallurgy of zinc–coated steel, *Prog. Mater. Sci.*, 2000, **45**, 191–271. doi: [10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
 33. A.R. Marder, Effects of surface treatments on materials performance. Materials selection and design. ASM Handbook, 1997, **20**, 470. doi: [10.31399/asm.hb.v20.a0002466](https://doi.org/10.31399/asm.hb.v20.a0002466)
 34. Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J.J. Pen, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O.T. Rincon and G. Pridybailo, J. Simancas, Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminum and zinc/aluminum alloy coatings in the atmosphere, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **190**, 244–248. doi: [10.1016/j.surfcoat.2004.04.023](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.023)
 35. H. Katayama and S. Kuroda, Long-term atmospheric corrosion properties of thermally sprayed Zn, Al and Zn–Al coatings exposed in a coastal area, *Corros. Sci.*, 2013, **76**, 35–41. doi: [10.1016/j.corsci.2013.05.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.021)

Corrosion resistance of zinc–aluminum and zinc–aluminum–magnesium coatings in various regions of the world

Yu. M. Panchenko,* A.I. Marshakov, L.A. Nikolaeva and T.A. Nenasheva

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

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

Abstract

A review of literature data obtained as a result of long-term testing of zinc, zinc–aluminum and zinc–aluminum–magnesium coatings on carbon steel in a number of countries (Spain, Portugal, France, Germany, former Czechoslovakia, Austria, Sweden, the Netherlands, USA, China, Japan, Mexico, Brazil, Thailand, Singapore, United Arab Emirates). Corrosion data for coatings are grouped by test depending on the corrosivity category of the atmosphere (according to standard ISO 9223) and its type (rural, urban/industrial, marine, marine/urban). It is shown that corrosion resistance of alloy coatings is higher than that of zinc coatings. In an atmosphere of low corrosiveness, passivation of the coating surface has an additional positive effect. Possible intervals of the steady–state corrosion rate of coatings for each category depending on the type of atmosphere are presented, which make it possible to estimate the service life of coatings as a first approximation. A critical assessment of the technique of conducting field tests of zinc–based coatings is given.

Keywords: *atmospheric corrosion, hot dip galvanized steel, zinc–aluminum coatings, zinc–aluminum–magnesium coatings, atmosphere corrosivity categories, service life.*

УДК 620.197.3

Коррозия меди в растворах уксусной кислоты*

Я.Г. Авдеев,^{1*} К.Л. Анфилов² и Ю.И. Кузнецов¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071,

²Калужский филиал федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования “Московский государственный технический
университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)”,
ул. Баженова. 2, Калуга, 248000

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Коррозия меди в свободно аэрируемых воздухом растворах уксусной кислоты исследована в зависимости от ее концентрации и длительности контакта металла с агрессивной средой. Показано отсутствие принципиального различия в агрессивности этой среды в отношении меди при переходе от статических к динамическим условиям эксперимента. Агрессивность исследуемых сред в отношении металлической меди повышает накопление в них продукта коррозии – ацетата Cu(II) . Наиболее сильно это влияние проявляется при контакте металлической меди с динамической коррозионной средой. В качестве ингибиторов коррозии меди в растворах уксусной кислоты исследована смесь четвертичных аммониевых солей – катамин АБ и производное триазола – ИФХАН-92. Наиболее высокое защитное действие обеспечивает добавка ИФХАН-92. Эффективность этого ингибитора существенно не зависит от длительности контакта металла с агрессивной средой, содержания в ней H_3CCOOH , гидродинамических характеристик раствора. Ингибитор ИФХАН-92 сохраняет защитное действие в отношении металлической меди даже в случае накопления в коррозионной среде продукта коррозии – ацетата Cu(II) . Важно, что этот эффект сохраняется при переходе от статических к динамическим средам. Рассмотрено влияние конвективного фактора на коррозию меди в растворе уксусной кислоты, содержащей ацетата Cu(II) , как в отсутствии, так и присутствии ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: коррозия, кислотная коррозия, медь, уксусная кислота, ингибиторы коррозии, четвертичные аммониевые соли, триазол.

* Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг): “Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.; После доработки 21.01.2023 г.; Принята к публикации 25.01.2023 г.

Введение

Растворы уксусной кислоты являются технологической жидкостью для удаления с поверхности металлов загрязнений минеральной природы и продуктов коррозии [1]. Преимуществом уксусной кислоты, по сравнению с растворами HCl и H_2SO_4 , так же используемыми при осуществлении этой операции, является ее низкая коррозионная агрессивность в отношении важнейших конструкционных материалов – сталей, что позволяет использовать их при промышленной эксплуатации, в отличие от неорганических кислот, без дополнительной ингибиторной защиты [2]. Часто контактирующее с растворами кислот технологическое оборудование частично или полностью изготавливается из меди или сплавов на ее основе. Коррозионная стойкость меди в растворах HCl и H_2SO_4 , а также возможность ее ингибиторной защиты в этих средах широко обсуждается [3–16]. Напротив, вопрос устойчивости меди в растворах H_3CCOOH и возможные пути ее противокоррозионной защиты в доступной нам литературе оставлены без внимания. Выполненные нами ранее исследования по коррозионной устойчивости низкоуглеродистой стали в растворах H_3CCOOH показали возможность ее эффективной защиты в этой среде композициями на основе производного триазола – ингибитора ИФХАН-92 [17]. Полученный результат позволяет надеяться, что применение этого ингибитора также позволит обеспечить эффективную защиту меди в растворах H_3CCOOH .

Необходимо оговориться, что непосредственная реакция металлической меди с уксусной кислотой невозможна. На это указывает анализ диаграммы Пурбе для системы $\text{Cu-H}_2\text{O-CH}_3\text{COO}^-$ (Рисунок 1) [18, 19]. Нижний предел устойчивости воды лежит в области потенциалов ниже границы устойчивости металлической меди. При таком расположении границы устойчивости меди отсутствует область, где одновременно термодинамически неустойчиво ее металлическое состояние, но устойчив газобразный водород. Отсутствие такой области на диаграмме указывает на термодинамическую невозможность реакции металлической меди с водной средой с выделением газобразного водорода. Напротив, при потенциалах, выше граница устойчивости металлической меди, но ниже верхнего предела устойчивости воды, термодинамически неустойчивы металл и молекулярный кислород. Как результат, для металлической меди, находящейся в водной среде, содержащей растворенный молекулярный кислород, возможно их взаимодействие. В кислых средах для системы $\text{Cu-H}_2\text{O-CH}_3\text{COO}^-$ такое взаимодействие будет приводить к образованию ацетата Cu(II) или ацетатных комплексов катиона Cu(II) . Таким образом, коррозия меди будет протекать лишь при наличии в коррозионной среде растворенного атмосферного кислорода, который будет выступать в роли ее окислителя:

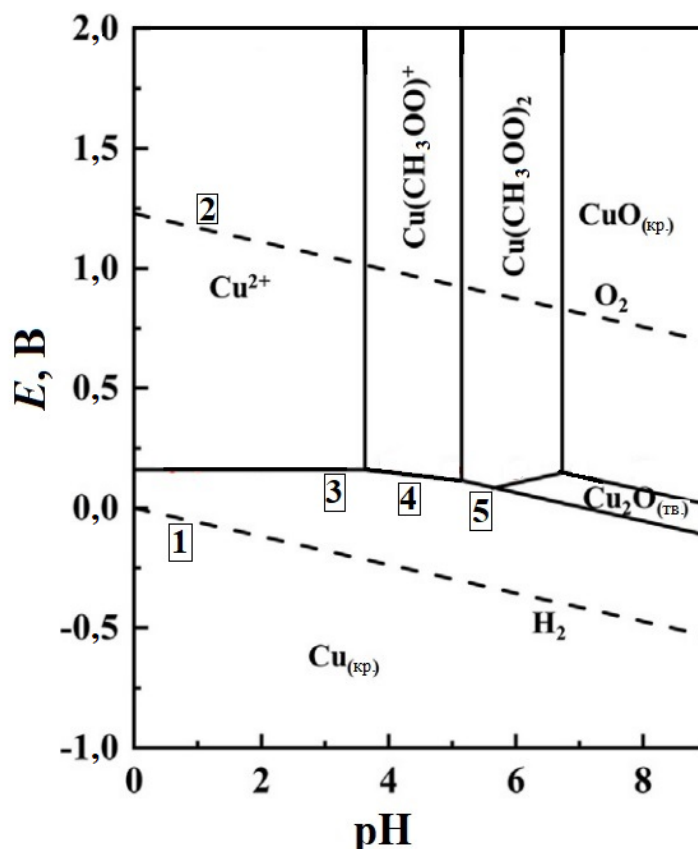
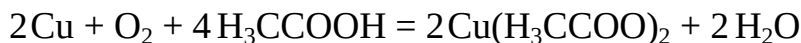


Рисунок 1. Фрагмент E – pH диаграммы системы Cu – H_2O – $0,1 \text{ M CH}_3\text{COO}^-$ при 25°C и $101,3 \text{ кПа}$ общего давления [18, 19]. Твердыми фазами считаются только Cu , Cu_2O и CuO . Поля устойчивости приводятся для случая, когда общая концентрация растворенных соединений меди составляет 10^{-6} моль/л. 1 – нижний предел устойчивости воды; 2 – верхний предел устойчивости воды; 3, 4, 5 – граница устойчивости металлической меди, находящейся в равновесии с ее растворимыми соединениями.

Логично предположить многостадийность такого коррозионного процесса. Важно отметить, что конечный продукт коррозии – катионы $\text{Cu}(\text{II})$ также будут участвовать в коррозии металла. При накоплении катионов $\text{Cu}(\text{II})$ в растворе становится возможной их реакция с металлической медью [20]:



В свою очередь образующиеся соединения $\text{Cu}(\text{I})$ в растворе будут обратно окисляться кислородом до катионов $\text{Cu}(\text{II})$. В целом такой эффект со временем должен привести к ускорению коррозии меди. 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 [21]. Поскольку в рассматриваемой нами коррозионной системе окислителями является кислород и катионы Cu(II) можно сделать предположение, что в целом коррозионный процесс будет реализовываться с диффузионным контролем, а его скорость должна существенно зависеть от гидродинамических параметров коррозионной среды.

В связи со сказанным выше представляется целесообразным изучить закономерности коррозии меди в растворах H_3CCOON , а также рассмотреть возможность ее ингибиторной защиты. В качестве ингибитора коррозии исследовано соединение ИФХАН-92, а для сравнения промышленно выпускаемое катионное поверхностно-активное вещество – 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 исследуемой среде длительности коррозионных испытаний, концентрации H_3CCOON , наличия продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, добавок ингибиторов коррозии, конвективного фактора.

Методика эксперимента

Скорость коррозии меди М1 (состав, % масс.: до 0,005 Fe; до 0,002 Ni; до 0,004 S; до 0,002 As; до 0,005 Pb; до 0,004 Zn; до 0,05 O; до 0,002 Sb; до 0,001 Bi; до 0,002 Sn; остальное Cu (99,90)) в растворах H_3CCOON 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 (Р600) и обезжиривали ацетоном. Продолжительность опытов – 1–20 сут.

Влияние конвективного фактора на скорость коррозии меди изучали в перемешиваемых магнитной мешалкой растворах H_3CCOON , при частоте ее вращения $n=0, 250, 420$ и 750 об./мин.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам степени защиты $Z=[(k_0-k_{\text{ин}})/k_0]\cdot 100\%$, где k_0 и $k_{\text{ин}}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Для приготовления растворов использовали 70% H_3CCOON (ГОСТ Р 55982-2014), ацетат меди (II) и дистиллированную воду. Базовая концентрация ИФХАН-92 и катамина АБ – $C_{\text{ин}}=0,5$ мМ. Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в растворах H_3CCOON его вводили в виде этанольного раствора.

Ацетат Cu(II) получали растворением основного карбоната Cu(II) в 70% H_3CCOON . Основной карбонат Cu(II) получали осаждением из раствора сульфата Cu(II) (ч.) гидрокарбонатом натрия (х.ч.) с длительной отмывкой осадка дистиллированной водой.

Результаты и их обсуждение

Коррозия меди в 2 М H_3CCOOH происходит относительно медленно (Таблица 1). При этом в ходе длительных коррозионных испытаний (20 сут.) массопотеря образцов (Δm) достигает существенной величины – 37 г/м^2 . Средняя скорость коррозии меди k слабо зависит от длительности экспонирования металлических образцов в коррозионной среде. Максимальная величина k получена по результатам 2 сут. испытаний и составила $0,096 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$. При увеличении их длительности намечается тенденция к снижению k меди. Содержание H_3CCOOH в растворе слабо влияет на k меди (Таблица 2), например её увеличение в 16 раз ускоряет коррозию меди лишь в 1,3 раза. Полученный результат хорошо согласуется с тем, что в исследуемой коррозионной среде медь окисляется растворенным в ней кислородом воздуха, содержание которого в этих растворах близкое, а не уксусной кислотой. Накопление в коррозионной среде ацетата Cu(II) несколько повышает её агрессивность (Таблица 3). Так, в присутствии $0,05 \text{ М Cu(H}_3\text{CCOO)}_2$ значение k меди увеличивается в 1,2 раза, но дальнейшее повышение содержания этой соли в растворе не ускоряет коррозии.

Таблица 1. Влияние времени экспозиции образцов меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на их массопотери (Δm), скорость коррозии (k) и степень защиты металла ингибитором (Z).

Параметр коррозионного процесса	Время экспозиции, сут.					
	1	2	4	8	13	20
Без ингибитора						
$\Delta m, \text{ г/м}^2$	1,4	4,6	8,9	17	23	37
$k, \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$	0,058	0,096	0,093	0,089	0,074	0,077
0,5 мМ катамин АБ						
$\Delta m, \text{ г/м}^2$	0,34	0,67	0,99	2,2	2,6	6,2
$k, \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$	0,014	0,014	0,010	0,011	0,008	0,013
$Z, \%$	75,9	85,4	89,2	87,4	89,2	83,1
0,5 мМ ИФХАН-92						
$\Delta m, \text{ г/м}^2$	0,17	0,41	0,56	1,6	1,9	4,4
$k, \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$	0,007	0,009	0,006	0,008	0,006	0,009
$Z, \%$	87,9	90,6	93,5	91,0	91,2	88,3

Обсуждаемые выше результаты по коррозии меди в растворах H_3CCOOH относятся к статическим средам, редко встречающимся в производственных

условиях. Чаще металлы контактируют с потоком агрессивной среды. В случае, когда коррозионный процесс контролируется диффузионными ограничениями, это может приводить к существенному ускорению разрушения металла.

Таблица 2. Влияние концентрации H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на скорость коррозии меди (k) и степень защиты металла ингибитором (Z) по данным 8 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C(\text{H}_3\text{CCOOH}), \text{M}$				
	0,25	0,5	1	2	4
Без ингибитора					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,073	0,075	0,089	0,089	0,094
0,5 мМ катамин АБ					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,008	0,010	0,010	0,011	0,008
$Z, \%$	89,0	86,7	88,8	87,4	91,5
0,5 мМ ИФХАН-92					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,013	0,009	0,009	0,008	0,005
$Z, \%$	82,2	88,0	89,9	91,0	94,4

Таблица 3. Влияние концентрации ацетата меди (II) на скорость коррозии меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 4 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C(\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2), \text{M}$			
	0	0,025	0,05	0,1
Без ингибитора				
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,093	0,100	0,110	0,110
0,5 мМ катамин АБ				
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,010	0,014	0,019	0,041
$Z, \%$	89,2	86,0	82,7	62,7
0,5 мМ ИФХАН-92				
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,006	0,007	0,007	0,010
$Z, \%$	93,5	93,0	93,6	90,9

В свободно аэрируемой 2 М H_3CCOOH влияние принудительной конвекции ($n = 750$ об./мин) на коррозию минимально. Приращение коррозионных потерь составляет лишь 38% (Таблица 4, Рисунок 2). Напротив, в свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ влияние принудительной конвекции на k меди

существенно. Значение k меди в статической и динамической ($n = 750$ об./мин) среде различаются в 4,0 раза. В свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ коррозия меди является результатом присутствия в агрессивной среде двух окислителей – молекулярного кислорода и катионов $\text{Cu}(\text{II})$. Представляется интересным выделить эффективные скорости коррозии меди в этой среде, обусловленные только наличием в ней катионов $\text{Cu}(\text{II})$, рассчитав их как разницу k меди в аэрируемых растворах кислоты в присутствии и отсутствии 0,05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Такой подход верен, если предполагать независимое протекание на меди коррозионных процессов, вызванных присутствием в растворе H_3CCOOH молекулярного кислорода и $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Эффективные k меди, обусловленные только наличием в ней катионов $\text{Cu}(\text{II})$, чувствительна к влиянию конвективного фактора. Эффективные k меди в статической и динамической ($n = 750$ об./мин) среде различаются в 8,5 раза.

Таблица 4. Влияние конвективного фактора на коррозию меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 1 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	Без ингибитора		0,5 мМ катамина АБ		0,5 мМ ИФХАН-92	
	Скорость вращения магнитной мешалки, об./мин					
	0	750	0	750	0	750
2 М Н ₃ ССООН (свободная аэрация)						
k, г/(м ² ·ч)	0,058	0,080	0,014	0,029	0,007	0,014
Z, %	—	—	75,9	63,8	87,9	82,5
2 М Н ₃ ССООН + 0,05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ (свободная аэрация)						
k, г/(м ² ·ч)	0,092	0,370	0,032	0,051	0,014	0,029
Z, %	—	—	65,2	86,2	84,8	92,2
2 М Н ₃ ССООН + 0,05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ *						
k, г/(м ² ·ч)	0,034	0,290	0,018	0,022	0,007	0,015
Z, %	—	—	47,1	92,4	79,4	94,8

* Эффективный вклад добавки 0,05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ в коррозионный процесс.

Анализ зависимости скорости коррозии меди от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ (Таблица 5, Рисунок 2) показал, что формально она удовлетворительно описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$. Форма этого уравнения характерна для параллельных процессов, протекающих с кинетическим и диффузионным контролем [22]. Параметр a

характеризует кинетическую составляющую, а b – диффузионную. Однако в нашей системе корректнее параметр a связывать с коррозией металла, вызванной естественной конвекцией коррозионной среды при проведении длительных статических испытаний.

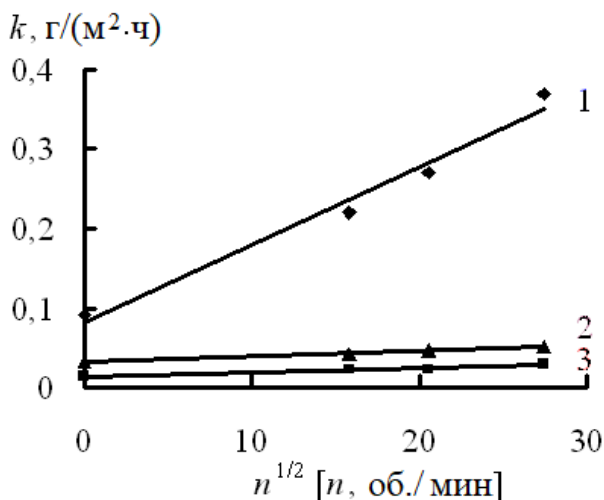


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 1 сут. испытаний от частоты перемешивания раствора магнитной мешалкой. 1 – без ингибитора, 2 – 0,5 мМ катамина АБ, 3 – 0,5 мМ ИФХАН-92.

Таблица 5. Параметры a и b кинетического уравнения $k = a + b \cdot n^{1/2}$ для коррозии меди в 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 1 сут. испытаний.

Ингибитор	a , г/(м ² ·ч)	b , г·мин ^{1/2} /(м ² ·ч·об. ^{1/2})
Без ингибитора	0,082	0,0098
0,5 мМ катамин АБ	0,032	0,0007
0,5 мМ ИФХАН-92	0,014	0,0005

Таким образом, растворы H_3CCOOH , особенно при отсутствии длительного их контакта с металлом, относительно низко агрессивны в отношении меди, что характерно как для статических, так и динамических условий коррозии. В статических условиях накопление в кислоте продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ также сильно не влияет на коррозию меди. Однако, накопление в ацетатных растворах катионов $\text{Cu}(\text{II})$, в сочетании с динамическими условиями протекания коррозии, способно существенно повысить ее агрессивность, что крайне нежелательно.

В 2 М H_3CCOOH добавка катамина АБ ($C_{\text{ин}} = 0,05\text{--}5$ мМ), по данным 8 сут. испытаний, замедляет коррозию меди в 4,5–8,9 раза (Таблица 6). При $C_{\text{ин}} \geq 0,1$ мМ значение $Z > 80\%$, а при $C_{\text{ин}} \geq 1$ мМ значение Z не зависит от содержания ингибитора.

Аналогичная добавка ИФХАН-92 снижает k меди в 5,2–15 раз. В области исследуемых $C_{\text{ин}}$ значение $Z > 80\%$, а при $C_{\text{ин}} \geq 1$ мМ значение Z не зависит от содержания ИФХАН-92.

Оба исследуемых ингибитора сохраняют защитное действие в 2 М H_3CCOOH в течении как минимум 20 сут. (Таблица 1). Добавка 0,5 мМ катамина АБ замедляет коррозию меди в 4,1–9,3 раза, а ИФХАН-92 в 8,3–16 раз, что более существенно. Судя по массопотере образцов во времени, в присутствии обоих ингибиторов коррозия меди наиболее медленно происходит во временном диапазоне 8–13 сут., после чего процесс ускоряется. Оба исследованных органических соединения замедляют коррозию меди в широком диапазоне $C(\text{H}_3\text{CCOOH}) = 0,25\text{--}4$ М (Таблица 2). Кроме самого разбавленного раствора защитное действие ИФХАН-92 выше, чем катамина АБ.

Таблица 6.* Влияние концентрации ингибиторов на скорость коррозии меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 8 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C_{\text{ин}}, \text{мМ}$				
	0,05	0,1	0,5	1	5
Катамин АБ					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,020	0,017	0,011	0,010	0,010
$Z, \%$	77,5	80,9	87,4	89,2	89,2
ИФХАН-92					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,017	0,015	0,008	0,006	0,006
$Z, \%$	80,9	83,1	91	93,5	93,5

* Скорость коррозии меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) составляет $0,089 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

В статической коррозионной среде присутствие $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ негативно сказывается на защите меди катамином АБ (Таблица 3). Присутствие 0,1 М $\text{Cu}(\text{II})$ повышает k меди в 4,1 раза в сравнении со средой без $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Напротив, для ИФХАН-92 в тех же условиях коррозия ускоряется лишь в 1,7 раза. Это довольно интересный результат, поскольку известно, что наличие в коррозионной среде катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, существенно снижает защитное действие ингибиторов кислотной коррозии [21]. Такую закономерность в исследуемой среде наглядно демонстрирует катамин АБ. Напротив, ИФХАН-92 достаточно устойчив к наличию в коррозионной среде катионов $\text{Cu}(\text{II})$.

Важно понять, будет ли эффективное замедление коррозии меди в растворах H_3CCOOH сохраняться при переходе от статического режима коррозии к динамическому. Действительно, в свободно аэрируемой 2 М H_3CCOOH в

присутствии 0,5 мМ катамина АБ разница в величинах k меди в статических и динамических ($n = 750$ об./мин) условиях составляет 2,1 раза (Таблица 4). При этом защитный эффект ингибитора снижается до 63,8%. В случае 0,5 мМ ИФХАН-92 коррозия также ускоряется в 2,0 раза, но, поскольку в присутствии этого соединения k меди существенно ниже, величина Z остается заметно выше (82,5%).

В свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ добавка катамина АБ также показывает худший результат в сравнении с ИФХАН-92. Интересно, что в присутствии обоих ингибиторов в динамических условиях ($n = 750$ об./мин) коррозия ускоряется, в сравнении с данными статических испытаний, но в целом в динамических условиях защитный эффект выше. Причина этого связана с существенным ускорением коррозии меди в фоновой среде при перемешивании раствора. Сходные закономерности характеризуют и эффективный вклад катионов $\text{Cu}(\text{II})$ в коррозионный процесс.

В ингибированных средах зависимости скорости коррозии меди от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, как и в фоновой среде, удовлетворительно описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$ (Таблица 5, Рисунок 2). В присутствии 0,5 мМ катамина АБ параметр a снижен в 2,6 раза, а параметр b – в 14 раз. В присутствии 0,5 мМ ИФХАН-92 эти параметры снижены сильнее – в 5,9 и 20 раз.

Таким образом, ингибитор ИФХАН-92 эффективно замедляет коррозию меди в растворах H_3CCOOH . Он будет сохранять защитное действие в случае накопления в растворах H_3CCOOH продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Важно отметить, что ИФХАН-92 защищает медь, как в статичной, так и динамичной коррозионной среде. При всех условиях эксперимента ингибитор ИФХАН-92 обеспечивает значение $Z > 80\%$, а максимальное наблюдаемое k меди для крайне жестких условий коррозии (0,05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, $n = 750$ об./мин) составляет лишь 0,029 г/(м²·ч). В тех же условиях катамин АБ уступает в торможении коррозии меди ингибитору ИФХАН-92.

Полученные результаты важны с практической точки зрения, поскольку открывают новые возможности использования растворов H_3CCOOH в случае потенциальной возможности их контакта с металлической медью. В растворах H_3CCOOH скорость коррозии достаточно низкая $k = 0,058–0,094$ г/(м²·ч), однако накопление продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ в сочетании с принудительной конвекцией среды может повышать ее до 0,370 г/(м²·ч). В случае использования для защиты меди 0,5 мМ ИФХАН-92 независимо от гидродинамического режима в растворе H_3CCOOH и наличия $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ значение для меди $k = 0,005–0,029$ г/(м²·ч), что является хорошим результатом.

Важны причины более высокого ингибиторного действия производного триазола – ИФХАН-92 в сравнении с катамином АБ. Во многом они определяются уникальными особенностями механизма защитного действия триазолов [23]. Эти соединения способны хемосорбционно связываться с поверхностью защищаемого

металла с последующим формированием на нем полимолекулярных защитных слоев, которые крайне эффективны в торможении коррозии.

Результаты, представленные в статье, посвящены рассмотрению особенностей коррозионного поведения меди в уксуснокислых средах и влиянию на этот процесс ингибиторов коррозии. Обсуждение причин выявленных нами закономерностей коррозионного поведения меди носит предположительный характер и требует дальнейших исследований с привлечением электрохимических и физико-химических методов, результаты которых будут представлены в следующих наших статьях по этой теме.

Выводы

1. Скорость коррозии меди в свободно аэрируемых растворах уксусной кислоты слабо зависит от длительности контакта меди с агрессивной средой и концентрации H_3CCOOH . Нет и принципиальных различий в коррозивности этих растворов по отношению к меди при переходе от их статичного состояния к динамичному. Агрессивность растворов H_3CCOOH по отношению к меди повышает наличие в них ацетата Cu(II) . Особенно этот эффект замечен при контакте меди с движущейся коррозионной средой.
2. Для защиты меди в свободно аэрируемых растворах H_3CCOOH может использоваться ингибитор ИФХАН-92. Эффективность этого соединения существенно не зависит от длительности контакта металла с агрессивной средой, содержания в ней H_3CCOOH , гидродинамических характеристик раствора. Важным свойством ингибитора ИФХАН-92 является сохранение им защитного действия по отношению к меди даже в случае накопления в коррозионной среде ацетата Cu(II) , что проявляется не только в статичных, но и динамичных средах. Защитное действие ингибитора ИФХАН-92 по отношению к меди в растворах H_3CCOOH существенно выше, чем известного ингибитора кислотной коррозии металлов катамина АБ.
3. Зависимость скорости коррозии меди от конвективного фактора в свободно аэрируемой $2 \text{ M } \text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05 \text{ M } \text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, как в отсутствии, так и присутствии ингибиторов коррозии формально описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$, где n – частоты вращения магнитной мешалки. Добавки исследуемых ингибиторов, особенно ИФХАН-92, снижают параметры a и b этого уравнения.

Литература

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. 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)
 3. K. El Mouaden, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, L. Bazzi and M. Hilali, Cinnamaldehyde-modified chitosan as a bio-derived corrosion inhibitor for acid pickling of copper: Microwave synthesis, experimental and computational study, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **164**, 3709–3717. doi: [10.1016/j.ijbiomac.2020.08.137](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.137)
 4. D.K. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi and C. Verma, Gravimetric, electrochemical surface and density functional theory study of acetohydroxamic and benzohydroxamic acids as corrosion inhibitors for copper in 1M HCl, *Results Phys.*, 2019, **13**, 102194. doi: [10.1016/j.rinp.2019.102194](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102194)
 5. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari and B. Ebrahimi, Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **107**, 153–157. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.06.068](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.068)
 6. R.K. Ahmed, S. Zhang. Bee pollen extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure copper in hydrochloric acid, *J. Mol. Liq.*, 2020, **316**, 113849. doi: [10.1016/j.molliq.2020.113849](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113849)
 7. M.N. El-Haddad, Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, **55**, 142–149. doi: [10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044)
 8. L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche and Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, 1371–1378. doi: [10.1016/j.apsusc.2006.02.013](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.013)
 9. El-S.M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 3439–3445. doi: [10.1016/j.corsci.2008.10.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.002)
 10. D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, L.-X. Gao and K.Y. Lee, Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 3615–3621. doi: [10.1016/j.corsci.2008.09.007](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.007)
 11. D.-Q. Zhang, H. Wu and L.-X. Gao, Synergistic inhibition effect of l-phenylalanine and rare earth Ce(IV) ion on the corrosion of copper in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **133**, 981–986. doi: [10.1016/j.matchemphys.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.001)
 12. L. Zhou, S. Zhang, B. Tan, L. Feng, B. Xiang, F. Chen, W. Li, B. Xiong and T. Song, Phenothiazine drugs as novel and eco-friendly corrosion inhibitors for copper in sulfuric acid solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2020, **113**, 253–263. doi: [10.1016/j.jtice.2020.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.08.018)
 13. I. Cakmakci, B. Duran and G. Bereket, Influence of electrochemically prepared poly(pyrrole-co-N-methylpyrrole) and poly(pyrrole)/poly(N-methylpyrrole) composites on corrosion behavior of copper in acidic medium, *Prog. Org. Coat.*, 2013, **76**, 70–77. doi: [10.1016/j.porgcoat.2012.08.015](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.015)

-
14. L. Guo, B. Tan, X. Zuo, W. Li, S. Leng and X. Zheng, Eco-friendly food spice 2-Furfurylthio-3-methylpyrazine as an excellent inhibitor for copper corrosion in sulfuric acid medium, *J. Mol. Liq.*, 2020, **317**, 113915. doi: [10.1016/j.molliq.2020.113915](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113915)
 15. G. TrabANELLI, A. Frignani, C. Monticelli and F. Zucchi, Alkyl-benzotriazole derivatives as inhibitors of iron and copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no. 1, 96–107. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107)
 16. M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen and H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 1684–1695. doi: [10.1016/j.corsci.2010.01.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.019)
 17. Я.Г. Авдеев, Ю.И. Кузнецов и М.В. Тюрина, Об ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали в горячих растворах органических кислот, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, **3**, 24–28.
 18. K.M. Deen, N. Mehrjoo, and E. Asselin, Thermo–Kinetic diagrams: The Cu–H₂O–Acetate and the Cu–H₂O systems, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, **895**, 115467. doi: [10.1016/j.jelechem.2021.115467](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115467)
 19. K.M. Deen and E. Asselin, Method of developing Thermo–Kinetic diagrams: The Cu–H₂O–acetate and the Cu–H₂O systems, *MethodsX*, 2021, **8**, 101539. doi: [10.1016/j.mex.2021.101539](https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101539)
 20. И.А. Молодов и В.В. Лосев, Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла, *В сб. Электрохимия*, **7**, Под. ред. Ю.М. Полукарова, М.: ВИНТИ, 1971, 65–113.
 21. Я.Г. Авдеев и Т.Э. Андреева, Особенности механизма коррозии сталей в ингибированных растворах кислот, содержащих соли железа (III), *Журнал физической химии*, 2022, **96**, № 2, 281–293. doi: [10.31857/S0044453722020030](https://doi.org/10.31857/S0044453722020030)
 22. Ю.В. Плесков и В.Ю. Филиновский, *Вращающийся дисковый электрод*, М: Наука, 1972, 344 с.
 23. Я.Г. Авдеев и Ю.И. Кузнецов, Высокотемпературная коррозия сталей в растворах кислот. Ч. 3. Ингибиторная защита сталей азотсодержащими гетероциклическими органическими соединениями и неорганическими окислителями. Обзор, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, **2**, 1–23. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-2-1-23](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-2-1-23)

Corrosion of copper in acetic acid solutions

Ya.G. Avdeev¹, K.L. Anfilov² and Yu.I. Kuznetsov¹

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

²*Bauman Moscow State Technical University (Kaluga Branch), Bazhenov str. 2, 248000, Kaluga, Russian Federation*

Abstract

Corrosion of copper in acetic acid solutions freely aerated by air was studied depending on its concentration and the duration of contact of the metal with an aggressive medium. There are no fundamental differences in the aggressiveness of this medium with respect to copper in the transition from static to dynamic experimental conditions. Aggressiveness of the studied media in relation to metallic copper increases the accumulation of the corrosion product in them, Cu(II) acetate. This effect is most pronounced when metallic copper comes into contact with a dynamic corrosive medium. A mixture of quaternary ammonium salts (catamine AB) and a triazole derivative (IFKhAN-92) were studied as copper corrosion inhibitors in acetic acid solutions. The highest protective effect is provided by the additive IFKhAN-92. The effectiveness of this inhibitor does not significantly depend on the duration of contact of the metal with the aggressive medium, the content of H_3CCOOH in it, and the hydrodynamic characteristics of the solution. The IFKhAN-92 inhibitor retains its protective action against metallic copper even in the case of accumulation of a corrosion product, Cu(II) acetate, in a corrosive environment. It is important that this effect is preserved when moving from static to dynamic environments. The influence of the convective factor on the corrosion of copper in an acetic acid solution containing Cu(II) acetate, both in the absence and presence of corrosion inhibitors, is considered.

Keywords: *corrosion, acid corrosion, copper, acetic acid, corrosion inhibitors, quaternary ammonium salts, triazole.*

УДК 620.193.2

Натурные испытания бесхроматных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве 1105 в разных климатических зонах

Ю.А. Кузенков,^{1*} Д.О. Чугунов,¹ В.А. Карпов,² Та Тху Чанг,³
С.В. Бельский³ и Нгуен Вьет Тханг³

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук, 119071 Россия, Москва, Ленинский пр., д.31/4.

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Россия, Москва

³Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и
технологический центр, Вьетнам, Ханой

*E-mail: osvpkz@outlook.com

Аннотация

В последнее время всё большее внимание уделяется переработке материалов и использованию вторичной продукции в конечных изделиях. Это относится и к металлам, в том числе, к алюминию и его сплавам. Одним из алюминиевых сплавов, изготавливаемых из вторичного металла, является сплав 1105. Он обладает низкой коррозионной стойкостью, поэтому используется в холодном сухом климате, при нулевых и отрицательных температурах. В настоящей работе для защиты сплава 1105 были исследованы современные ингибированные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ. Они должны позволить применять данный сплав в разных климатических зонах. Для этого были проведены электрохимические исследования и натурные испытания покрытий в городской промышленной атмосфере и в тропическом климате. Показано, что покрытия могут защищать сплав 1105 до 1 года, а при использовании акрилатного лака – более 1 года.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, натурные коррозионные испытания.*

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.; После доработки 27.01.2023 г.; Принята к публикации 30.01.2023 г.

Введение

Алюминиевый сплав 1105 относится к системе сплавов Al–Mg–Cu и обладает следующей особенностью. Он производится преимущественно из вторичного металла, поэтому к нему предъявляют менее жёсткие требования по процентному содержанию легирующих элементов, а содержание алюминия может варьироваться от 86,5 до 97,3% масс. Легирующие элементы включают в себя Cu, Si, Mg и Fe. Это

приводит не только к низким коррозионным свойствам сплава 1105, но и к нестабильности этих свойств [1]. Поэтому данный сплав рекомендуется использовать в холодном сухом климате, при нулевых и отрицательных температурах. Однако современные экологические реалии требуют всё большего использования вторичных материалов в конечном продукте [2, 3]. Например, Европейская алюминиевая ассоциация прогнозирует, что к 2050 году доля вторичного алюминия в изделиях достигнет 49% [4]. В связи с этим, сплав 1105 может являться перспективным для применения в разных климатических зонах при надлежащей коррозионной защите.

Помимо плакирования, традиционного анодирования и микродугового оксидирования для защиты алюминиевых сплавов можно применять метод химического оксидирования. Ранее для него использовали хроматные конвертирующие составы, однако сейчас их применение ограничено по экологическим соображениям [5]. В качестве альтернативы хроматам исследуются молибдаты [6], перманганаты [7], соединения церия, ванадия и циркония [8–10]. Однако следует отметить, что соли фтора и плавиковая кислота, используемые в большинстве методик, также относятся к токсичным веществам. В отличие от них, разработанные конвертирующие составы ИФХАНАЛ [11, 12] не содержат токсичных соединений и в сочетании с современными ингибиторами коррозии [13] позволяют получать покрытия с высокими защитными свойствами на алюминиевых сплавах различных систем легирования, в том числе, и на сплаве 1105 [14]. В данной работе проведены натурные испытания таких ингибированных покрытий в умеренном климате и тропической атмосфере, чтобы оценить возможность применения сплава 1105 в разных климатических зонах.

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на плоских образцах из алюминиевого сплава 1105 (50×50 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-3М (на основе боратов).

Таблица 1. Содержание легирующих элементов (% масс) в сплаве 1105 по ГОСТ 4784–97.

Fe	Si	Mn	Ni	Cu	Mg	Zn	Al
до 1,5	до 3	0,3–1	до 0,2	2–5	0,4–2	до 1	остальное

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 3–4 мкм. После оксидирования покрытия наполняли при погружении образцов на 1 ч в горячую дистиллированную воду (98–100°C) с ингибиторами коррозии ИФХАН-25 (на основе карбоксилатов) и 1,2,3-бензотриазолом (БТА). На часть образцов с покрытием наносили акрилатный лак марки АС-16 (ТУ 6-10-814-80). Толщина слоя лака не превышала 10 мкм.

Анодные поляризационные кривые на образцах с покрытиями (рабочая поверхность 0,5 см²) снимали в боратном буферном растворе (рН 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 (САМЕВАХ), энергия электронного пучка – 15 кэВ, размер анализируемого пятна на образце – $50 \times 50 \text{ мкм}^2$, глубина анализа поверхности 1 мкм.

Таблица 2. Характеристики климата КИС ИФХЭ РАН в г. Москва и КИС Хао Лак Тропического центра в г. Ханой, с ноября 2021 г. по ноябрь 2022 г.

Характеристики климата	КИС г. Москва	КИС г. Ханой
Температура воздуха, °C		
Средняя	7,4	25,2
Средняя максимальная	16,1	28,9
Средняя минимальная	–1,0	20,9
Максимальная абсолютная	31,8	39,9
Минимальная абсолютная	–19,9	9,8
Относительная влажность воздуха, %		
Средняя	67,8	88,9
Средняя максимальная	95,6	99,5
Средняя минимальная	31,2	73,5
Максимальная абсолютная	99	100
Минимальная абсолютная	22	70
Количество осадков, мм.	709	3220

Натурные испытания эффективности применения конверсионных покрытий для защиты алюминиевых сплавов проводились в течение 12 мес. с ноября 2021 по ноябрь 2022 года на коррозионной испытательной станции (КИС) ИФХЭ РАН в г. Москва, Россия и на КИС Хао Лак Тропического центра в пригороде г. Ханой, Вьетнам. 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 и на открытой площадке под углом 45° к горизонту в направлении север-юг на КИС в г. Ханой. 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 степень коррозионного поражения образцов.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Ранее [14] было показано, что конверсионные покрытия, получаемые на алюминиевом сплаве 1105, представляют собой сложную гетерогенную систему, состоящую из оксидов Al, Mg, Cu, Si, Zn и Mn (Таблица 3). К тому же, гомогенизировать состав покрытия не удаётся с помощью добавления в конвертирующий состав ИФХАНАЛ-3 комплексобразующих добавок. Ещё одной проблемой являются трещины на поверхности исследуемых покрытий, хорошо видимые на микрофотографиях. Это приводит к тому, что покрытия обладают низкими защитными свойствами даже после наполнения покрытий в растворе ингибитора коррозии (Рисунок 1) и несмотря на высокие адсорбционные свойства покрытия, о которых можно судить по большому проценту углерода в составе оксидной плёнки после наполнения. Решить эту проблему удалось с помощью модификации конвертирующего состава. Увеличение количества боратов и добавление нитрата натрия помогло избавиться от трещин на поверхности покрытия и существенно увеличить его защитные свойства, хотя следует отметить, что элементный состав покрытий изменился мало. Именно модифицированные варианты покрытий (ИФХАНАЛ-3М) были поставлены на натурные коррозионные испытания в г. Москва, Россия и в г. Ханой, Вьетнам.

В условиях городской промышленной атмосферы (КИС г. Москва, Россия) на образцах алюминиевого сплава 1105 без покрытия первые коррозионные поражения появляются в течение первого месяца испытаний. Это отдельные поверхностные питтинги. Их количество составило, примерно, 4–6 питтингов на кв. см поверхности образца. В последующие месяцы число коррозионных поражений существенно увеличилось, и следует отметить появление на образцах крупных тёмных пятен, диаметром 2–3 мм. По-видимому, это очаги общей коррозии (Таблица 4). На образцах с конверсионным покрытием ИФХАНАЛ-3М (наполненных в растворе ингибитора) за 12 мес. испытаний не было обнаружено коррозионных поражений. Следует отметить небольшое потемнение покрытий, вероятно, вследствие небольшого набухания оксидной плёнки, что отмечалось ранее для аналогичных

испытаний покрытий на другом сплаве [15]. На покрытиях, обработанных акрилатным лаком, также никаких коррозионных дефектов обнаружено не было. Что более важно, не наблюдается отслоения лакового слоя, в том числе, на рёбрах образцов. Это свидетельствует о хорошей адгезии лака к исследуемому конверсионному покрытию ИФХАНАЛ-3М.

Таблица 3. Элементный состав конверсионных покрытий на сплаве 1105.

КП	Содержание элементов в покрытии, % масс						
	Al	Mg	Cu	Si	Zn	Mn	C
ИФХАНАЛ-3	35,0	1,5	9,1	3,9	0,8	0,6	
ИФХАНАЛ-3М	31,6	1,9	5,2	4,1	0,7	1,6	
С наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА							
ИФХАНАЛ-3	26,9	1,3	7,8	2,8	1,3		28,2
ИФХАНАЛ-3М	21,8	1,5	4,2	3,1	0,7	0,9	31,5

Примечание: остальное кислород.

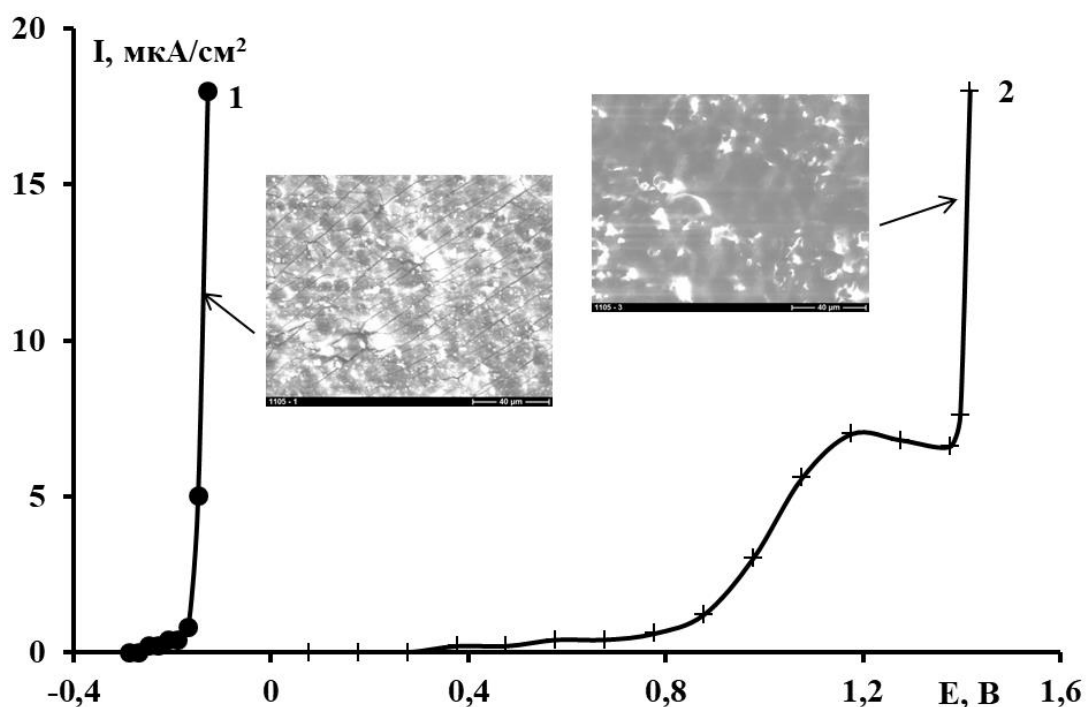
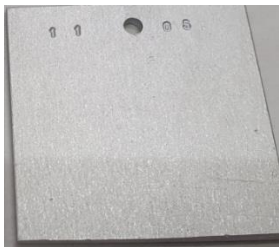
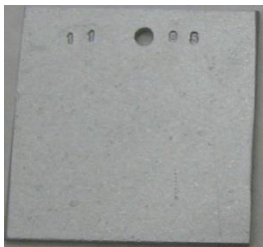
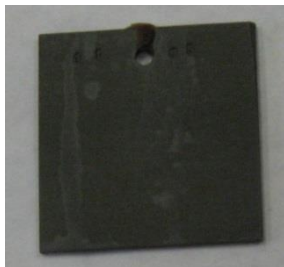


Рисунок 1. Микрофотографии и анодные поляризационные кривые сплава 1105 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl (pH 7,4), с покрытиями, полученными в конвертирующих растворах с последующим наполнением в ИФХАН-25 с БТА: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3М.

Таблица 4. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве 1105 до и во время натурных испытаний на КИС ИФХЭ РАН в г. Москва, Россия.

Время испытания, мес.				
Без покрытия				
Исходный	1	6	12	
				
ИФХАНАЛ-3М*				
Исходный	12			
				
ИФХАНАЛ-3М* с акрилатным лаком				
Исходный	12			
				

* С наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА

В тропическом климате (КИС г. Ханой, Вьетнам) образцы алюминиевого сплава 1105 подвержены более активной коррозии, чем на КИС в г. Москва. Первые коррозионные поражения наблюдаются также в первый месяц испытаний, но общее количество питтингов заметно больше – около 10–12 питтингов на кв. см. образца, и сами питтинги гораздо крупнее и, видимо, глубже (Таблица 5). Уже на третий месяц испытаний группы питтингов образуют отдельные коррозионные язвы. К двенадцатому месяцу испытаний такие язвы становятся доминирующим типом

коррозии на образцах и занимают, примерно, 10–15% от общей поверхности металла. Конверсионное покрытие ИФХАНАЛ-3М защищает сплав 1105 в течение 9 мес. В этот период испытаний отмечается только посветление покрытий из-за воздействия ультрафиолетового излучения, а питтингов на покрытии обнаружено не было. Только на 12 мес. испытаний на покрытии появляются коррозионные поражения. Они сосредоточены на краях и рёбрах образцов, тогда как в центре образцов питтингов по-прежнему обнаружено не было. На образцах, покрытых акрилатным лаком, за 12 мес. испытаний коррозионных поражений, как и отслоения, обнаружено не было.

Таблица 5. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве 1105 до и во время натурных испытаний на КИС Хао Лак в г. Ханой, Вьетнам.

Время испытания, мес.			
Без покрытия			
Исходный	1	6	12
			
ИФХАНАЛ-3М*			
Исходный	6	12	
			
ИФХАНАЛ-3М* с акрилатным лаком			
Исходный	12		
			

* С наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА

Выводы

1. Алюминиевый сплав 1105 обладает низкой коррозионной стойкостью. Сплав подвержен активной питтинговой коррозии, а первые коррозионные поражения появляются в течение 1 мес. экспозиции на КИС в г. Москва, Россия и на КИС в г. Ханой, Вьетнам.
2. Конверсионное покрытие ИФХАНАЛ-3М эффективно защищает сплав 1105 в течение 9 мес. в условиях тропического климата и 12 и более мес. в городской промышленной атмосфере.
3. Дополнительная обработка покрытия ИФХАНАЛ-3М акрилатным лаком позволяет предотвратить появление коррозионных поражений на конверсионном покрытии в течение 12 мес. как в тропическом климате, так и в условиях городской промышленной атмосферы.

Литература

1. И.Н. Фридляндер, *Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы*. М.: Металлургия, 1979, 209 с.
2. R. Lin, B. Liu, J. Zhang and S. Zhang, Microstructure evolution and properties of 7075 aluminum alloy recycled from scrap aircraft aluminum alloys, *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, **19**, 354–367. doi: [10.1016/j.jmrt.2022.05.011](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.011)
3. G. Gaustad, E. Olivetti and R. Kirchain, Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies, *Resour., Conserv. Recycl.*, 2012, **58**, 79–87. doi: [10.1016/j.resconrec.2011.10.010](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.10.010)
4. European Aluminium Association, VISION 2050: European Aluminium's Contribution to the EU's Mid-Century Low-Carbon Roadmap. accessed: Apr. 07, 2021. https://www.european-aluminium.eu/media/2552/sample_executive-summary-vision-2050_web_pages_20190408.pdf (2019).
5. 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*, 2001, **225**, 0001–0333. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX%3A32001L0059>
6. C.S. Liang, Z.F. Lu, Y.L. Zhu, S.A. Xu and H. Wang, Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **288**, 497–502. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.10.060](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.060)
7. R.U. Rani, A.K. Sharma, S.M. Mayanna, H. Bhojraj and D.R. Bhandari, Black permanganate conversion coatings on aluminium alloys for spacecraft, *Surf. Eng.*, 2005, **21**, no. 3, 198–203. doi: [10.1179/174329405X50019](https://doi.org/10.1179/174329405X50019)

-
8. J.H. Nordlien, J.C. Walmsley, H. Østerberg and K. Nisancioglu, Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium, *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **153**, no. 1, 72–78. doi: [10.1016/S0257-8972\(01\)01663-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01663-2)
 9. J. Cerezo, I. Vandendael, R. Posner, K. Lill, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol and H. Terryn, Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces, *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **236**, 284–289. doi: [10.1016/j.surfcoat.2013.09.059](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.059)
 10. W. Zhu, W.F. Li, S.L. Mu, N.Q. Fu and Z.M. Liao, Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **405**, 157–168. doi: [10.1016/j.apsusc.2017.02.046](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.046)
 11. Ю.А. Кузенков, Н.Г. Ануфриев, С.В. Олейник, Фан Ба Ты, Н.Л. Филичев и В.А. Карпов, Противокоррозионная защита алюминиевых сплавов АМг3 и Д16 бесхроматными конверсионными покрытиями в условиях морского тропического климата, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, **4**, 31–36. doi: [10.31044/1813-7016-2019-0-6-31-36](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-6-31-36)
 12. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник и А.С. Корякин, Ингибированные бесхроматные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ-3 на алюминиевом сплаве В95Т2, *Коррозия: материалы, защита*, 2016, **9**, 34–39.
 13. 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)
 14. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, В.Л. Войтицкий, И.А. Архипушкин и Л.П. Казанский, Бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве 1105, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, **3**, 23–31. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-3-32-38](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-3-32-38)
 15. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник и А.С. Корякин, Противокоррозионная защита алюминиевого сплава 1441 бесхроматными конверсионными покрытиями в условиях городской атмосферы, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, **4**, 41–47. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-4-41-47](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-4-41-47)

Field tests of chromate-free conversion coatings on 1105 aluminum alloy for different climatic zones

Y.A. Kuzenkov,^{1*} D.O. Chugunov,¹ V.A. Karpov,² Ta Thu Chang,³
S.V. Belskiy³ and Nguen Viet Thang³

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

²Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³Joint Russian–Vietnamese Tropical Research and Technology Center, Hanoi, Socialist Republic of Vietnam

*E-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

Lately, more attention has been paid to the recycling of materials and the use of secondary products in final products. This also applies to metals, including aluminum and its alloys. One of the aluminum alloys made from recycled metal is 1105 alloy. It has low corrosion resistance; therefore it is used in cold, dry climates, at zero and negative temperatures. In this work, modern inhibited IFKhANAL conversion coatings to protect 1105 alloy were studied. They should allow to be used this alloy in different climatic zones. For this, electrochemical studies and field tests of coatings in an urban industrial atmosphere and in a tropical climate were carried out. It is shown that coatings can protect 1105 alloy up to 1 year and when using acrylate pain system – more than 1 year.

Keywords: aluminum alloys, conversion coating, pitting corrosion, corrosion inhibitors, field corrosion tests.

УДК 621.793

Перспективные антикоррозионные покрытия на основе вольфрама, его сплавов и соединений

В.В. Душик,* А.А. Шапоренков и Н.А. Шапагина

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

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

Аннотация

В работе обобщены современные представления о вольфраме и его сплавах в контексте их применения в качестве коррозионностойких материалов и антикоррозионных покрытий. Представлены основные свойства систем на основе вольфрама и его сплавов, включая структурные, физико-механические и химические характеристики. Особое внимание уделено вопросам коррозионной стойкости и способам получения материалов и покрытий на основе вольфрама.

Ключевые слова: *вольфрам, соединения вольфрама, коррозия, покрытия.*

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.; После доработки 06.03.2023 г.; Принята к публикации 06.03.2023 г.

Введение

Коррозия—самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой—является одним из доминирующих факторов потерь металлического фонда в мире [1]. Ввиду широкого распространения металлических материалов в народном хозяйстве, в частности сплавов железа, меди, никеля, алюминия, цинка и титана, вопрос защиты от коррозии не теряет свою актуальность. Благодаря успехам коррозионной науки сегодня хорошо известен базовый механизм электрохимической коррозии металлов, а также сформулированы основные принципы противокоррозионной защиты. Среди них выделяют электрохимическую и ингибиторную защиту, нанесение антикоррозионных покрытий и коррозионностойкое легирование. Современная промышленность, вооружившись достижениями коррозионной науки, создает эффективные коррозионностойкие сплавы широкого спектра применений на основе доступных металлов – железа, алюминия, меди, никеля и хрома. Однако поиск новых материалов не остановлен, и свое применение находят металлы и сплавы, которые ранее даже не рассматривались в качестве антикоррозионных.

Вольфрам является тяжелым тугоплавким металлом с рекордной для металлических материалов температурой плавления, что и определило его основное применение в промышленности, как жаропрочного и термостойкого защитного материала для электронных вакуумных приборов [2, 3], материала для высокотемпературных термопар [4], а также для обращенных к плазме элементов в установках термоядерного синтеза и прочих применений топливно-энергетического комплекса [4–10]. Хорошо известны жаропрочные сплавы и быстрорежущие стали, содержащие вольфрам, а также твердые сплавы с карбидом вольфрама [2]. Но современные методы производства позволяют использовать вольфрам и сплавы на его основе в качестве самостоятельных антикоррозионных материалов и покрытий, обладающих уникальными характеристиками.

В настоящей статье изложены физико-химические, противокоррозионные и механические свойства вольфрама и его соединений, способы получения материалов и покрытий на основе вольфрама и области применения таких материалов.

1. Физико-химические свойства вольфрама и его соединений

1.1. Структурные и физические свойства вольфрама

Элемент вольфрам (W) с порядковым номером 74 относится к редким тяжелым тугоплавким металлам и находится в VI группе периодической системы элементов ниже хрома и молибдена. Атомный вес вольфрама равен 183,92. Природный вольфрам состоит из пяти стабильных изотопов с относительным содержанием W^{180} –0,135%, W^{182} –26,41%, W^{183} –14,4%, W^{184} –30,64%, W^{186} –28,41% [2]. Общее содержание в земной коре 1,3 г/т. Основной источник: вольфрамит $(FeMn)WO_4$, шеелит $CaWO_4$. Внешние электроны атома вольфрама имеют конфигурацию $5d^46s^2$. Радиус атома 1,40 Å. Вольфрам – светло-серый металл (рисунок 1) с ОЦК решеткой (пространственная группа $Im\bar{3}m$) с постоянной равной $3,16522 \pm 0,000018$ Å. Соответствующая вольфраму рентгенограмма показана на рисунке 2 [11]. Плотность чистого вольфрама 19,3–19,32 г/см³.

Известна также метастабильная модификация вольфрама β -W [3], которая в ряде случаев может быть получена при химическом синтезе. Например, при химическом осаждении из газовой фазы, либо посредством вакуумного напыления. Фаза характеризуется ГЦК-решеткой A-15 (пространственная группа $Pm\bar{3}n$) с параметром решетки 5,046 Å (см. рисунок 3) [11] и может быть стабилизирована примесями: кислород, углерод, рений, фосфор, мышьяк и т. д. Ввиду особенностей строения этой фазы, ее можно рассматривать как интерметаллическую систему вида W_3W , где последний атом может быть замещен атомом стабилизирующей примеси в диапазоне содержания от 0 до 25% (ат.) Плотность β -W варьируется от 18,9 до 19,8 г/см³ в зависимости от содержания примесей.



Рисунок 1. Внешний вид металлического вольфрама.

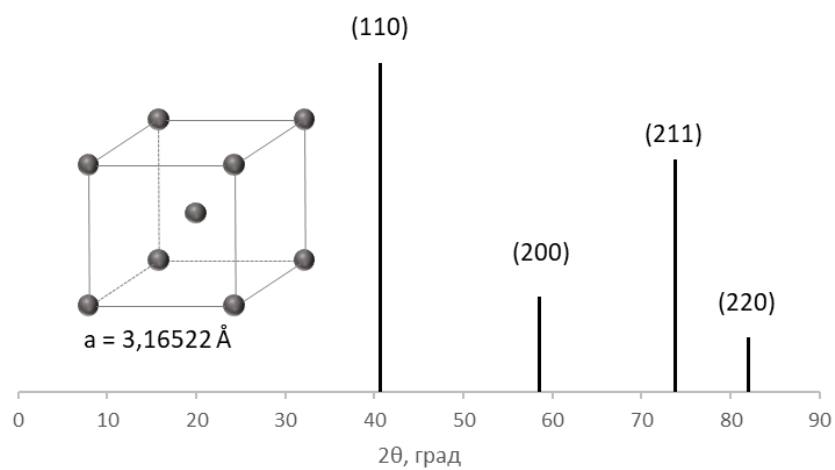


Рисунок 2. Дифрактограмма (излучение $\text{CuK}\alpha$) и элементарная ячейка вольфрама (α -W).

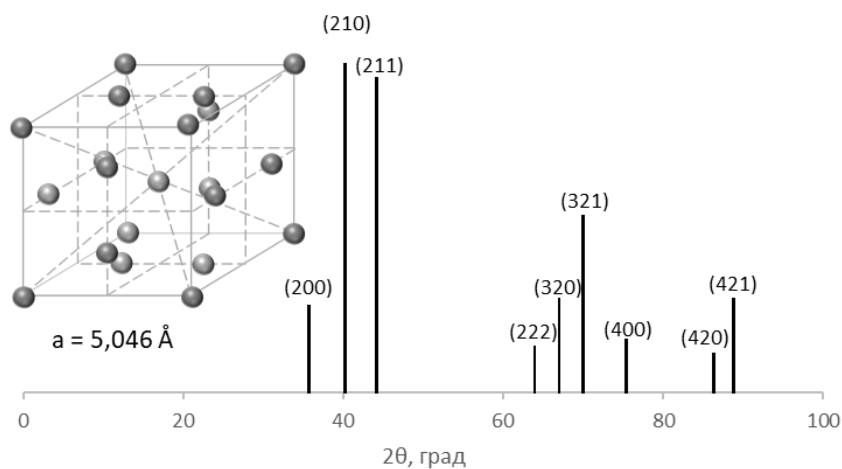


Рисунок 3. Дифрактограмма (излучение $\text{CuK}\alpha$) и элементарная ячейка β -W.

Поскольку β -W является метастабильной фазой, она может быть преобразована в α -W. Так, при повышенных температурах наблюдается необратимый переход $\beta \rightarrow \alpha$, кинетика и температура которого (от 520 до 850°C) зависит от природы и содержания примесей [12].

Теплофизические свойства вольфрама представлены в таблице 1 [13].

Таблица 1. Теплофизические свойства вольфрама [13].

Температура плавления, °C	3380–3410
Температура кипения, °C	5900–6000
Теплота плавления, кДж/моль	35,3
Теплота испарения, кДж/моль	799
Коэффициент термического расширения (273–773 К), град ⁻¹	$4,45 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·град)	135

Давление пара вольфрама в твердом состоянии в мм. рт. ст. может быть рассчитано по уравнению:

$$P_m = 25,80076 - (47313,95/T) + 0,00034719 T - 4,37626 \lg T$$

Графическое представление зависимости давления пара вольфрама от температуры в диапазоне от 2200 К до 3000 К представлено на рисунке 4.

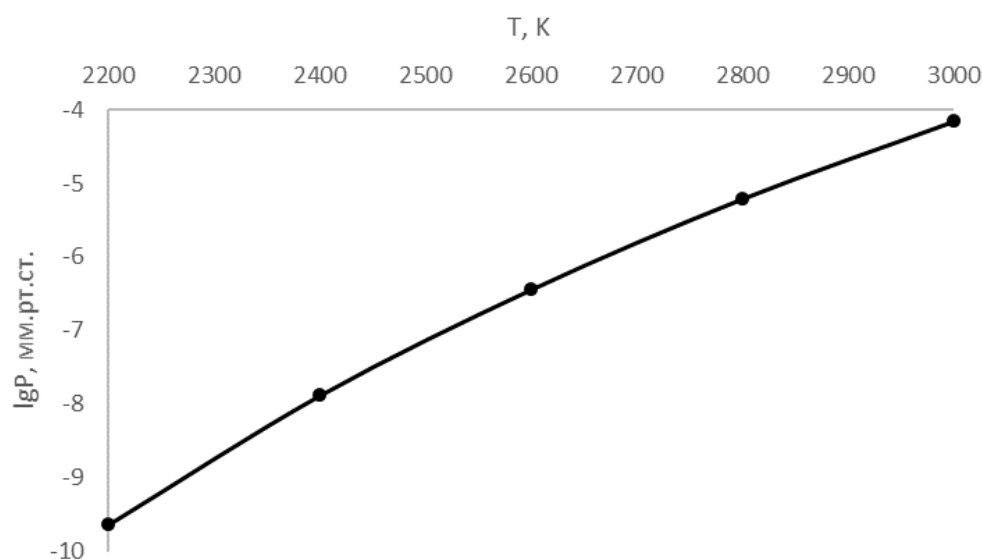


Рисунок 4. Давление пара вольфрама в твердом состоянии.

Вольфрам является хрупким металлом при комнатной температуре. Переход в пластическое состояние происходит при температурах свыше 300°C, причем она может быть снижена путем глубокой очистки вольфрама: снижение содержания примесей с 10^{-2} до 10^{-3} масс.% вызывает понижение температуру перехода до – 196°C [2, 13]. Основные физико-механические свойства вольфрама представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства вольфрама [3, 13].

Твердость по Виккерсу (HV₃₀), ГПа	3,0–4,5
Модуль упругости, ГПа	390–410
Коэффициент Пуассона	0,28–0,30
Предел прочности вдоль направления, ГПа	
[110]	0,81
[112]	0,93
[100]	0,90
[111]	1,15
Предел текучести вдоль направления, ГПа	
[110]	0,70
[112]	0,72
[100]	0,60
[111]	0,75

1.2. Химические свойства вольфрама

1.2.1. Взаимодействие вольфрама с простыми веществами

Вольфрам, элемент подгруппы хрома, имеет ряд особенностей взаимодействия с простыми веществами, которые приведены ниже [3, 13].

Вольфрам–элементы I группы.

Вольфрам не реагирует и не образует сплавы со щелочными металлами при любых температурах. Одной из причин иммунитета вольфрама к литию, калию, рубидию и цезию их незначительное химическое сродство.

Вольфрам–водород.

Поглощение водорода вольфрамом в чрезвычайно малых количествах наблюдается до 1500°C. Известно только одно соединение вольфрама и водорода вида WH_2 .

Вольфрам–элементы II группы.

Взаимодействует с бериллием с образованием интерметаллидов WBe_2 , WBe_{12} и WBe_{22} . Не взаимодействует с магнием, кальцием, стронцием и барием. Магний может растворять незначительные количества вольфрама.

Вольфрам – элементы III группы.

Образует сплавы с лантаном, церием, иттрием и другими редкоземельными металлами. Быстро растворяется в жидком цери при 1000°C .

Вольфрам – элементы IV группы.

Образует ограниченные твердые растворы с титаном, цирконием, гафнием. С титаном имеет диаграмму эвтектического типа с несущественной взаимной растворимостью.

Вольфрам – элементы V группы.

В системах W–V, W–Nb, W–Ta наблюдается образование непрерывных твердых растворов (рисунок 5).

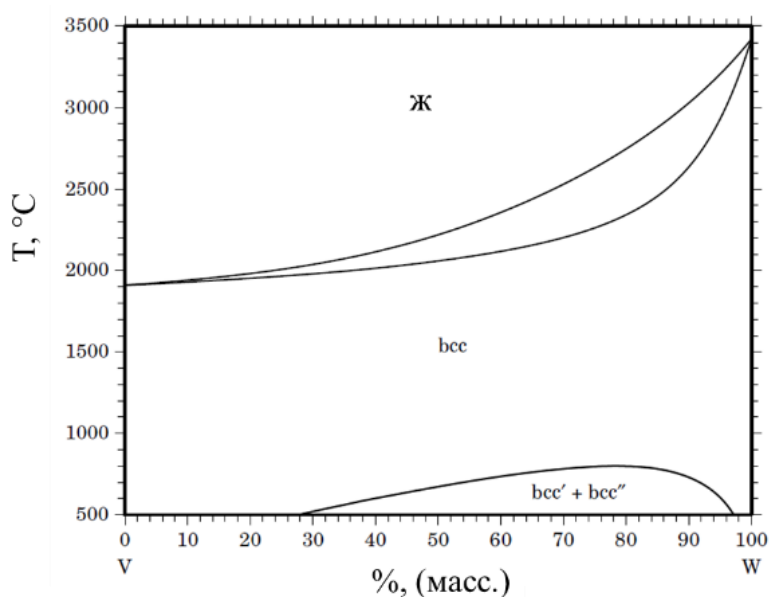


Рисунок 5. Диаграмма фазового равновесия системы V–W¹ [14].

Вольфрам–элементы VI группы.

В системе W – Cr образуются непрерывные твердые растворы. Однако полная взаимная растворимость наблюдается не во всей температурной области: при температурах менее 1500°C существует область ограниченной растворимости в твердом состоянии (рисунок 6). В системе W–Mo установлено образование непрерывных твердых растворов.

Вольфрам–элементы VII группы.

В системе W–Mn взаимодействий не обнаружено. В системе W–Re наблюдаются ограниченные твердые растворы. При температуре 1100°C растворимость рения в вольфраме достигает 32%, а вольфрама в рении – 12%. Имеется ряд интерметаллидов, представленных на диаграмме (рисунок 7).

¹ bcc – body centered cubic (объемно-центрированная кубическая решетка)

Вольфрам – элементы VIII–X групп. В системе W–Fe имеются ограниченные твердые растворы. Растворимость железа в вольфраме при 700°C составляет 2% (ат.)² Диаграмма представлена на рисунке 8. В системах W–Ni, W–Pd, W–Pt и W–Co также имеет место ограниченная взаимная растворимость.

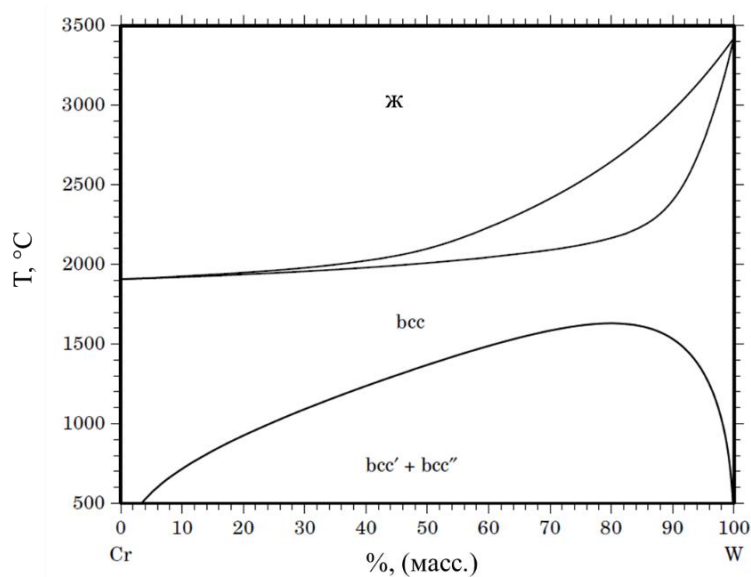


Рисунок 6. Диаграмма фазового равновесия системы Cr–W [14].

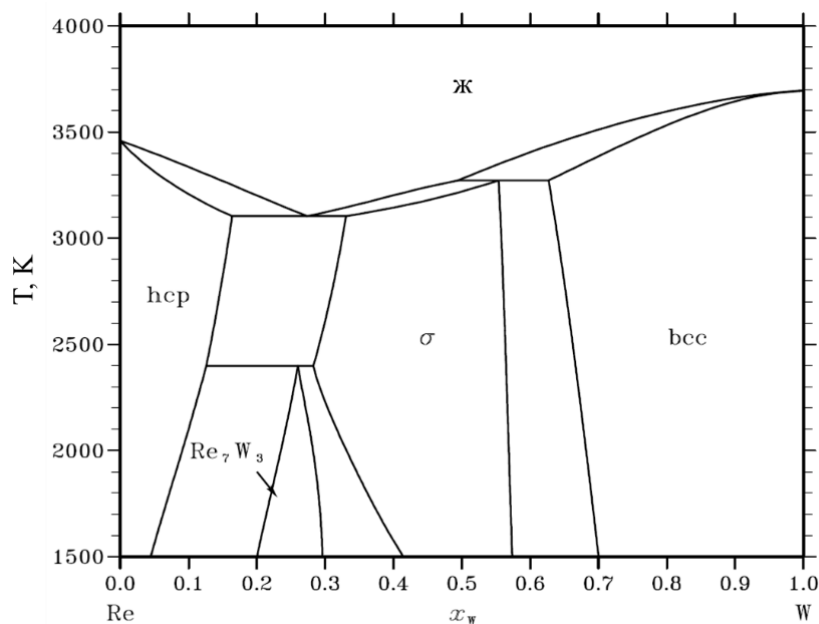


Рисунок 7. Диаграмма фазового равновесия системы Re–W² [14].

² hcp – hexagonal close-packed (гексагональная плотно-упакованная решетка)

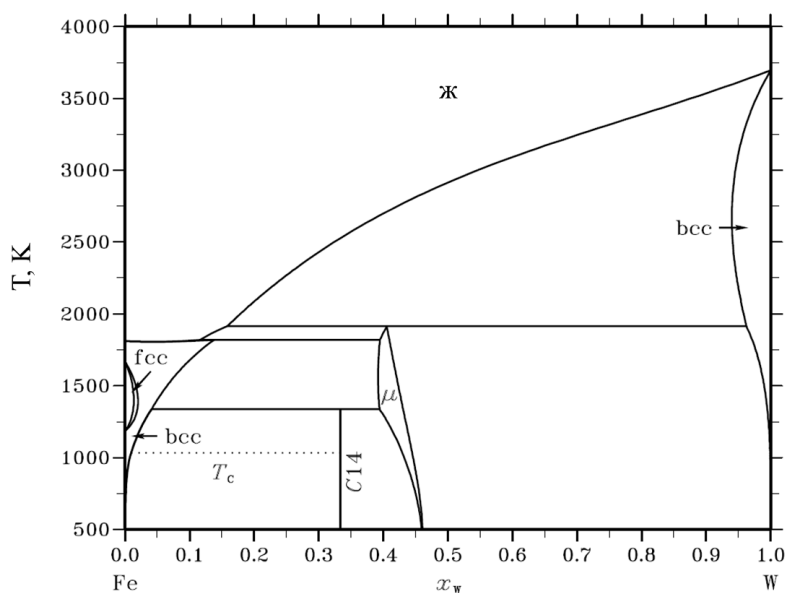


Рисунок 8. Диаграмма фазового равновесия системы Fe–W³ [14, 15].

Вольфрам – элементы XI–XII групп.

Не образует сплавов и химических соединений с серебром, золотом и медью. Не взаимодействует с цинком и не образует амальгам со ртутью.

Вольфрам – элементы XIII группы.

С бором вольфрам образует ограниченные твердые растворы и соединения W₂B, WB, W₂B₅ и WB₄. Также предсказано существование высшего карбида вольфрама вида WB₅, который в перспективе является наиболее твердым из соединений вольфрама. В настоящий момент получен только методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Диаграмма системы W–B показана на рисунке 9.

В системе W–Al также наблюдается образование ограниченных твердых растворов. При температуре 1650°C вольфрам растворяет до 39% (ат.) алюминия, а далее образует интерметаллиды WAl₂, W₃Al₇, WAl₃, WAl₄, WAl₅ и WAl₁₂.

С галлием вольфрам не взаимодействует и не имеет взаимной растворимости.

Вольфрам – элементы XIV группы.

В системе W–C существуют твердые растворы внедрения и карбиды W₂C и WC. Максимальная растворимость углерода в вольфраме 0,7% (ат.) достигается при температуре эвтектического превращения 2988 К. Существует также высокотемпературная кубическая модификация монокарбида вольфрама, имеющее нестехиометрический состав WC_{1-x}, где $x = -0,08 \dots 0,38$. Низкая растворимость углерода в вольфраме обусловлена их высоким химическим сродством – при

³ fcc – face centered cubic (гранецентрированная кубическая решетка)

растворении углерода в матрице вольфрама сразу образуются карбиды вольфрама W_2C или WC (рисунок 10).

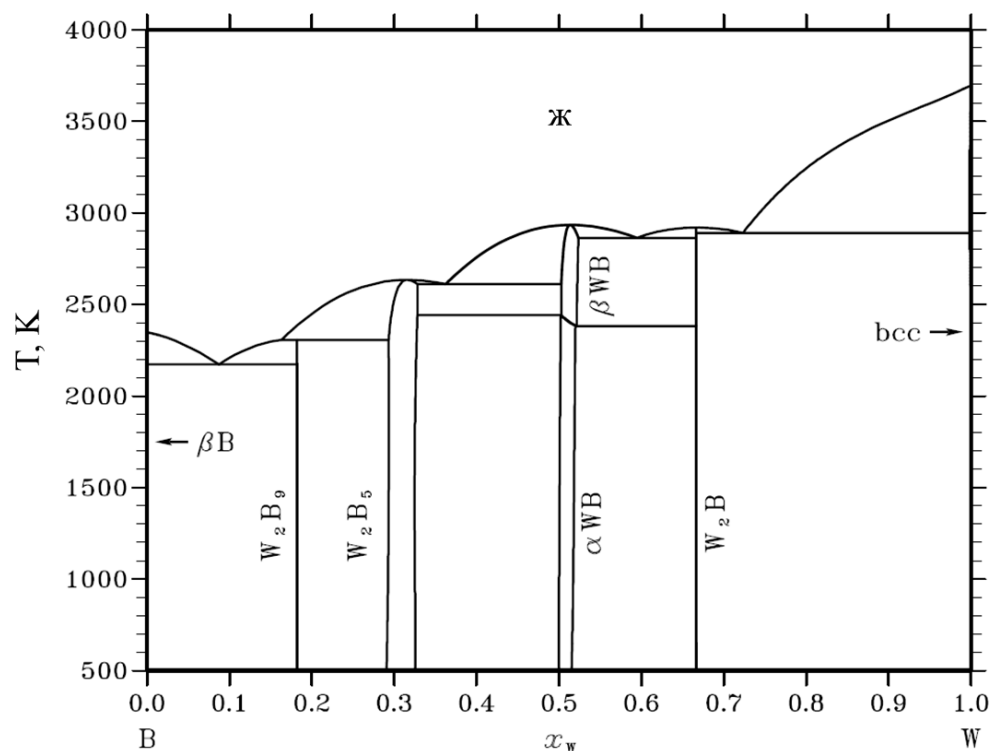


Рисунок 9. Диаграмма фазового равновесия системы B–W [14, 15].

Система W–Si во многом аналогична системе W–C. Имеются ограниченные твердые растворы и силициды вида WSi_2 , W_5Si_3 , W_3Si_2 . Взаимодействия вольфрама с германием и свинцом при атмосферном давлении не обнаружено.

Вольфрам – элементы XV группы.

При взаимодействии с азотом образуются фазы внедрения. Также имеются сведения о нитридах вольфрама вида W_2N , W_2N_3 , W_3N_2 , WN и WN_2 . При взаимодействии с фосфором вольфрам образует фосфиды W_3P , WP , WP_2 . С мышьяком вольфрам образует арсениды W_2As , W_4As_5 , WAs_2 . Значительного взаимодействия в системах W–Sb и W–Bi не обнаружено.

Вольфрам – элементы XVI группы.

Вольфрам имеет высокое сродство к кислороду и образует ряд оксидов. Оксиды WO_3 , WO_2 и в некоторой степени β -W, которая в системе W–O может быть идентифицирована как W_3O , можно дополнить полиоксидами W_4O_{11} , $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$. Оксиды вольфрама имеют яркую окраску: для WO_3 характерен цвет от бледно-желтого до оливкового, а для WO_2 – темно-коричневый. Остальные оксиды имеют оттенки синего, характерные для соединений пентавалентного вольфрама. Наиболее

распространенный способ получения порошкового вольфрама – это восстановление его оксида водородом.

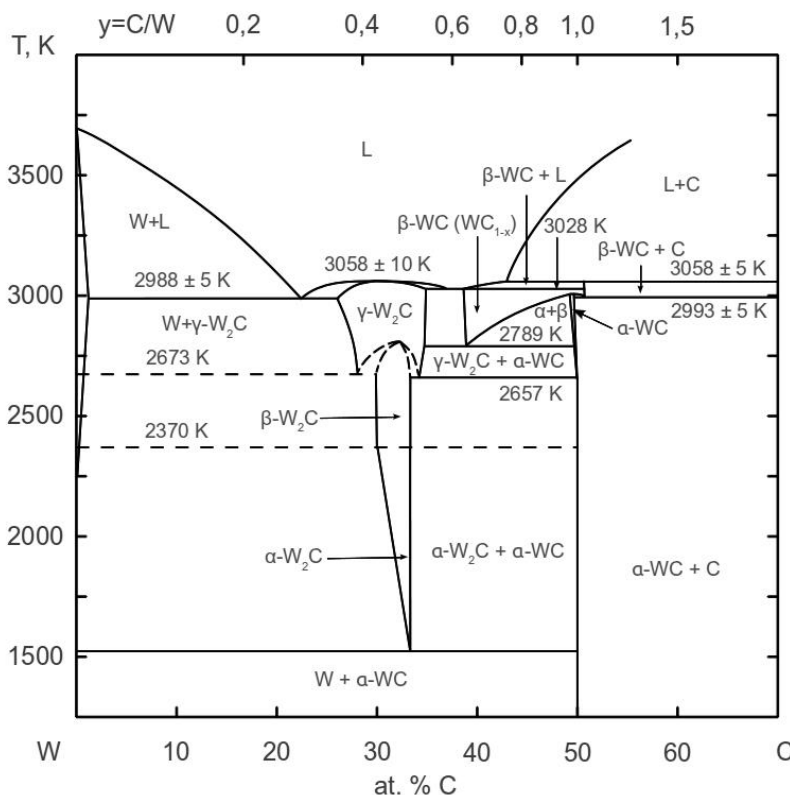


Рисунок 10. Диаграмма фазового равновесия системы W–C [14–16].

В системе W–S имеются сульфиды W₂S и WS₃. С селеном образуются селениды WSe₂ и WSe₃. А с теллуром – WTe.

Вольфрам – элементы XVII группы.

Галогениды вольфрама – легко летучие соединения, которые можно получить путем прямого взаимодействия вольфрама с соответствующим галогеном. Известны следующие галогениды вольфрама: WCl₆, WCl₅, WCl₄, WCl₂, WF₆, WF₅, WF₄, WI₄, WI₂, WBr₆, WBr₅, WBr₂. Галогениды вольфрама используются для получения вольфрамовых покрытий посредством их восстановления в атмосфере водорода. А при взаимодействии с воздухом они легко образуют оксигалогениды, как правило, синего цвета.

1.2.2. Коррозионно-электрохимическое поведение вольфрама и его соединений

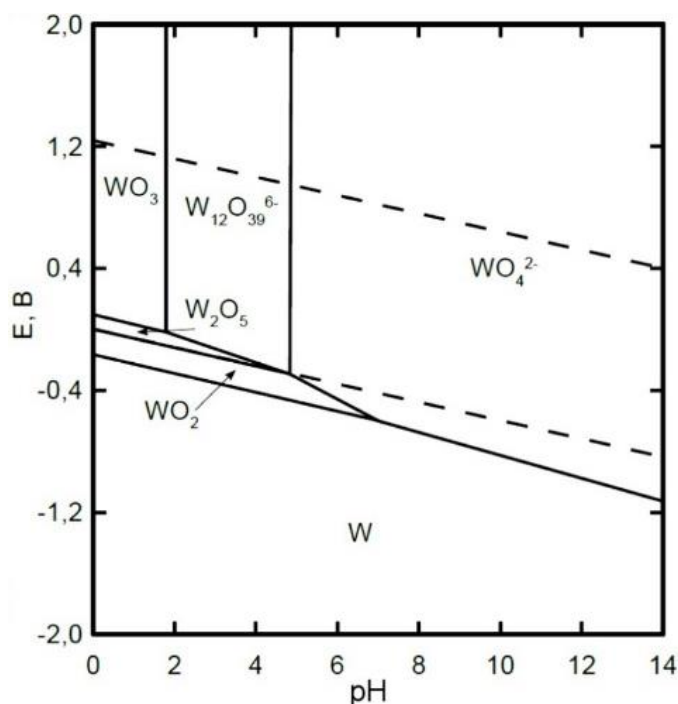
Вольфрам, как металл, имеющий высокое сродство к кислороду, при контакте с водными растворами электролитов образует кислородсодержащие соединения и ионы.

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных процессов с участием вольфрама представлены в таблице 3.

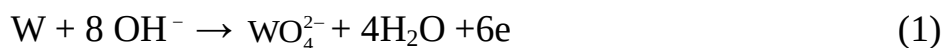
Таблица 3. Стандартные потенциалы электродных процессов для вольфрама [3].

Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$	– 1,050
$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0,119
$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	– 0,090
$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,049

На рисунке 11 показана диаграмма Пурбэ для вольфрама [17, 18], согласно которой вольфрам проявляет кислотные свойства.

**Рисунок 11.** Диаграмма Пурбэ системы W–H₂O [17, 18].

В области pH, соответствующих щелочным растворам, вольфрам стремится к образованию вольфрамат-иона WO_4^{2-} , что приводит к его беспрепятственному растворению в щелочах по брутто-реакции (1):



При приближении к pH=0, вначале, в результате поликонденсации WO_4^{2-} образуются поливольфрамат-ионы, а затем происходит образование оксидов вольфрама WO_2 , W_2O_5 , WO_3 . Это означает, что в кислых средах, при pH < 2 вольфрам может проявлять пассивные свойства.

Действительно, при контакте с кислыми водными средами на поверхности вольфрама формируется окисная пленка, состоящая из слоев кристаллического WO_3 и гидратированного $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19]. Формирование окисных пленок на поверхности вольфрама при его контакте с водными растворами, а также растворение вольфрама в нейтральных и щелочных средах находит свое отражение в величине его бестокового потенциала. Была установлена зависимость стационарного потенциала вольфрама от pH модельного раствора $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}$, которая представлена на рисунке 12 [20], аппроксимируемая прямой, уравнение которой также представлено на рисунке. Так в растворах с pH близких к 0 на вольфраме устанавливается потенциал +273 мВ (х.с.э.), который смещается в отрицательную сторону с увеличением pH.

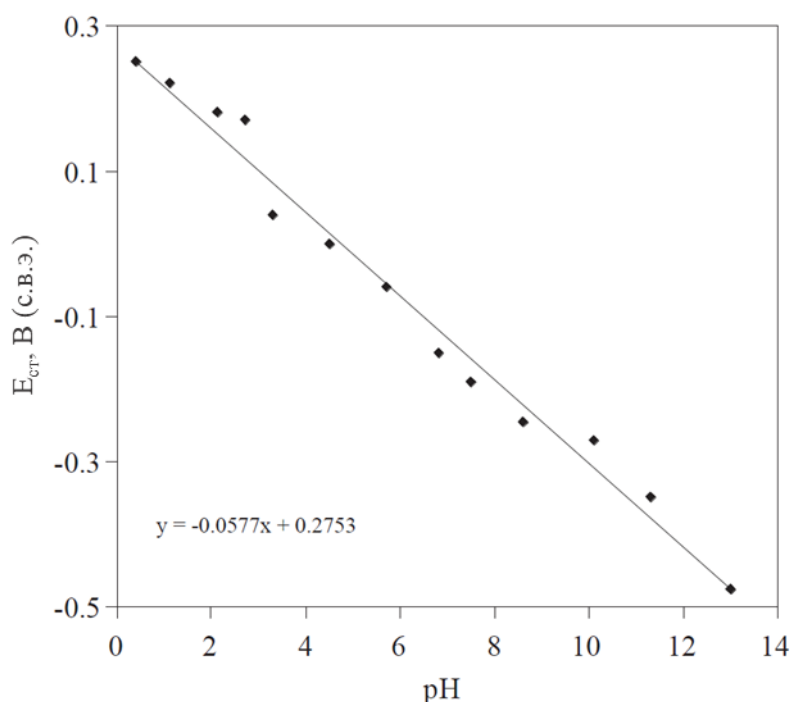
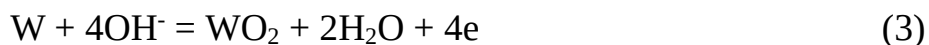
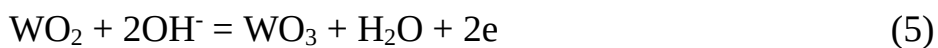
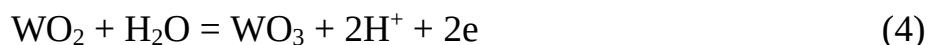


Рисунок 12. Влияние pH на бестоковый потенциал вольфрама в водных растворах [20].

Растворение вольфрама в водных средах протекает по многостадийному механизму [18]. Первая стадия – образование и рост окисной пленки по реакциям (2) и (3) в кислых и нейтральных (щелочных) средах соответственно:



Образовавшийся оксид вольфрама затем переходит в форму высшего оксида по реакциям (4) и (5):



На следующей стадии происходит гидратация оксидной пленки с образованием $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) в кислых средах и WO_4^{2-} (7) в нейтральных и щелочных средах:



Как видно, реакции 2–5, являются электрохимическими и зависят от приложенного потенциала, а скорость реакций (6) и (7) зависит исключительно от pH раствора. Этапы анодного растворения вольфрама можно проследить по анодным поляризационным кривым, представленным на рисунке 13 [20].

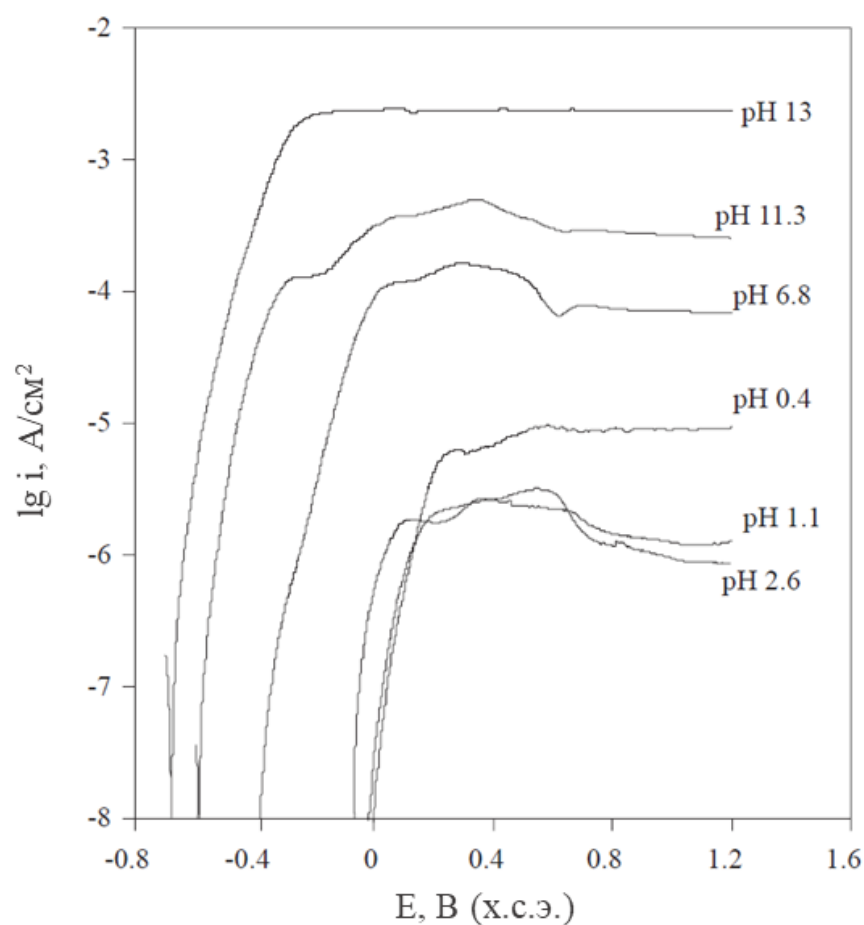


Рисунок 13. Влияние pH на электрохимическое поведение вольфрама при его анодной поляризации [20].

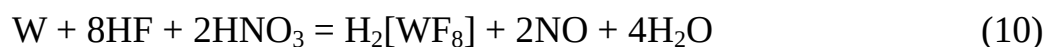
Так, вблизи бестокового потенциала на всех кривых прослеживается сильная зависимость анодного тока от приложенного потенциала, что характеризуется протеканием реакций (2)–(5) с последующим выходом на плато, где величина тока практически не зависит от приложенного потенциала, однако величина этого

анодного тока зависит от pH: в кислых средах, при pH от 0 до 5 величина анодного тока не превышает 10 мкА/см², тогда как при pH = 13 он может достигать 3–6 мА/см².

Поляризация вольфрамового углерода существенно влияет на строение окисных пленок на поверхности вольфрама [19]. В кислых средах наложение катодного потенциала не приводит к полному восстановлению оксида вольфрама, однако меняется соотношение толщин кристаллического WO₃ и гидратированного WO₃·H₂O слоев пленки в сторону уменьшения толщины кристаллического слоя с повышением катодного потенциала. По данным рамановской спектроскопии [19], в щелочных средах наложение катодного потенциала приводит к полному устранению оксидной пленки и, как следствие, торможению процесса окисления вольфрама.

В большинстве водных сред, в том числе и кислых, вольфрам корродирует с кислородной деполяризацией, о чем свидетельствуют исследования с вращающимся дисковым электродом [19]. Это приводит к тому, что скорость его растворения сильно зависит от доступа кислорода к поверхности. Так, в дистиллированной воде с добавлением 5% NaCl в спокойном растворе естественной аэрации при комнатной температуре скорость коррозии вольфрама не превышает 5 мкм/год [22], в той же среде при перемешивании может достигать 20 мкм/год [22], а при экспозиции в камере соляного тумана, в которой распыляется та же жидкая среда, скорость коррозии достигает 40 мкм/год [23].

В присутствии других окислителей, например, нитрат- и хромат-ионов, перекиси водорода, либо при наличии анодной поляризации, скорость коррозии вольфрама также существенно возрастает, при этом, величина коррозии зависит от pH раствора [18–21]. Среди кислых сред наиболее интенсивно вольфрам растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот по реакциям (8)–(10), в зависимости от пропорции кислот:



Значения скоростей коррозии вольфрама приведены в таблице 4 [3, 24, 25].

Таблица 4. Значения скоростей коррозии вольфрама в различных средах [3, 24, 25].

Среда	Концентрация, %	Температура, °С	Скорость коррозии, мкм/год
HNO ₃	1–100	20	46,0
HCl	1–37	20	0
		100	50,0
		75	1,5
HF+HNO ₃ (2:3)	–	20	Быстро разрушается

Продолжение таблицы 4.

Среда	Концентрация, %	Температура, °С	Скорость коррозии, мкм/год
HF	3	20	0,6
		75	38,0
NaOH	Разбавленные растворы без O ₂	100	0
	Конц. растворы	100	0
KOH	10	10	10,0
		75	98,0
H ₂ SO ₄	10	20	0,1
		75	12,0

2. Получение материалов из вольфрама и его соединений

2.1. Восстановление оксида вольфрама водородом

На сегодняшний день единственный метод производства порошков вольфрама, применяемый в промышленности – это восстановление оксида вольфрама водородом [2, 3] по реакции (11):



В токе водорода при температурах 600 – 1100°С. В качестве сырья для получения порошка вольфрама помимо его триоксида применяют WO_{3-x} или вольфрамовую кислоту H₂WO₄.

Процесс восстановления – это не только химическое превращение оксида в металл, этот процесс сочетается с парофазным химическим транспортом вольфрама, который отвечает за характеристики получаемого порошка, что является особенностью системы W–O–H. Путем изменения параметров восстановления свойства порошка, такие как средний размер зерна, распределение размера зерна, форма зерна, агломерацию и т. д. можно регулировать в довольно широких пределах. На рисунке 14 показаны примеры частиц вольфрама, полученных при различных параметрах восстановления.

Процесс восстановления, помимо всего прочего, также представляет собой этап очистки, поскольку загрязнения, которые могут присутствовать в исходном порошке оксида вольфрама, в меньшей степени участвуют в парофазном транспорте вещества в процессе восстановления.

2.2. Получение карбидовольфрамовых порошков

Порошки карбидов вольфрама – основной материал для получения твердых сплавов и покрытий [2, 3]. Для получения карбида вольфрама в качестве исходного сырья применяют порошок вольфрама, восстановленный водородом. Зернистость исходного порошка определяет параметры получаемого порошка карбида вольфрама (см. рисунок 15) и время его получения, поэтому для производства карбида вольфрама могут применять как тонкодисперсные, так и крупнодисперсные порошки в зависимости от требований к изделию.

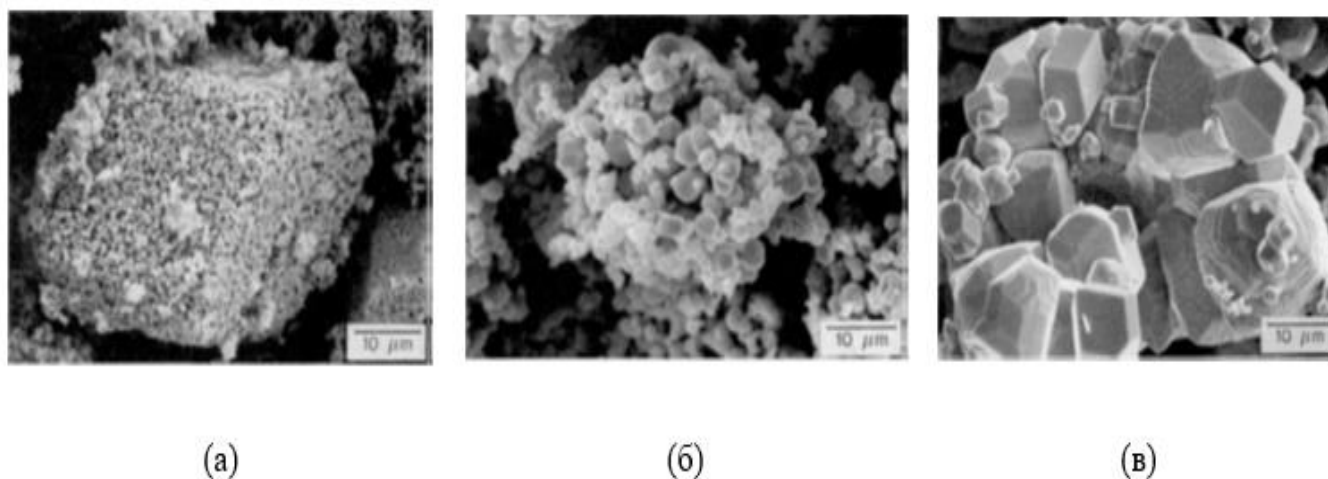


Рисунок 14. Микрофотографии порошка вольфрама, полученного при различных условиях восстановления: а) низкие температуры в отсутствие водяного пара; б) высокие температуры в отсутствие водяного пара; в) высокие температуры в присутствии водяного пара [2].

Порошок вольфрама и ламповую сажу в стехиометрическом соотношении (минимум 6,1% масс. углерода в шихте для монокарбида вольфрама) смешивают в стальных барабанах в течение 6 часов для получения максимально однородной шихты. Полученную смесь нагревают в графитовых тиглях до температур 1300–2200°C (в зависимости от зернистости порошка вольфрама) в атмосфере водорода.

Образование карбида вольфрама протекает по реакциям напрямую (12), либо через посредство углеводородов (13), образующихся при взаимодействии сажи и водорода (14).



В процессе производства карбида вольфрама вначале образуется промежуточный W_2C ввиду ограниченной скорости диффузии углерода в вольфраме, который с течением времени переходит в высший карбид вольфрама.

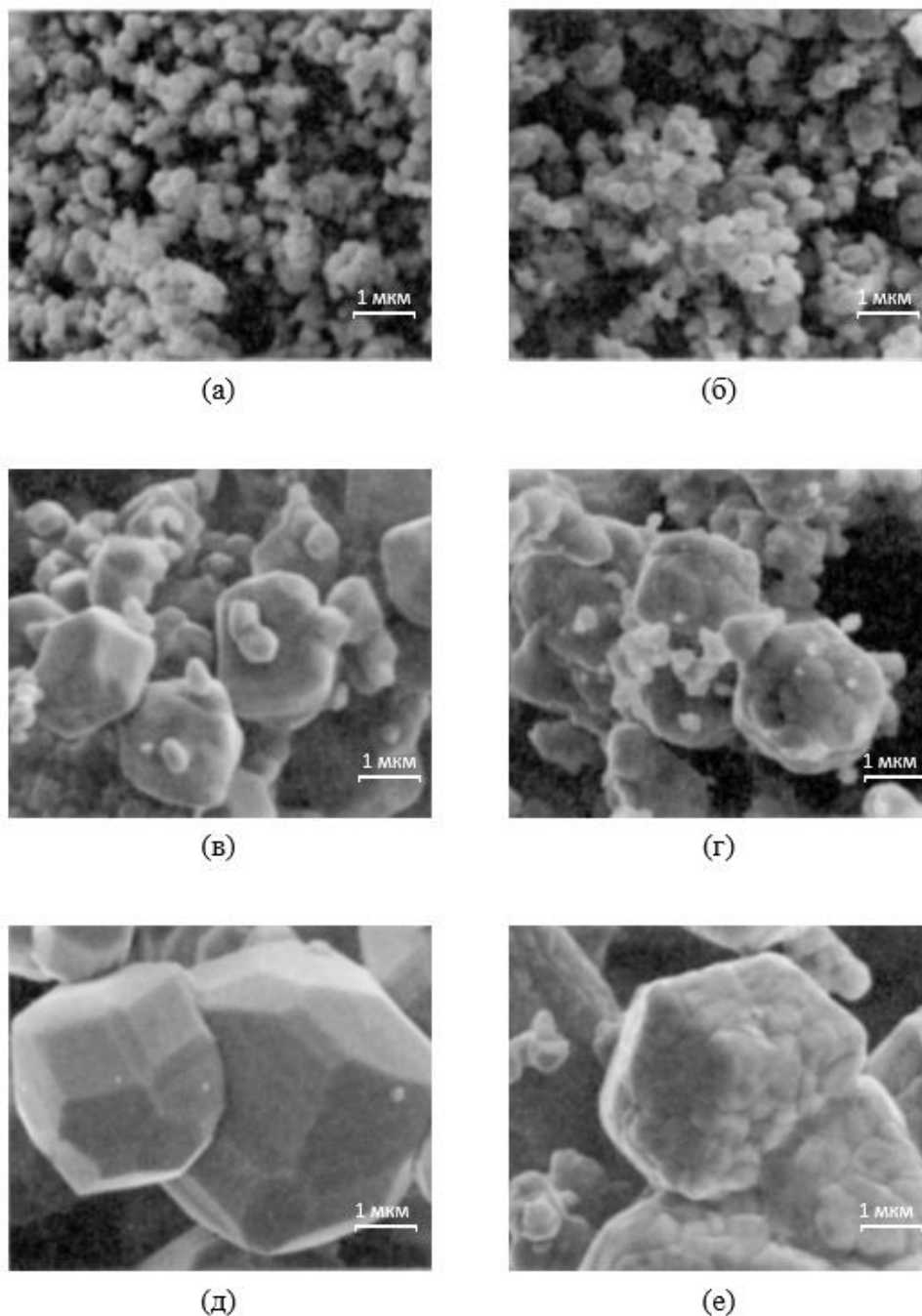
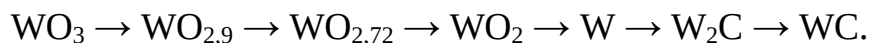


Рисунок 15. Микрофотографии: а) исходного порошка вольфрама, б) полученного порошка карбида вольфрама.

Стоит также отметить, что получение порошка карбида вольфрама возможно напрямую из его оксида путем восстановления его углеродом по реакции (15):



В этом случае цепочка превращений будет выглядеть следующим образом:



2.3. Производство объемных изделий из вольфрама и его соединений

2.3.1. Спекание вольфрамовых порошков

Спекание вольфрамовых порошков проводят в две стадии: прессование штабиков и спекание штабиков [2]. Штабики, размером от 280×8×8 мм до 60×40×40 мм являются полуфабрикатами для производства других изделий из вольфрама: вольфрамовой проволоки, пластин или ленты, а также как источник вольфрама для производства его летучих соединений—карбониллов [3, 26], галогенидов [3, 13, 27], металлоорганических соединений [3].

Прессование ведут в стальных разъемных прессформах при удельном давлении прессования 150–600 МПа на гидравлических прессах производительностью от 200 до 2000 тонн. Частицы вольфрама при холодном прессовании практически не подвергаются пластической деформации, поэтому уплотнение происходит в основном вследствие взаимного перемещения частиц и лишь в малой степени вследствие их сглаживания или скалывания угловых выступов. Остаточная пористость штабиков составляет 30–40%.

Спекание проводят в атмосфере водорода в две стадии: предварительное спекание при 1150 – 1300°C и высокотемпературное спекание при 3000°C. Предварительное спекание, проводимое в электрических муфельных водородных печах, приводит к упрочнению штабика, восстановлению поверхностных окислов, его усадке вследствие частичного устранения пористости и повышению его электропроводности. Высокотемпературное спекание, осуществляемое путем электроконтактного нагрева, формирует окончательную структуру штабика, наиболее благоприятную для обработки давлением.

2.3.2. Производство твердых сплавов

Использование карбидов вольфрама в чистом виде ограничено их хрупкостью. Создание сплавов, обладающих наряду с высокой твердостью и износоустойчивостью также и достаточной прочностью, было осуществлено путем сочетания монокарбида вольфрама с вязкими металлами группы железа, преимущественно кобальтом. Такие сплавы могут быть получены методом порошковой металлургии и называются твердыми сплавами [28–33].

Твёрдые сплавы – твёрдые и износостойкие металлокерамические и металлические материалы, которые изготавливаются из твёрдых и тугоплавких материалов на основе карбидов вольфрама, титана, тантала, хрома, связанных кобальтовой или никелевой металлической связкой, при различном содержании кобальта или никеля.

По химическому составу твёрдые сплавы классифицируют на:

- вольфрамокобальтовые твёрдые сплавы (ВК);
- титановольфрамокобальтовые твёрдые сплавы (ТК);
- титанотанталовольфрамокобальтовые твёрдые сплавы (ТТК).

Обозначения марок сплавов построено по следующему принципу:

1–я группа–сплавы, содержащие карбид вольфрама и кобальт. Обозначаются буквами ВК, после которых цифрами указывается процентное содержание в сплаве кобальта. К этой группе относятся следующие марки: ВК3, ВК3М, ВК6, ВК6М, ВК6ОМ, ВК6КС, ВК6В, ВК8, ВК8ВК, ВК8В, ВК10КС, ВК15, ВК20, ВК20КС, ВК10ХОМ, ВК4В.

2–я группа–титановольфрамовые сплавы, имеющие в своём составе карбид титана, карбид вольфрама и кобальт. Обозначается буквами ТК, при этом цифра, стоящая после букв Т обозначает процентное содержание карбидов титана, а после буквы К–содержание кобальта. К этой группе относятся следующие марки: Т5К10, Т14К8, Т15К6, Т30К4.

3–я группа–титанотанталовольфрамовые сплавы, имеющие в своём составе карбид титана, тантала и вольфрама, а также кобальт и обозначаются буквами ТТК, при этом цифра, стоящая после ТТ процентное содержание карбидов титана и тантала, а после буквы К–содержание кобальта. К этой группе относятся следующие марки: ТТ7К12, ТТ20К9.

4–я группа–сплавы с износостойкими покрытиями. Имеют буквенное обозначение ВП. К этой группе относятся следующие марки: ВП3115 (основа ВК6), ВП3325 (основа ВК8), ВП1255 (основа ТТ7К12).

Твердые сплавы применяют в основном для обработки резанием как материал резца, либо для оснащения бурового инструмента. Однако, ввиду высокого содержания керамической компоненты (карбид вольфрама), они обладают также и высокой коррозионной стойкостью в слабокислых, нейтральных и щелочных средах, что позволяет применять их в качестве материалов запорной арматуры, либо пар трения насосов различных конфигураций. Ограничения в применении этих материалов как коррозионностойких связано с особенностями коррозионного поведения связующих компонентов (кобальт или никель). В кислых средах будет протекать селективное растворение связки, что приведет к потере механических свойств и даже целостности изделия [34, 35].

Типичная микроструктура твердого сплава представлена на рисунке 16 [2]. Большую часть пространства в твердом сплаве занимают ограниченные частицы карбида вольфрама, однако для достижения наиболее эффективных характеристик материала необходимо, чтобы каждая из частиц карбида находилась в металлической матрице, поскольку агломерация частиц карбида приведет к снижению прочности материала.

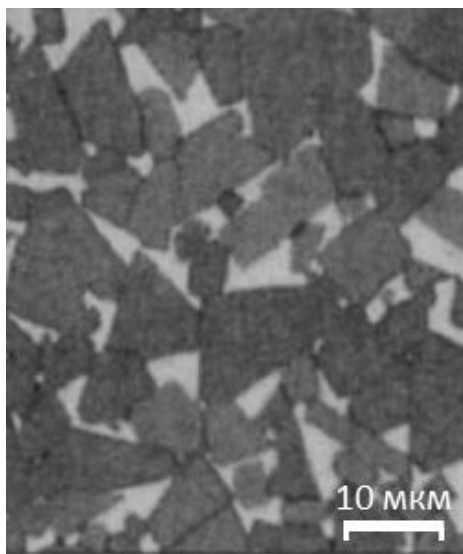


Рисунок 16. Микроструктура твердого сплава BK10.

Технологическая схема получения твердых сплавов включает следующие базовые операции:

- 1) изготовление исходных материалов – порошков карбида вольфрама и кобальта;
- 2) приготовление шихты из порошков WC и Co;
- 3) прессование шихты;
- 4) спекание.

Метод получения порошка карбида вольфрама описан в части 2.2. Для приготовления смеси порошков, компоненты смешивают в необходимой пропорции и загружают в шаровые мельницы с шарами из твердого сплава. Для улучшения условий смешивания и измельчения размол проводят в жидкой среде (чаще всего в этиловом спирте). Удаление спирта затем проводят в вакуумных дистилляторах с последующей конденсацией этанола для повторного его применения.

Прессование изделий из смеси проводят в стальных пресс-формах на автоматических, механических или гидравлических прессах. Ввиду малой пластичности карбида вольфрама формование изделий проводят при введении пластификатора (спиртовой раствор гликоля, раствор парафина в тетрачлоруглероде и т.п.). Смесь прессуют под давлением 50–150 МПа в пресс-форме целевого изделия. Спекание проводят также по двухстадийной схеме, но при существенно меньшей, чем

для порошка вольфрама температуре. Предварительное спекание при 300–1000°C в две стадии в двухзонных печах: сначала при 300–400°C в холодной зоне печи для удаления пластификатора, а затем при 700–1000°C для усадки и повышения прочности спека. Высокотемпературное спекание проводят при температурах 1400–1500°C. Эта температура несколько ниже температуры плавления кобальта 1495°C, однако в тройной системе W–C–Co в месте контакта WC и Co образуется жидкая фаза, что иллюстрирует псевдобинарный разрез тройной диаграммы W–C–Co по линии WC–Co (рисунок 17) [2].

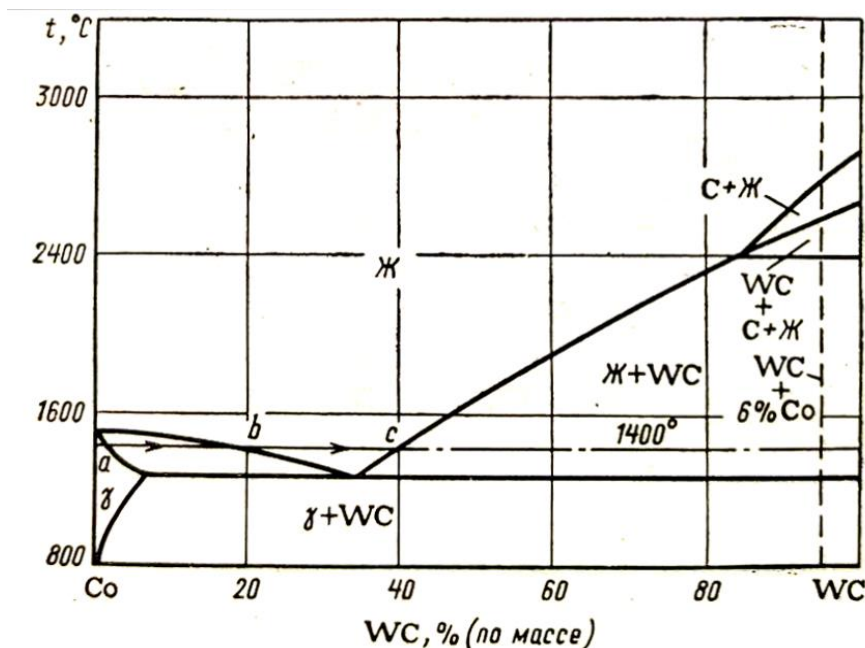
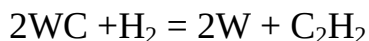


Рисунок 17. Упрощенный псевдобинарный разрез системы W–C–Co по линии WC–Co.

Спекание изделий проводят в атмосфере водорода в графитовых тиглях с защитной углеродсодержащей засыпкой, предотвращающей разуглероживание карбида вольфрама водородом:



Полученное изделие имеет целевую форму и требует лишь механической обработки поверхности для придания ему необходимой шероховатости и внешнего вида.

3. Получение покрытий на основе вольфрама, его сплавов и соединений

Покрывтия на основе вольфрама и его соединений имеют широкое применение в промышленности. Ввиду их тугоплавких свойств получение таких покрытий методами, основанными на плавлении-кристаллизации (из расплавов) технически невозможно. В связи с этим, широкое распространение получили технологии

электрохимического и химического газофазного осаждения, а также газотермического и вакуумного напыления вольфрамсодержащих покрытий.

3.1. Электрохимическое и химическое осаждение вольфрамсодержащих покрытий из жидких сред

Метод гальванической металлизации является одним из самых распространенных в промышленности методов получения покрытий [36]. В основе электрохимического метода получения металлических и композиционных покрытий лежит процесс электролиза растворов или расплавов электролитов [37–40] и ионных жидкостей [41–45] с образованием металлических осадков на катоде. Метод обладает рядом преимуществ, в том числе низкая себестоимость, простота реализации и доступность исходных веществ для приготовления гальванических ванн. Одним из ограничений метода является нанесение покрытий на изделия сложной формы, которые требуют сложной оснастки для нанесения равномерных покрытий. Это ограничение может быть преодолено применением метода химико-каталитической металлизации, представляющего собой электрохимическое восстановление ионов металла на покрываемой поверхности в присутствии восстановителей, в роли которых выступают такие соединения как гипофосфит натрия, гидразин, диметиламинборан [36, 46–50].

Проблема получения вольфрамовых покрытий электрохимическим способом из водных растворов заключается в невозможности прямого электрохимического восстановления вольфрамат-иона или оксида вольфрама с образованием металлической фазы [3, 13, 51, 52], однако возможно получение сплавов вольфрама с никелем, кобальтом, хромом за счет “индуцированного соосаждения” [51–54], что актуально и для процессов химико-каталитической металлизации [46, 55].

Одним из возможных применений сплавов вольфрама является использование их в качестве перспективных каталитически-активных слоев для реакции выделения водорода [56], но существует и перспектива их использования в качестве антикоррозионных покрытий [57, 58]. Отмечается [57], что введение вольфрама в сплавы никеля приводит к улучшению его антикоррозионных свойств за счет снижения пористости осаждаемого слоя. Еще одним возможным применением является улучшение износостойкости поверхности [55, 59]. Так, в сплавах Ni–W–P и Ni–W–B отмечается рост микротвердости с 4 до 15 ГПа, которая сравнима с твердостью некоторых керамических покрытий на базе ZrO_2 , Al_2O_3 [60, 61], в результате их термической обработки в температурном интервале 400–600°C по причине формирования в них многофазной структуры, компонентами которых выступают фосфиды и бориды никеля (Ni_3P , Ni_3B), а также соединений вольфрама W_3P , W_2B .

Альтернативным электрохимическим методом получения вольфрамсодержащих покрытий является гальваническое осаждение композиционных покрытий из

суспензий, приготовленных из растворов электролитов и порошковых материалов [36, 61–63]. Данный метод предполагает внедрение соединений вольфрама (чаще всего его карбидов) в качестве добавки в электрохимически осажденное покрытие на основе никеля, кобальта, хрома или меди [61, 64–66] для придания материалу покрытия особых свойств: повышенной микротвердости и износостойкости. При этом в формировании покрытия участвуют два физико-химических процесса – электрохимическое восстановление ионов металла-связки, а также миграция в электростатическом поле и катафоретическое осаждение частиц порошка на ростовой поверхности с их последующим “захоронением” в структуре металлической матрицы [36, 67–69]. Типичная микроструктура композиционного электрохимического покрытия представлена на рисунке 18 [66].

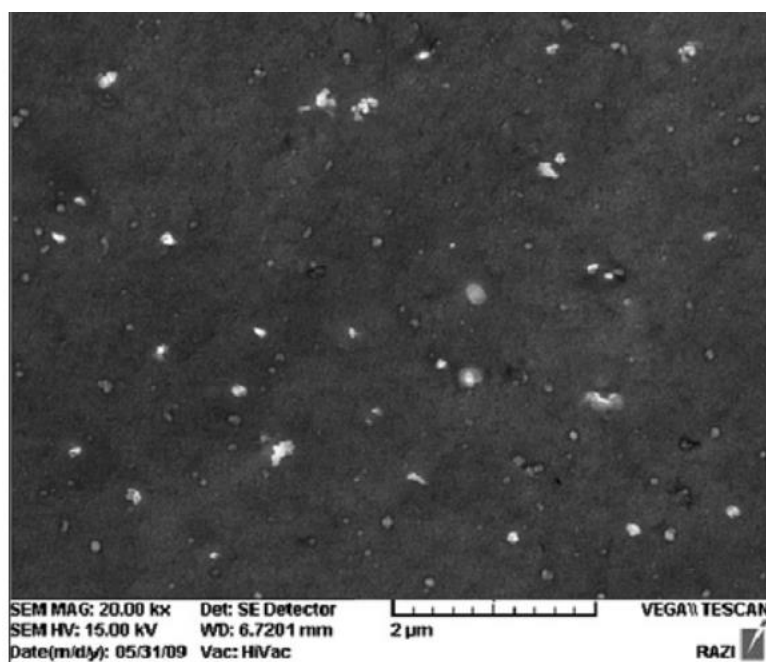


Рисунок 18. Микроструктура композиционного электрохимического покрытия Cr–WC [66].

Видно, что карбидные включения достаточно рассеяны в структуре хрома, и по данным авторов [66] их весовая доля не превышает 3%.

Получение композиционного электрохимического покрытия с включениями твердых частиц, как правило, имеет целью улучшение механических свойств покрытия и с этой целью эффективнее применять алмазные порошки [70], собственная твердость которых существенно выше, чем твердость карбида вольфрама. С точки зрения антикоррозионных свойств также стоит отдать предпочтение неэлектропроводным добавкам, таким как Al_2O_3 , алмаз, SiO_2 , поскольку электропроводные фазы могут образовывать с металлом основы гальваническую пару, которая ухудшает коррозионную стойкость покрытия.

3.2. Газотермическое напыление композиционных покрытий на основе соединений вольфрама

Газотермическое напыление защитных покрытий—интенсивно развивающаяся технологическая область ввиду простоты оборудования, которое применяется для нанесения покрытия, универсальности метода и существенного развития порошковых материалов в последние годы. Метод зародился достаточно давно [29], развиваясь вместе с порошковой металлургией, и в настоящее время широко применяется для нанесения металлических и композиционных покрытий [71]. Метод основан на плавлении металлических материалов, доставке частиц металлического расплава к покрываемой поверхности с последующей кристаллизацией расплава на поверхности с образованием покрытия. В качестве источника тепловой энергии может служить электрический разряд или сгорание топлива, а в качестве исходного материала—металлические или металлокерамические порошки и проволоки. На рисунке 19, показаны схемы установок для нанесения газотермических покрытий наиболее распространенными методами детонационного (рисунок 19(а) [71] и высокоскоростного газопламенного напыления (рисунок 19(б) [71], представляющие импульсный и непрерывный режимы нанесения соответственно.

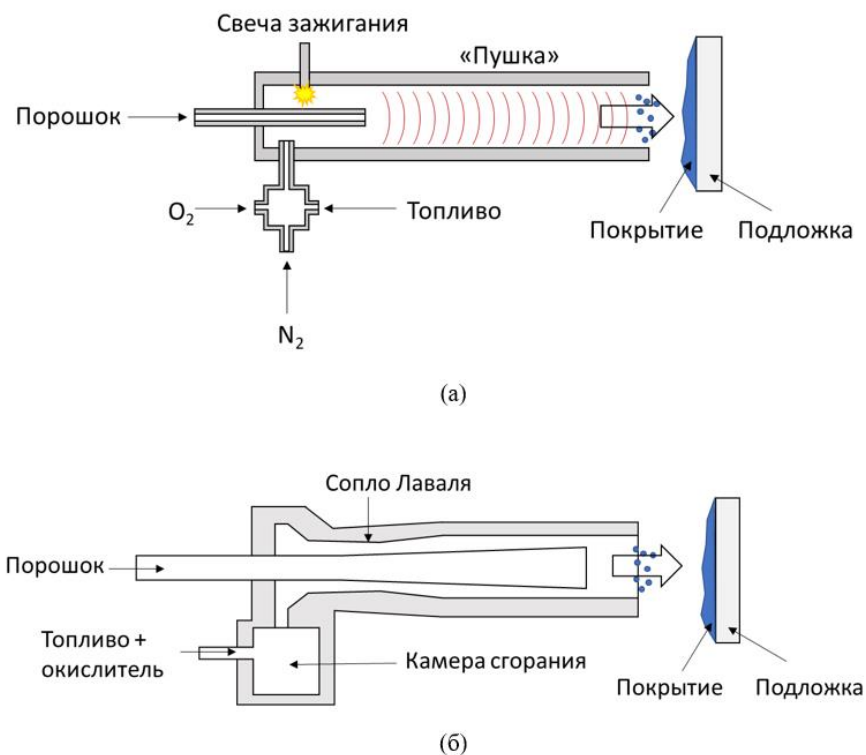


Рисунок 19. Схемы установок для: а) детонационного напыления; б) газопламенного напыления [71].

Для обеспечения равномерности свойств покрытия на различных участках поверхности смесь порошков должна быть однородной. Для нанесения покрытий, содержащих тугоплавкие материалы, применяют механические смеси порошков, конгломерат порошков (40–100 мкм), капсулированные порошки, из которых получают композитные (двух- или многослойные) порошки. При взаимодействии оплавленных порошков с атмосферой происходит захват газов, которые являются причиной образования закрытых и открытых пор в наносимом покрытии. Частично эта проблема может быть решена путем применения установок для плазменного напыления в контролируемой защитной атмосфере [71, 72]. Адгезия газотермических покрытий во многом определяется кинетической энергией напыляемых частиц. Детонационно-газовый способ нанесения [72] позволяет существенно увеличить скорость частиц (до 1,5–4 км/с), что приводит к увеличению силы сцепления с подложкой. Типичная пористость газотермических покрытий представлена в таблице 5. Согласно данным, представленным в таблице 5, покрытия, полученные детонационным газотермическим методом, имеют наименьшую пористость. Однако этот способ имеет ряд недостатков, включая высокую стоимость оборудования, необходимость принудительного охлаждения детали и ограниченность ассортимента изделий, покрываемых данным методом.

Таблица 5. Типичная пористость газотермических покрытий.

Способ нанесения покрытия	Общая пористость, %	Источник
Детонационный способ	0,8–3	[29, 71, 72]
Газопламенный способ	8–12	[29, 71]
Плазменный способ	10–20	[29, 71]

Высокая пористость газотермических покрытий препятствует их применению в качестве самостоятельных антикоррозионных покрытий без дополнительной обработки – заполнения пор [73] или термомеханической обработки [74]. С другой стороны, методы газотермического напыления позволяют наносить композиционные покрытия, содержащие карбиды вольфрама, неограниченной толщины на крупногабаритных изделиях, что позволяет применять их на элементах запорной арматуры трубопроводов. Перспективным направлением в улучшении антикоррозионных свойств газотермических покрытий можно считать легирование металлической матрицы легко пассивирующимся элементом [35], либо выбор такого элемента в качестве материала матрицы [66].

3.3. Методы вакуумного напыления покрытий на основе вольфрама и его соединений

Вакуумное напыление, называемое также PVD (physical vapor deposition), также является одним из интенсивно развивающихся методов осаждения защитных

покрытий. Метод основан на испарении или распылении твёрдого материала при низких давлениях с последующей конденсацией паров на покрываемой поверхности и образованием покрытия [75]. Для испарения материала используются различные виды высокоэнергетического воздействия, такие как: распыление в плазме различной природы, в том числе газоразрядной, магнетронной, а также распыление под действием электронного луча; и испарением посредством термического воздействия, например, при электроконтактном, индукционном, электронно-лучевом, лазерном, электродуговом и т.д. В зависимости от температуры нагрева получаемая паровая фаза может быть частично или полностью ионизирована.

Покрытия, получаемые методом PVD, типично имеют небольшую толщину, и связано это с возникновением напряжений роста в покрытии по мере его осаждения. Эти напряжения тем выше, чем больше толщина покрытия. Оптимальной с точки зрения эксплуатационных характеристик считаются покрытия толщиной около 2 мкм [75].

Покрытия на основе вольфрама и его карбидов могут быть получены методами магнетронного и вакуумно-дугового напыления [76–78], где в качестве материала мишени используется вольфрам, полученный методами порошковой металлургии или химического газофазного осаждения. Данные о коррозионной стойкости таких покрытий в литературе не представлены, однако известно, что ввиду столбчатой структуры и малой толщины PVD покрытия имеют заметную проницаемость [79], что негативно сказывается на их противокоррозионной способности.

3.4. Химическое осаждение покрытий на основе вольфрама и его соединений

Химическое газофазное осаждение (англ. CVD—chemical vapour deposition)—это процесс получения твердого вещества на нагретой поверхности из газовой фазы посредством химической реакции. CVD процесс, как и процесс физического газофазного осаждения, по природе атомистический, то есть частицы, участвующие в осаждении—это атомы или молекулы [80].

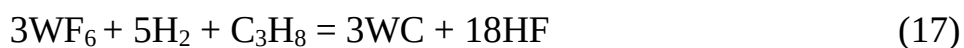
Химическое газофазное осаждение—это гибкий процесс, позволяющий получать как покрытия, так и волокна, порошки, объемные монолитные материалы. Технология CVD пригодна для создания металлических и неметаллических материалов, керамик, мономатериалов и композитов. Химическим осаждением из газовой фазы получают функциональные слои для микроэлектроники, оптики и оптоэлектроники, подшипников скольжения, защиты от износа и коррозии.

Вольфрам и его соединения могут быть получены путем восстановления его летучих соединений водородом: $W(CO)_6$ [26, 80], WCl_6 [80], WF_6 [13, 27, 80].

Химический процесс, лежащий в основе синтеза вольфрама из его фторида, может быть представлен следующей реакцией [13, 27, 80]:



В указанном виде данная реакция представляет собой восстановление гексафторида вольфрама водородом. При введении в систему углеродсодержащих газов (метан, этилен, пропан, бензол и т.п.) одновременно с процессом восстановления гексафторида вольфрама водородом протекает реакция образования карбида вольфрама, которая может быть записана следующим образом [81, 82]:



Реакции (16) и (17) не в полной мере описывают механизм осаждения твердых слоев на основе вольфрама из его гексафторида, поскольку не учитывают стадийность процесса, а также его побочные и промежуточные продукты. Цепь превращений, наиболее вероятно протекающих в системе $\text{WF}_6 + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ представлена на рисунке 20 [83–85]. Газообразный гексафторид вольфрама химически адсорбируется на W подложке с небольшой теплотой (102,0 кДж/моль). При этом молекула гексафторида связана с подложкой одной химической связью, отмеченной на рисунке 20 верхним индексом 1. Затем от адсорбированного гексафторида ($^1\text{WF}_6$) отщепляется адсорбированный фтор в состоянии ^2F , образуя адсорбированный пентафторид ($^2\text{WF}_5$) с двумя связями (верхний индекс 2), который в свою очередь разлагается с образованием тетрафторида ($^2\text{WF}_4$). Прямое экспериментальное подтверждение существования адсорбированных пента и тетрафторида вольфрама при водородном восстановлении гексафторида вольфрама водородом на вольфрамовой подложке было зафиксировано *in situ* методом ИК-Фурье спектроскопии [86]. Далее, при бомбардировке адсорбированного тетрафторида газообразным гексафторидом вольфрама, образуется димер $^2\text{W}_2\text{F}_{10}$. Затем $^2\text{W}_2\text{F}_{10}$ трансформируется в $^2\text{W}_2\text{F}_8$, который впоследствии беспрепятственно диссоциирует на газообразный гексафторид, адсорбированный фтор и металлический вольфрам. Согласно расчету, в цепи химического превращения гексафторида вольфрама лимитирующими при температуре подложки 873 К являются две стадии с близкими скоростями реакции (стадия трансформации $^1\text{WF}_6$ в $^2\text{WF}_5$ и $^2\text{W}_2\text{F}_{10}$ в $^2\text{W}_2\text{F}_8$). Однако при снижении температуры до 72–793 К, температурная область практического применения процесса осаждения вольфрама, первая реакция будет лимитировать процесс в целом. Важно подчеркнуть, что энергия активации первой стадии в цепи превращений (89,9 кДж/моль) почти точно совпадает с величиной кажущейся энергии активации брутто-процесса осаждения (87,8 кДж/моль).

Фтор адсорбируется в поверхностных состояниях: с одной связью ^1F , мостиковое ^2F и квадрупольное ^4F . При разложении гексафторида вольфрама на вольфраме все три состояния имеют место быть, но мостиковое положение, как оказалось, является основным. В ходе процесса синтеза вольфрама фтор, вследствие высокой энергии адсорбции, блокирует центры кристаллизации, ингибируя тем самым процесс синтеза. Для дальнейшего протекания процесса фтор должен быть удален с поверхности. Водород в данном случае играет роль агента, связывающего фтор и удаляющего его с

поверхности в виде HF. Однако не весь адсорбированный фтор удаляется с поверхности таким образом. Часть его остается на поверхности и захоранивается в растущем слое (рисунок 20).

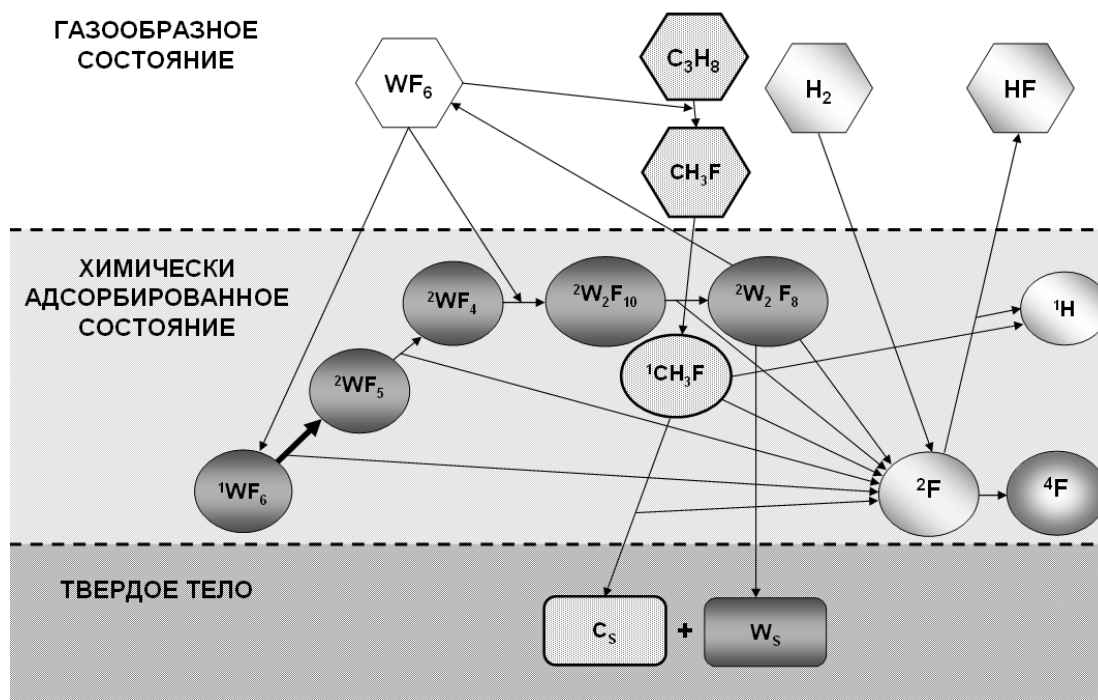


Рисунок 20. Механизм химических превращений смеси $\text{WF}_6 + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$, приводящий к синтезу карбида вольфрама.

Описанный выше механизм дает представление о химических процессах, приводящих к образованию вольфрама. Однако в присутствии пропана картина химического синтеза не претерпевает значительных изменений. Пропан во фторидной атмосфере претерпевает ряд химических превращений в газовой фазе, которые приводят к образованию различных фторпроизводных алканов. Именно им в данной системе отводится роль агента, вступающего в реакцию с адатомом вольфрама с образованием его карбида:



В зависимости от пропорции компонентов газовой фазы, общего давления и температуры, процесс химического осаждения из газовой фазы позволяет получать непрерывный ряд твердых растворов и соединений в системе W–C, включая неравновесные фазы типа $\beta\text{-W}$ [22, 81–83, 87].

Схема установки для получения защитных покрытий системы W–C представлена на рисунке 21.

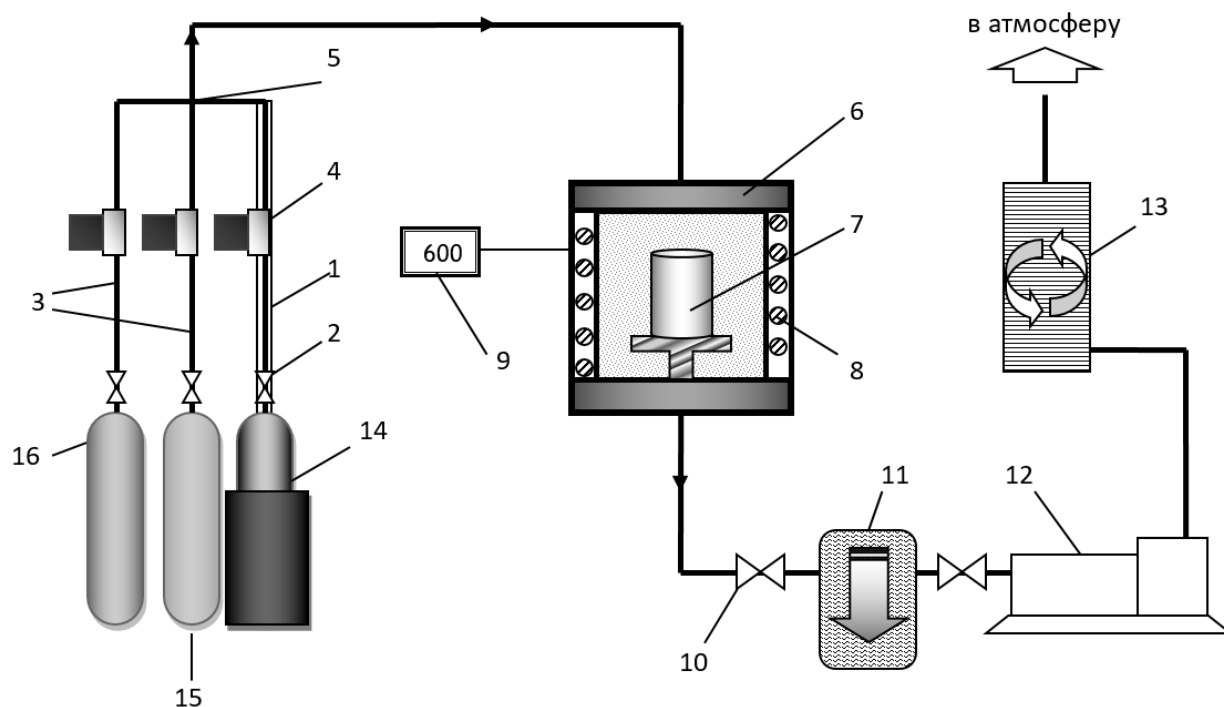


Рисунок 21. Схема установки для химического газозащитного осаждения слоев системы W-C.

1 – подогрев магистрали подачи WF_6 ; 2 – вентиль; 3 – газовые магистрали;
 4 – регуляторы расхода газа; 5 – смеситель; 6 – реактор; 7 – покрываемая деталь;
 8 – нагреватели; 9 – регулятор температуры реактора; 10 – вентиль откачки камеры реактора; 11 – криогенная ловушка; 12 – вакуумный насос;
 13 – скруббер; 14 – термостатируемый баллон-испаритель WF_6 ;
 15 – баллон H_2 ; 16 – баллон C_3H_8 .

Формирование покрытия осуществляется из смеси газов: гексафторид вольфрама WF_6 , водород H_2 и пропан C_3H_8 . Температура процесса 350–650°C (оптимальный интервал 500–600°C) давление 100 Па–10 кПа [13, 27, 80–88]. Процесс позволяет получать покрытия толщиной от 0,5 до 500 мкм различного фазового состава микротвердостью от 4,5 до 40 ГПа. Регулирование фазового состава покрытия осуществляют посредством соотношения компонентов газовой смеси $WF_6 : H_2 : C_3H_8$.

Стоит особо подчеркнуть, что процесс химического газозащитного осаждения далек от равновесия, следовательно, все фазы, получаемые в ходе процесса, являются неравновесными. Это говорит о том, что свойства этих фаз и слоев на их основе будут значительно отличаться от таковых для материалов, полученных металлургическим методом. На рисунке 22 показана зависимость микротвердости слоев системы W-C от содержания в них углерода [83].

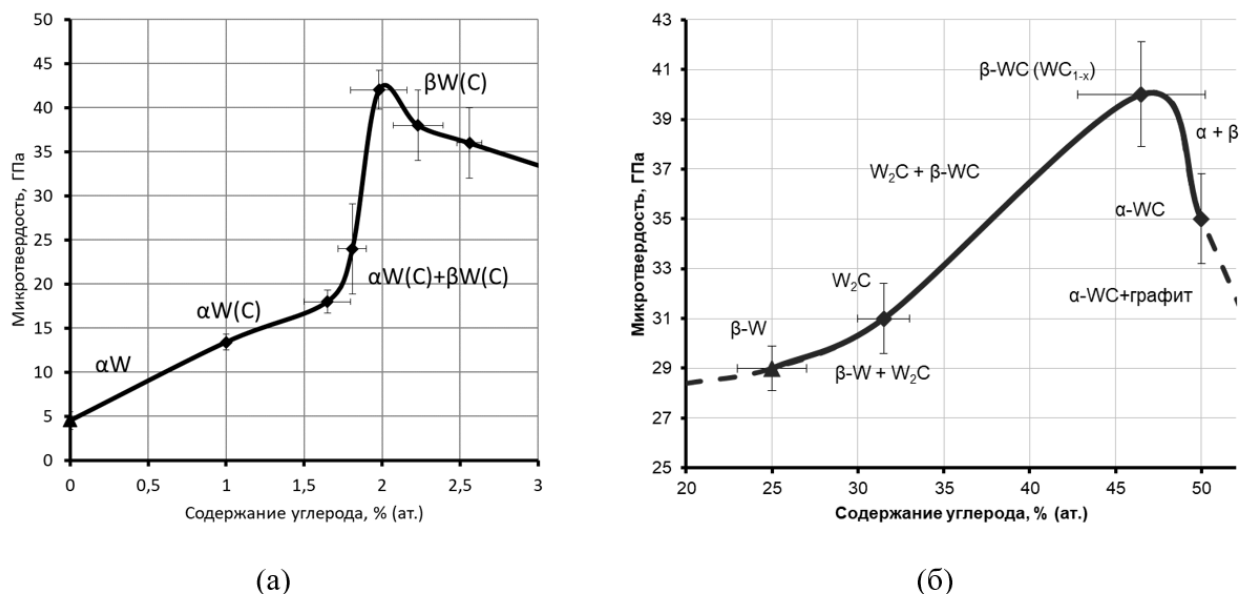


Рисунок 22. Микротвердость слоев системы W–C в зависимости от содержания углерода: а) микротвердость слоев на основе вольфрама, б) микротвердость карбидов вольфрама и их комбинаций [22].

Микротвердость вольфрама (рисунок 22а), полученного методом CVD выше микротвердости металлургического вольфрама на 10–30% и составляет величину порядка 5 ГПа. Далее, при появлении в осажденных слоях углерода, микротвердость возрастает до значений 17 – 19 ГПа. Углерод при этом неравновесно растворяется в кристаллической решетке вольфрама, а избыточный углерод, взаимодействуя с вольфрамом, выделяется в виде W_2C . Слои $\beta-W$ демонстрируют аномально высокую твердость, достигающую значений 40 ГПа, являясь при этом металлической фазой, обладающей, однако, широкой областью гомогенности с содержанием углерода 2–25% (ат.)

При дальнейшем росте концентрации углерода система находится в двухфазном состоянии $\beta-W + W_2C$ до тех пор, пока концентрация W_2C не достигает 100% (рисунок 22(б)). В этой области концентрации углерода вольфрам склонен образовывать карбиды (W_2C , WC_{1-x} , WC) и их смеси ($W_2C + WC_{1-x}$, $WC_{1-x} + WC$). Далее в осажденном слое образуется двухфазная система $WC + C_{\text{граф}}$, где $C_{\text{граф}}$ – графит.

Таким образом, микротвердость слоев системы W–C варьируется в пределах 4.5–42 ГПа, причем для получения покрытия той или иной твердости не требуются смена прекурсора и внесение изменений в конструкцию установки.

Механические свойства любого материала во многом определяются его структурой. Важную роль играет строение элементарной ячейки кристаллической решетки материала, размер зерен, количество структурных составляющих материала и т. п.

На рисунке 23 показана типичная микроструктура вольфрама, полученного методом CVD [13]. Видно, что вольфрам обладает ярко выраженной столбчатой структурой с поперечным размером зерна порядка 5–10 мкм и продольным размером порядка 100 мкм. Видно также, что поперечный размер зерна увеличивается при движении от подложки (на рисунке – снизу вверх). Столбчатую структуру можно устранить длительным рекристаллизационным отжигом, или введением дополнительных прекурсоров в процессе осаждения покрытия, например, силана (SiH_4) для периодического прерывания роста столбчатых кристаллитов [80].

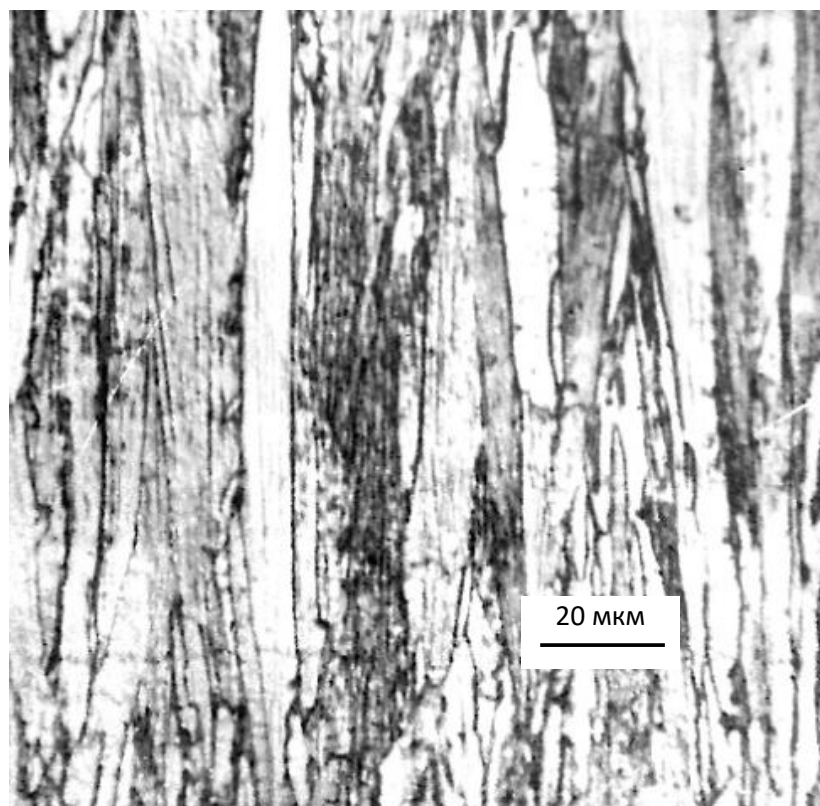


Рисунок 23. Металлографическое изображение поперечного шлифа вольфрама.

При добавлении в систему углеродсодержащих агентов меняется структура осадка. Так, при малой доле углерода, в зернах вольфрама можно заметить образование включений второй фазы, которая идентифицируется как W_2C (рисунок 24(а)) [83]. Размер и количество этих включений настолько малы, что они не могут быть замечены рентгеновским дифракционным анализом. Считается, что включения карбидной фазы ответственны за увеличение твердости вольфрамового слоя, то есть имеет место дисперсионное упрочнение.

При дальнейшем увеличении содержания углерода в покрытии увеличивается и доля карбидов в фазовом составе слоя. На рисунке 24(б) показана типичная микроструктура карбида дивольфрама W_2C . Характер структуры CVD–слоя существенно меняется: вместо столбчатой крупнозернистой структуры вольфрама

появляется равноосная мелкозернистая структура с размером зерна порядка 0,5 мкм. На рисунке 24(в) показана микроструктура кубического монокарбида вольфрама WC_{1-x} . Структура карбида близка к аморфной, однако отдельные кристаллиты четко просматриваются, и их размер оценивается в пределах 3–5 нм. Наличие кристаллической структуры подтверждается и дифракционной картиной, снятой на слое WC_{1-x} .

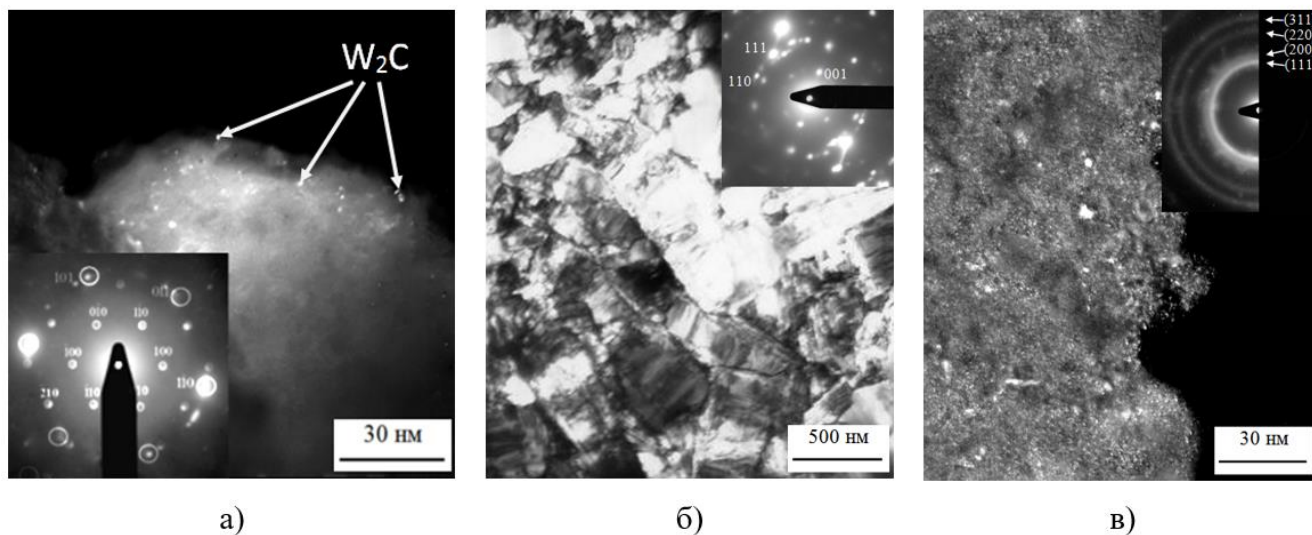


Рисунок 24. ПЭМ изображения структур твердых слоев системы W–C: а) композит на основе вольфрама; б) карбид дивольфрама W_2C ; в) кубический монокарбид вольфрама WC_{1-x} .

Для повышения сопротивления изнашиванию целесообразно нанесение защитного износостойкого покрытия. Эффективность износостойкого покрытия, по сравнению с применением изделий из твердых сплавов, обусловлена тем, что износ происходит исключительно на поверхности образца, поэтому упрочнение поверхностного слоя позволяет увеличить износостойкость изделия не в ущерб механической прочности изделия.

Износостойкость твердого покрытия во многом зависит от условий его эксплуатации. Наличие любой жидкости или твердых частиц на границе между трущимися поверхностями принципиально изменяет характер их износа. Также существенно и наличие ударных нагрузок, которые могут разрушать твердые, но хрупкие защитные покрытия, частицы которых, попадая в зону трения, усугубляют износ. Так или иначе, принято считать, что для однородных материалов с гладкой морфологией их износостойкость находится в прямой зависимости от микротвердости. рисунок 25 демонстрирует эту закономерность. На нем показаны результаты испытаний на износостойкость твердого покрытия на основе вольфрама микротвердостью 17 ГПа в сравнении с покрытием из карбида дивольфрама (W_2C),

твердым сплавом ВК-6 и быстрорежущей сталью Р6М5 в режиме сухого трения с вращающимся прижимным роликом из корунда. Видно, что износостойкость W_2C покрытия более чем в 10 раз выше износостойкости быстрорежущей стали Р6М5 и в два раза выше износостойкости твердого сплава ВК-6. Износостойкость твердого нанокompозита на основе вольфрама находится на уровне твердого сплава и более, чем в 5 раз, выше износостойкости быстрорежущей стали Р6М5 [82].

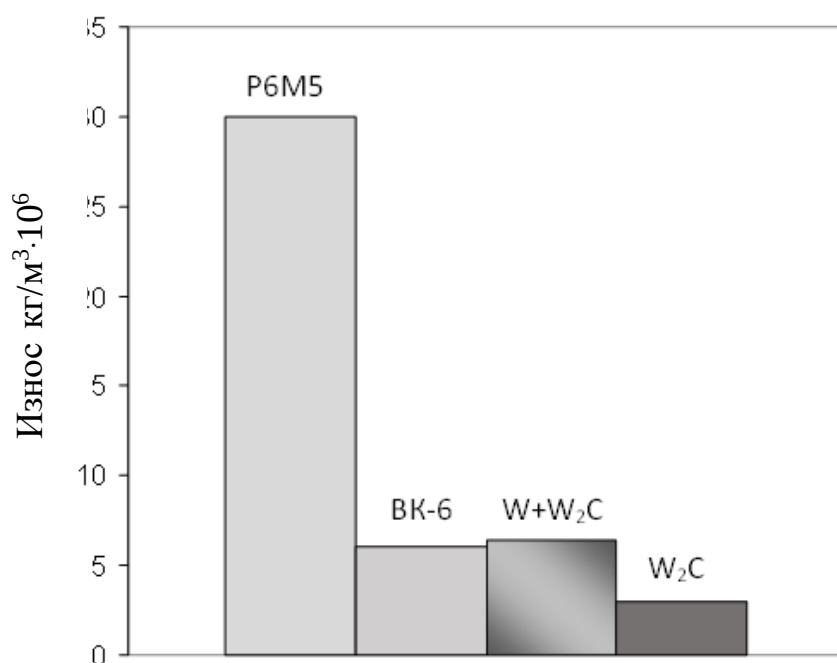


Рисунок 25. Износостойкость различных твердых материалов в сравнении с износостойкостью твердых CVD слоёв.

При выборе материала покрытия в первом приближении можно принять во внимание литературные данные о коррозионной стойкости вольфрама и его карбидов, полученных металлургическим методом. Однако следует иметь в виду, что состав и структурное состояние материала покрытия существенно отличаются от таковых для металлургических материалов, а толщина покрытия ограничена величиной 100 мкм для вольфрамовых покрытий и 20 мкм для карбидных покрытий. Поэтому для прогноза работоспособности покрытия целесообразно исследовать его антикоррозионную способность в конкретных условиях. В таблицах 6 и 7 представлены результаты испытаний покрытий системы W–C в растворах серной и азотной кислот [82].

W+W₂C–CVD твёрдый композит на основе вольфрама HV = 17 ГПа; W₂C–CVD карбид вольфрама HV = 33 ГПа; Р6М5 – быстрорежущая сталь HV = 8,5 ГПа; ВК-6 – твёрдый сплав HV = 18 ГПа.

Таблица 6. Коррозия CVD покрытий в растворах азотной кислоты [82].

Состав покрытия	Микротвердость, HV, ГПа	Скорость коррозии, Кп, мкм/год	
		6,3% (1 н.) HNO ₃	25% HNO ₃
W+W ₂ C	10	10	14
	17	12	15
W ₂ C	33	31	202
WC _{1-x}	40	9	252

Таблица 7. Коррозия CVD покрытий в растворах серной кислоты [82].

Состав покрытия	Микротвердость, HV, ГПа	Скорость коррозии, Кп, мкм/год	
		6,3% (1 н.) HNO ₃	25% HNO ₃
W+W ₂ C	10	3	0,3
	17	5	0,4
W ₂ C	33	6	11,0
WC _{1-x}	40	7	4,0

Из таблиц видно, что покрытия на основе вольфрама ожидаемо устойчивы в растворах серной и азотной кислот, а слои карбидов вольфрама устойчивы в слабых растворах азотной кислоты и в растворах серной кислоты.

В нейтральных и щелочных растворах естественной аэрации скорость коррозии покрытий на основе вольфрама не превышает 20 мкм/год [22, 88], однако при экспозиции в камере соляного тумана скорость коррозии может достигать 40 мкм/год [23], а первые коррозионные поражения появляются уже в первые 20 суток экспозиции (рисунок 26).

Важной структурной особенностью CVD покрытий является их низкая пористость, величина которой не превышает 0,04% для покрытия толщиной свыше 5 мкм [90]. Это позволяет применять эти покрытия в качестве самостоятельных защитных антикоррозионных износостойких слоев, не требующих дополнительной обработки. Однако в случае межоперационного хранения изделий с вольфрамовыми покрытиями требуется их консервационная обработка с целью защиты от атмосферной коррозии. В настоящее время в литературе отсутствуют данные об ингибиторной обработке поверхности, однако существует метод формирования защитных пленок из органосиланов, показавший свою эффективность для защиты вольфрама от воздействия нейтрального соляного тумана [91].

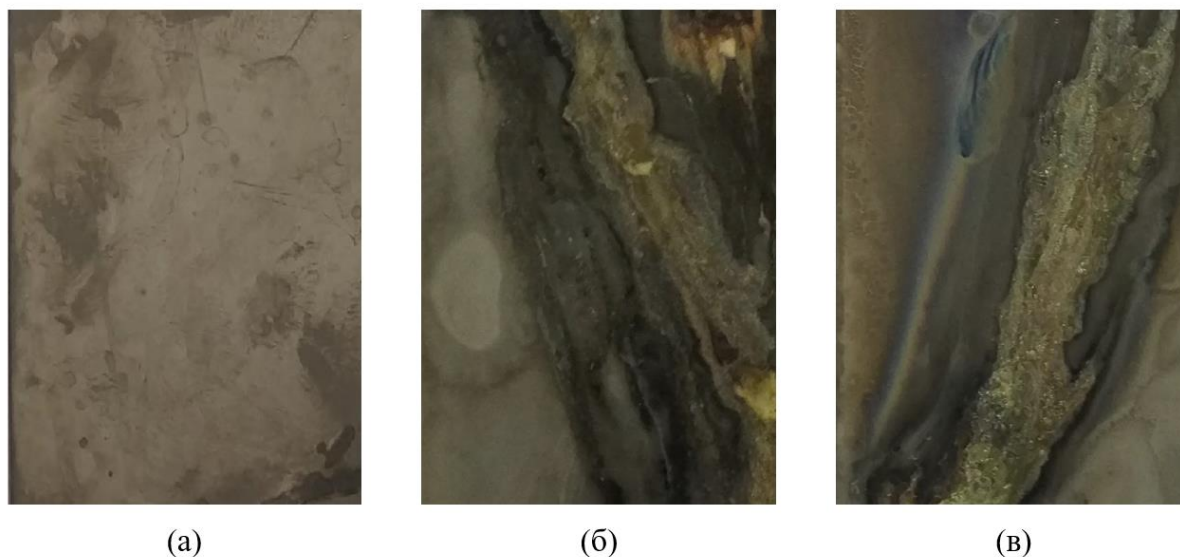


Рисунок 26. Коррозионные поражения на вольфрамовом покрытии после: а) 20 суток; б) 40 суток; в) 60 суток экспозиции в камере соляного тумана.

Покрытия на основе вольфрама могут быть нанесены на широкий спектр материалов: сплавы никеля, меди, кобальта, а также серебряные и золотые припои [13]. Однако существует проблема адгезионной прочности CVD покрытий к железосодержащим материалам (углеродистым и нержавеющей сталям) связанная с формированием на границе «подложка-покрытие» плохо сцепленных с основой фторидов железа в результате его взаимодействия со фторидной средой. Указанная проблема может быть решена применением промежуточных опорных слоев на основе никеля, получаемых методом электрохимической и химико-каталитической металлизации. В работках [92, 93] показано, что слои на основе системы Ni–P позволяют формировать прочную адгезионную связь в многослойном покрытии, при этом карбидовольфрамовый слой сохраняет свои антикоррозионные свойства.

Заключение

Вольфрам, карбиды вольфрама и покрытия на их основе уже нашли применение в промышленности в качестве защитных слоев, стойких к высокотемпературному воздействию в бескислородных атмосферах, а также в качестве износостойких покрытий в качестве упрочняющих добавок в легкоплавкие основы. Однако совокупность свойств вольфрамовых материалов определяет перспективы их использования и для антикоррозионных применений, как в качестве легирующих добавок, так и в виде самостоятельных покрытий системы W–C.

Сочетание механических и антикоррозионных свойств вольфрамовых материалов позволяет ожидать их активное внедрение в качестве защитных покрытий

для ответственных узлов оборудования химического и нефтегазового комплекса, работающих в условиях комплексного разрушающего воздействия, объединяющего факторы химической и механической природы, таких как трибокоррозия, коррозионная эрозия и кавитация.

Тем не менее, вольфрамсодержащие материалы не лишены недостатков, устранение которых требует проведения дальнейших исследований в области коррозионной науки, в том числе разработки ингибиторов коррозии, изучение коррозионно-электрохимического поведения покрытий в различных условиях, а также трибокоррозионные испытания. Также имеет перспективы разработка сплавов на основе вольфрама, получаемых различными методами, в том числе и химическим осаждением из газовой фазы.

Список литературы

1. M. Iannuzzi and G.S. Frankel, The carbon footprint of steel corrosion, *npj Mater. Degrad.*, 2022, **6**, 101. doi: [10.1038/s41529-022-00318-1](https://doi.org/10.1038/s41529-022-00318-1)
2. А.Н. Зеликман и Л.С. Никитина, *Вольфрам*, М.: Металлургия, 1978, 272 с.
3. E. Lassner and W. D. Schubert, *Tungsten. Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*, Springer Science + Business Media, 1999, 422 p.
4. H. Kim, H.J. Lee, S.H. Kim and C. Jang, Plasma thermal performance of a dual-process PVD/PS tungsten coating on carbon-based panels for nuclear fusion application, *Fusion Engineering and Design*, 2016, **109–111**, Part A., 590–595. doi: [10.1016/j.fusengdes.2016.02.040](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.02.040)
5. J.A. García Gallardo, M.A.N. Giménez and J.L. Gervasoni, Nuclear properties of Tungsten under 14 MeV neutron irradiation for fusion-fission hybrid reactors, *Ann. Nuc. Energy*, 2020, **147**, 107739. doi: [10.1016/j.anucene.2020.107739](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107739)
6. J. Xie, H. Lu, J. Lu, X. Song, S. Wu and J. Lei, Additive manufacturing of tungsten using directed energy deposition for potential nuclear fusion application, *Surf. Coat. Technol.*, 2021, **409**, 126884, doi: [10.1016/j.surfcoat.2021.126884](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126884)
7. R.A. Pitts, X. Bonnin, F. Escourbiac, H. Frerichs, J.P. Gunn, T. Hirai, A.S. Kukushkin, E. Kaveeva, M.A. Miller, D. Moulton, V. Rozhansky, I. Senichenkov, E. Sytova, O. Schmitz, P.C. Stangeby, G.D. Temmerman, I. Veselova and S. Wiesen, Physics basis for the first ITER tungsten divertor, *Nucl. Mater. Energy*, 2019, **20**, 100696, doi: [10.1016/j.nme.2019.100696](https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100696)
8. C. Bachmann, F. Arbeiter, L.V. Boccaccini, M. Coleman, G. Federici, U. Fischer, R. Kemp, F. Maviglia, G. Mazzone, P. Pereslavitsev, R. Roccella, N. Taylor, R. Villari, F. Villone, R. Wenninger and J.H. You, Issues and strategies for DEMO in-vessel component integration, *Fusion Eng. Des.*, 2016, **112**, 527–534. doi: [10.1016/j.fusengdes.2016.05.040](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.05.040)

-
9. Z. Harutyunyan, O. Ogorodnikova, Y. Gasparyan, V. Efimov, I. Sorokin, N. Sergeev and S. Kanashenko, Tungsten fuzz annealing effect on deuterium retention in polycrystalline tungsten, *J. Nucl. Mater.*, 2022, **567**. doi: [10.1016/j.jnucmat.2022.153811](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153811)
 10. R. Zalavutdinov, A. Novokhatsky, V. Gusev, V. Bukhovets, A. Gorodetsky, V. Kuznetsov, N. Litunovsky, A. Makhankov, I. Mazul and E. Mukhin, Electron beam treatment of tungsten mock-ups, *Phys. Scr.*, 2017, **170**, . 014043. doi: [10.1088/1402-4896/aa8b00](https://doi.org/10.1088/1402-4896/aa8b00)
 11. PDF-2 Data Books Sets 1-59 Inorganic and Organic Data, *ICDD*. Newtown Square, 2009. 250 p.
 12. Y. Hua, J. Wang, J. Ma, S. Chen, C. Lai and D. Englsenden, Effect of yttrium doping on the formation and stability of β -tungsten powder, *Int J Refract Hard Met*, 2018, **72**, 71–77. doi: [10.1016/j.jirmhm.2017.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2017.12.006)
 13. А.И. Красовский, Р.К. Чужко, О.А. Балаховский, В.Р. Трегулов, Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла, М.: Наука, 1981, 261 с.
 14. Scientific Group Thermodata Europe. Thermodynamic Properties of Inorganic Materials, *Springer*, 1999, 390 p.
 15. Н.П. Лякишева, Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: т. 1. М.: Машиностроение, 1996, 992 с.
 16. А.С. Курлов, А.И. Гусев, Физика и химия карбидов вольфрама, М.: Физматлит, 2014, 272 с.
 17. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, *NACE, Houston. TX.*, 1974, 250 p.
 18. Y.J. Seo and S.W. Park, Application of potential-pH diagram and potentiodynamic polarization of tungsten, *Trans. Electron. Mater.*, 2006, **7**, 3, 108–111. doi: [10.4313/TEEM.2006.7.3.108](https://doi.org/10.4313/TEEM.2006.7.3.108)
 19. R.S. Lillard, G.S. Kanner and D.P. Butt, The nature of oxide films on tungsten in acidic and alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, No. 8, 2718–2725. doi: [10.1149/1.1838704](https://doi.org/10.1149/1.1838704)
 20. M. Anik, Anodic behavior of tungsten in H_3PO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 /KOH solutions, *Turk J Chem*, 2002, No. 26, 915–924.
 21. M. Anik and Osseo-Asar, Effect of pH on the anodic behavior of tungsten, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, no. 6, B224–B233. doi: [10.1149/1.1471544](https://doi.org/10.1149/1.1471544)
 22. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskii, T.V. Rybkina, V.P. Kuzmin, A.A. Shaporenkov and A.G. Avanesyan, Mechanical properties and corrosion resistance of hard β -W based CVD coatings in aqueous NaCl solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, no. 7, 1341–1344. doi: [10.1134/S2070205119070037](https://doi.org/10.1134/S2070205119070037)

-
23. Н.А. Гладких, В.В. Душик, А.А. Шапоренков, А.В. Шапагин, Ю.Б. Макарычев, А.В. Гордеев и А.И. Маршаков, Водная суспензия, содержащая органосилан, ингибитор коррозии и промотор поликонденсации, и способ получения защитных пленок на поверхности вольфрама и покрытий на его основе из водной суспензии, содержащей органосилан, ингибитор коррозии и промотор поликонденсации, 2021, Патент RU2744336C1.
24. Д.Г. Туфанов, *Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов*, М.: Металлургия, 1990, 320 с.
25. В.В. Батраков, В.П. Батраков, Л.Н. Пивоварова и В.В. Соболев, *Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты*, М.: Металлургия, 1990, 320 с.
26. В.Г. Сыркин, *CVD-метод. Химическая парофазная металлизация.*, М.: Наука, 2000, 496 с.
27. Ю.М. Королев, В.И. Столяров, *Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом*, М.: Металлургия, 1981, 184 с.
28. O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev and A.S. Portnyagin, SPS hard metal alloy WC-8Ni-8Fe fabrication based on mechanochemical synthetic tungsten carbide powder, *J. Alloys Compd.*, 2020, Vol. 816, . 152547. doi: [10.1016/j.jallcom.2019.152547](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152547)
29. В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров и Л.К. Дружинин, Порошковая металлургия и напыленные покрытия, М.: Металлургия, 1987, 792 с.
30. В.А. Фальковский и Л.И. Клячко, *Твердые сплавы*, М.: Руда и металлы, 2005, 416 с.
31. A.S. Kurlov, A.A. Rempel, Yu.V. Blagoveshenskii, A.V. Samokhin and Y.V. Tsvetkov, Hard alloys WC-Co (6 wt %) and WC-Co (10 wt %) based on nanocrystalline powders, *Dokl. Chem.*, 2011, **439**, 213—218. doi: [10.1134/S0012500811070068](https://doi.org/10.1134/S0012500811070068)
32. M. Wang, L. Du and Y. Xu, Surface microstructure evolution mechanism of WC-Co hard alloy treated by high current pulsed electron beam, *Vacuum*, 2022, **Vol. 202**, . 111139. doi: [10.1016/j.vacuum.2022.111139](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111139)
33. O.O. Shichalin, I.Yu. Buravlev, E.K. Papynov, A.V. Golub, A.A. Belov, A.A. Buravleva, V.N. Sakhnevich, M.I. Dvornik, N.M. Vlasova, A.V. Gerasimenko, V.P. Reva and A.A. Yudakov, Comparative study of WC-based hard alloys fabrication via spark plasma sintering using Co, Fe, Ni, Cr, and Ti binders, *Int J Refract Hard Met*, 2022, **102**, . 105725. doi: [10.1016/j.ijrmhm.2021.105725](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105725)
34. P. Pereira, A.M. Ferro Rocha, J. Sacramento, F.J. Oliveira, A.M.R. Senos, L.F. Malheiros and A.C. Bastos, Corrosion resistance of WC hardmetals with different Co and Ni-based binders, *Int J Refract Hard Met*, 2022, **104**, 105799. doi: [10.1016/j.ijrmhm.2022.105799](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105799)

-
35. T. Tang, X. Xiao, K. Xu, M. Lou, X. Hu, S. Li, W. Zhang, Z. Fan and K. Chang, Corrosion-resistant WC-Co based cemented carbides: Computational design and experimental verification, *Int J Refract Hard Met*, 2023, **110**, 106044. doi: [10.1016/j.ijrmhm.2022.106044](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106044)
36. Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький и И.Е. Галль, Гальванотехника: Справ., М.: Металлургия, 1987, 736 с.
37. Y. Huang, S. Bai, H. Zhang, Y. Ye and L. Zhu, Electrochemical studies of Ir coating deposition from NaCl-KCl-CsCl molten salts, *Surf. Coat. Technol.*, 2017, **322**, 76–85. doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.05.032](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.032)
38. U. Fastner, T. Steck, A. Pascual, G. Faflek and G.E. Nauer, Electrochemical deposition of TiB₂ in high temperature molten salts, *J. Alloys Compd.*, 2008, **452**, no. 1, 32–35. doi: [10.1016/j.jallcom.2007.02.130](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.130)
39. V. Danek, M. Chrenková and A. Silný, Thermodynamic and structural aspects of electrochemical deposition of metals and binary compounds in molten salts, *Coord Chem Rev*, 1997, **167**, 1–48. doi: [10.1002/chin.199813249](https://doi.org/10.1002/chin.199813249)
40. M. Li, Y. Zhang and H. Li, Electrochemical formation of Mg–La–Mn alloys by coreduction of Mg(II), La(III) and Mn(II) in LiCl+KCl molten salts, *J. Rare Earths*, 2022, **40**, no. 3, 501–507. doi: [10.1016/j.jre.2020.12.013](https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.12.013)
41. H. Du and G. Tian, The effect of alkyl chain length on imidazole chloroaluminate ionic liquid Pt(111) interface and aluminum deposition: A DFT-D3 study, *Chem. Phys.*, 2023, **568**, . 111842. doi: [10.1016/j.chemphys.2023.111842](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.111842)
42. E.B Molodkina, M.R. Ehrenburg and A.V. Rudnev, Electrochemical codeposition of sm and co in a dicyanamide ionic liquid, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, **58**, no. 12, 1083–1093. doi: [10.1134/S1023193522120059](https://doi.org/10.1134/S1023193522120059)
43. E.B. Molodkina, M.R. Ehrenburg, I.A. Arkhipushkin, and A.V. Rudnev, Interfacial effects in the electro(co)deposition of nd, fe, and nd-fe from an ionic liquid with controlled amount of water, *Electrochim. Acta*, 2021, **398**, . 139342. doi: [10.1016/j.electacta.2021.139342](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139342)
44. S. Higashino, Y. Takeuchi, M. Miyake, T. Ikenoue, M. Tane and T. Hirato, Tungsten(II) chloride hydrates with high solubility in chloroaluminate ionic liquids for the electrodeposition of Al–W alloy films, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, **912**, . 116238. doi: [10.1016/j.jelechem.2022.116238](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116238)
45. A.V. Bhujbal, K.A. Venkatesan and B.M. Bhanage, Electrochemical deposition of nanocrystalline aluminum from a protic ionic liquid on mild steel, *J. Mol*, 2021, **326**, . 115275. doi: [10.1016/j.molliq.2021.115275](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115275)
46. А.Б. Дровосеков, А.Д. Алиев и Н.В. Рожанский, Химико-каталитическое осаждение сплавов Ni-W-P из растворов с глицином и яблочной кислотой, *Практика противокоррозионной защиты*, 2018, **90**, № 4, 9–14. doi: <http://www.doi.org/10.31615/j.corros.prot.2018.90.4-1>

-
47. V.M. Krutskikh, A.B. Drovosekov, Yu.D. Gamburg, A.D. Aliev, B.F. Lyakhov, V.M. Martynenko and Yu.M. Shul'ga, Electroless deposition and properties of co-re-b alloys, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, **52**, no. 2, 106—114. doi: [10.1134/S1023193516020075](https://doi.org/10.1134/S1023193516020075)
48. А. Б. Дровосеков, В.М. Крутских и А.Д. Алиев, Электроосаждение сплава Ni-P из электролита с добавками молочной и фосфористой кислот, *Практика противокоррозионной защиты*, 2016, **Т. 81**, № 3, 55—62.
49. H. Akatsuka, T. Andalib, B. Bell, et al. Characterization of electroless nickel-phosphorus plating for ultracold-neutron storage, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, 2023, **1049**, . 168106. doi: [10.48550/arXiv.2208.05590](https://doi.org/10.48550/arXiv.2208.05590)
50. C. Y. Lee, J. L. Lee, S.Y. Jian, C.A. Chen, S.L. Aktug and M.D. Ger, The effect of fluoride on the formation of an electroless Ni-P plating film on MAO-coated AZ31B magnesium alloy, *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, **19**, 542—556. doi: [10.1016/j.jmrt.2022.05.081](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.081)
51. M.B. Porto, L.B. Alvim, and A.F de Almeida Neto, Nickel removal from wastewater by induced co-deposition using tungsten to formation of metallic alloys, *J. Clean. Prod.*, 2017, **142**, no. 4, 3293—3299. doi: [10.1016/j.jclepro.2016.10.140](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.140)
52. G.L. Devis and C. H. R.Gentry, *The electrodeposition of tungsten*, Metallurgia, 1956, **53**, 3—17.
53. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, 2, Academic Press, New York, USA, 1963, 179 p.
54. A. V. Telezhkina, V.V. Kuznetsov, E.A. Filatova, N.E. Nekrasova, V.V. Zhulikov and V.A. Kolesnikov, Corrosion and physical-mechanical properties of Cr-P-W alloy obtained by electrodeposition from water-dimethylformamide electrolytes, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **5**, 6, 1134—1141. doi: [10.1134/S2070205119060315](https://doi.org/10.1134/S2070205119060315)
55. V.M. Krutskikh, A.B. Drovosekov and V.M. Ivanov, Studies of chemical-catalytic formation of Ni-Re (Mo, W)-B alloys, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, **52**, no. 9, 873—884. doi: [10.1134/S1023193516090056](https://doi.org/10.1134/S1023193516090056)
56. V.V. Kuznetsov, Yu.D. Gumburg, M.V. Zhalnerov, V.V. Zhulikov and R.S. Batalov, Reaction of Hydrogen Evolution on Co-Mo (W) and Ni-Re Electrolytic Alloys in Alkaline Media, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, **52**, no. 9, 901—909. doi: [10.1134/S1023193516090056](https://doi.org/10.1134/S1023193516090056)
57. А.Б. Дровосеков, Сравнение коррозионно-защитных свойств химико-каталитических покрытий Ni-P и Ni-W-P, *Практика противокоррозионной защиты*, 2020, **Т. 25**, № 2, 66—71. Doi: [10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-8](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-8)
58. Y. Zhai, X. Guo, Y. He and Z. Li, Corrosion resistance and mechanical properties of electrodeposited Co-W/ZrO₂ composite coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2023, **18**, no. 3, . 100015.

-
59. С.С. Адилова, А.Б. Дровосеков, А.Д. Алиев и А.А. Ширяев, Электрохимическое осаждение сплава Ni-W-P, *Практика противокоррозионной защиты*, 2020, **Т. 25**. № 1, 51—58. doi: [0.31615/j.corros.prot.2020.95.1-7](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-7)
60. F. Sourani, K. Raeissi, M.H. Enayati, M. Kharaziha, A. Hakimizad, G. Blugan and H.R. Salimijazi, Corrosion and tribocorrosion behavior of ZrO₂-Al₂O₃ composite coatings developed by plasma electrolytic oxidation for load-bearing implants, *J. Alloys Compd.*, 2022, **920**, . 165856. doi: [10.1016/j.jallcom.2022.165856](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165856)
61. A. Ren, M. Kang and X. Fu, Tribological behavior of Ni/WC–MoS₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition with different nano-MoS₂ doping concentrations, *Eng Fail Anal*, 2023, **143**, . 106934.
62. A. Ren, M. Kang and X. Fu, Corrosion behaviour of Ni/WC-MoS₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition with different MoS₂ doping concentrations, *Appl. Surf. Sci.*, **613**, 2023, 155905. doi: [10.1016/j.apsusc.2022.155905](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155905)
63. M.R. Akbarpour, A.F. Gharibi and H. Rashedi, Pulse-reverse electrodeposition of Ni-Co/graphene composite films with high hardness and electrochemical behavior, *Diam Relat Mater*, 2023, **133**, . 109720. doi: [10.1016/j.diamond.2023.109720](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109720)
64. N. Elkhoshkhany, A. Hafnway and A. Khaled, Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating, *J. Alloys Compd.*, 2017, **695**, 1505—1514. doi: [10.1016/j.jallcom.2016.10.290](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.290)
65. Y. Zhao, J. Tang, N. Ye, W. Zhou, C.L. Wei and D.-J. Liu, Influence of additives and concentration of WC nanoparticles on properties of WC–Cu composite prepared by electroplating, *T NONFERR METAL SOC*, 2020, **30**, no. 6, 1594—1604. doi: [10.1016/S1003-6326\(20\)65322-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65322-5)
66. M. Rezaei-Sameti, S. Nadali, J. Rajabi and M. Rakhshi, The effects of pulse electrodeposition parameters on morphology, hardness and wear behavior of nano-structure Cr–WC composite coatings, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1020**, 23—27. doi: [10.1016/j.molstruc.2012.03.069](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.069)
67. Р.С. Сайфулин, *Композиционные покрытия и материалы*, М.: Химия., 1977, 272 с.
68. Р.Е. Фомина, Г.Г. Мингазова, Р.С. Сайфуллин, С.В. Водопьянова и Л.Р. Хабибрахманова, *Композиционные электрохимические покрытия с матрицей из никеля с включениями наночастиц Al₂O₃*, Вестник Казанского технологического университета, 2010, **5**, 136—141.
69. Р.Е. Фомина, Г.Г. Мингазова, Р.С. Сайфуллин, С.В. Водопьянова и Р.К. Ксенофонтова, *Влияние наночастиц Al₂O₃ на свойства покрытий никелем*, Вестник Казанского технологического университета, 2010, **8**, 82—87.
70. Н.И. Полушин, А.В. Кудинов, В.В. Журавлев, Н.Н. Степарева и А.Л. Маслов *Дисперсное упрочнение алмазного композиционного электрохимического покрытия*, Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011, № 4, 49—53.

-
71. M.I. Boulos, P.L. Fauchais and J.V.R Heberlein, *Thermal spray fundamentals. From powder to part*, Springer, 2021, 1147 p.
72. С.С. Бартенев, Ю.Р. Федько и А.И. Григорьев, *Детонационные покрытия в машиностроении*, М.: Машиностроение, 1982, 45—86.
73. Ю.А. Пустов, А.С. Золотарев, Н.А. Гладких, В.И. Калита, Д. И. Комлев, А.А. Радюк и А.Ю. Иванников, *Структура и коррозионно-электрохимическое поведение систем "аморфное плазменное покрытие на основе железа - стальная подложка*, Физика и химия обработки материалов., 2015, № 3, С. 35—43.
74. Д.И. Станчев, К.А. Яковлев и В.В. Ливенцев, Оптимизация процесса упрочнения воздушно-плазменных покрытий роликовым инструментом при восстановлении деталей машин лесного комплекса, *Математическое моделирование, компьютерная оптимизация технологий, параметров оборудования и систем управления лесного комплекса: Сб. научных трудов*, Воронеж: ВГЛТА, 1996, 53—55.
75. D.M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Noyes publications, U.S.A., 1998, 945 p.
76. M.B. Zellner and J.G. Chen, Synthesis, characterization and surface reactivity of tungsten carbide (WC) PVD films, *Surf. Sci.*, 2004, **569**, no. 1—3, 89—98. doi: [10.1016/j.susc.2004.07.029](https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.07.029)
77. H. Kim, H.J. Lee, S.H. Kim, J.-M. Song and C. Jang, Performance of a dual-process PVD/PS tungsten coating structure under deuterium ion irradiation, *Fusion Eng. Des.*, 2016, **109–111**, Part A, 353–358. doi: [10.1016/j.fusengdes.2016.02.099](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.02.099)
78. E. Quesnel, Y. Pauleau, P. Monge-Cadet and M. Brum, Tungsten and tungsten-carbon PVD multilayered structures as erosion-resistant coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 1993, **62**, no. 1–3, 474–479. Doi: [10.1016/0257-8972\(93\)90286-W](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90286-W)
79. Б.А. Рычков, Н.Г. Ануфриев и Р.Х. Залавутдинов, Электрохимическое исследование защитных свойств покрытий оксидов титана на нержавеющей стали, *Практика противокоррозионной защиты*, 2016, **79**, no. 1, 12–25.
80. O. Hugh, *Handbook of chemical vapor deposotion (CVD). Principles, technology and application. Second Edition*. Noyes publications, U.S.A., 1999, 506 p.
81. Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.В. Душик и Т.В. Рыбкина, Новый низкотемпературный метод нанесения твердых наноструктурированных покрытий на изделия сложной формы, *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2013, **6**, 9–15.
82. Yu.V. Lakhotkin, V.V. Dushik, V.P. Kuz'min and N.V. Rozhanskii, Nanostructured hard coatings: the key to safe operation of equipment in extreme conditions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, **51**, No. 7, 1165–1169. doi: [10.1134/S2070205115070114](https://doi.org/10.1134/S2070205115070114)
83. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits, T.V. Rybkina and V.P. Kuzmin, The formation of tungsten and tungsten carbides by cvd synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes, *Mater. Lett.*, 2018, **228**, no. 10, 164–167. doi: [10.1016/j.matlet.2018.06.003](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.003)

-
84. Ю.В. Лахоткин и В.Л. Гончаров, Равновесная адсорбция фторидов из газовой фазы на монокристаллах вольфрама, *Коррозия: материалы, защита.*, 2007, 5, 1–7.
85. Yu.V. Lakhotkin, Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase, *Protection of Metals*, 2008, **44**, No. 4, 319–332. doi: [10.1134/S0033173208040024](https://doi.org/10.1134/S0033173208040024)
86. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii and R.K. Zalavutdinov, IR study of the transformation of wf6 on a w substrate, *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, 2019, **13**, No. 5, 919–924. doi: [10.1134/S1027451019050264](https://doi.org/10.1134/S1027451019050264)
87. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskii, T.V. Rybkina, A.A. Shaporenkov and V.E. Maschenko, Corrosion and electrochemical behavior of β -w cvd coatings in NaCl solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, no. 7, 1321–1324. doi: [10.1134/S2070205120070059](https://doi.org/10.1134/S2070205120070059)
88. V.V. Dushik, Y.V. Lakhotkin, V.P. Kuzmin, T.V. Rybkina, N.V. Rozhanskii and B.A. Rychkov, The corrosion and electrochemical behavior of tungsten-based cvd coatings in alkaline aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, **54**, no. 7, 1315–1319. doi: [10.1134/S2070205118070092](https://doi.org/10.1134/S2070205118070092)
89. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskii, T.V. Rybkina, A.A. Shaporenkov and V.E. Mashchenko, Corrosion and electrochemical behavior of β -W CVD coatings in NaCl solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, **56**, no. 7, 1331–1324. doi: [10.31044/1813-7016-2019-0-12-29-32](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-12-29-32)
90. D. Ma, T. J. Harvey, Y.N. Zhuk, R.G. Wellman, J. Robert and K. Wood, Cavitation erosion performance of CVD W/WC coatings, *Wear*, 2020, 203276, 452–453. doi: [10.1016/j.wear.2020.203276](https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203276)
91. N.A. Shapagina and V.V. Dushik, Application of electrophoretic deposition as an advanced technique of inhibited polymer films formation on metals from environmentally safe aqueous solutions of inhibited formulations, *Materials*, 2023, **16**, no. 1, . 19. doi: [10.3390/ma16010019](https://doi.org/10.3390/ma16010019)
92. V.V. Dushik, E.A. Ruban, A.A. Shaporenkov, A.B. Drovosekov, N.V. Rozhanskii and N.A. Gladkikh, Mechanical properties and corrosion-electrochemical behavior of multilayer coatings of the ni-p and w-c systems obtained by chemical-catalytic metallization and chemical vapor deposition. part 1: Structure and mechanical properties of coatings, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2022, **58**, no. 7, 76–81. doi: [10.1134/S2070205122070048](https://doi.org/10.1134/S2070205122070048)
93. В.В. Душик, К.С. Левдикова, А.А. Шапоренков, В.М. Крутских, Т.В. Рыбкина и Н.А. Гладких, Механические свойства и коррозионно-электрохимическое поведение многослойных покрытий системы ni-p и w-c, получаемых методами химико-каталитической металлизации и химического газофазного осаждения. Часть 2: Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий, *Коррозия: материалы, защита*, 2022, 2, 43–46. doi: [10.31044/1813-7016-2022-0-2-43-48](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2022-0-2-43-48)

Advanced anticorrosive coatings based on tungsten, its alloys and compounds

V.V. Dushik,* A.A. Shaporenkov and N.A. Shapagina

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

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

Abstract

This paper summarizes the current understanding of tungsten and its alloys in the context of their use as corrosion-resistant materials and corrosion-resistant coatings. The basic properties of systems based on tungsten and its alloys are presented, including structural, physical and mechanical, and chemical characteristics. Particular attention is paid to corrosion resistance and methods of obtaining tungsten-based materials and coatings.

Keywords: *tungsten, tungsten compounds, corrosion, coatings.*

УДК 620.193.3

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

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

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

**E-mail: skay54@ya.ru*

Аннотация

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

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

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

Введение

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

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

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

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

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

Методика эксперимента

1.1 Образцы и электроды

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

Плоские образцы, предназначенные для коррозионных опытов, имели размеры 30х50х3 мм и отверстие для крепления в испытательных ячейках и камерах. Цилиндрические электроды диаметром 10 мм имели на одном из торцов отверстие с резьбой для стержня–держателя. Электроды запрессовывали в обойму из тефлона, чтобы исключить взаимодействие боковых поверхностей с электролитом при проведении тестов. Рабочей поверхностью при этом служил нижний торец цилиндра.

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

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

1.2. Электрохимические исследования.

1.2.1 Вольтамперометрические тесты.

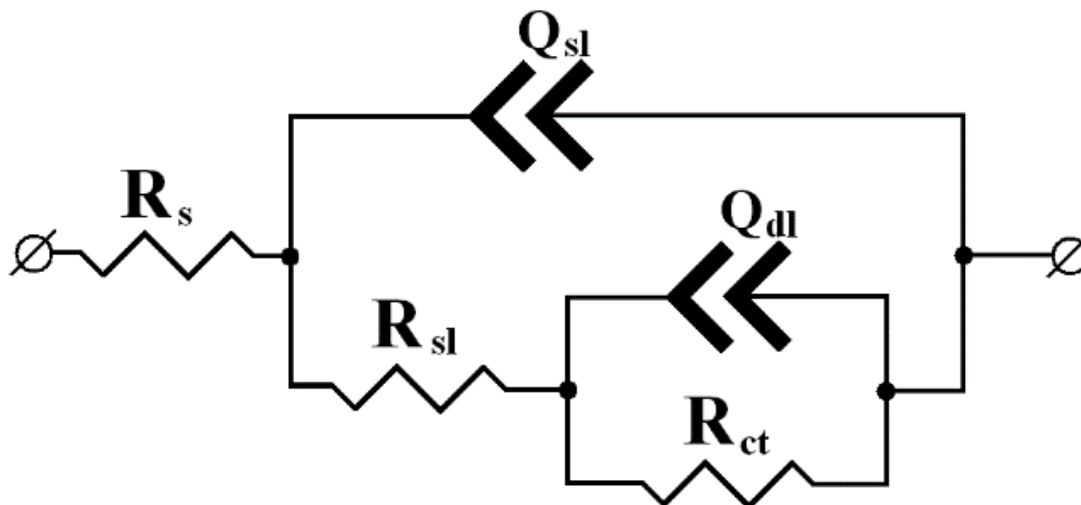
В вольтамперометрических опытах использовали потенциостат ИРС–рго (РФ) и стандартную трёхэлектродную ячейку с разделёнными электродными пространствами. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Потенциалы (E) измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Опыты проводили в боратном буферном растворе с $\text{pH} = 7,36$ и содержанием хлорида натрия 0,001 М. Электроды помещали в ячейку с электролитом, выдерживали 5 мин и поляризовали в анодную область от установившегося E (E_o) со скоростью развертки 0,2 мВ/с. Защитные свойства КИН оценивали по значениям E питтингообразования (E_{no}), а также E пробоя (E_{np}) и противопиттнгового базиса ($\Delta E = E_{no} - E_o$). За E_{no} принимали E , при котором на поляризационных кривых появлялись токовые осцилляции или при их отсутствии, E_{np} . E_{np} считали E , соответствующий плотности анодного тока (i) 5 мкА/см².

1.2.2. Спектроскопия электрохимического импеданса.

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

Здесь R_s —сопротивление объёмного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки; R_{sl} —сопротивление поверхностных слоёв (окисно–гидроксидных и адсорбционных); R_{ct} —поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса; Q_{sl} - элемент постоянной фазы, характеризующий ёмкость поверхностных оксидных и/или

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



Рисунки 1. Эвивалентная схема.

Импеданс элемента постоянной фазы описывали уравнением:

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

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

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

Степень защиты стального электрода вычисляли по формуле:

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

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

1.3 Коррозионные испытания.

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

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

1.4. Эллипсометрия

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

Результаты и обсуждение

2.1. Электрохимические исследования.

2.1.1 Вольтамперометрические тесты.

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

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

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

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

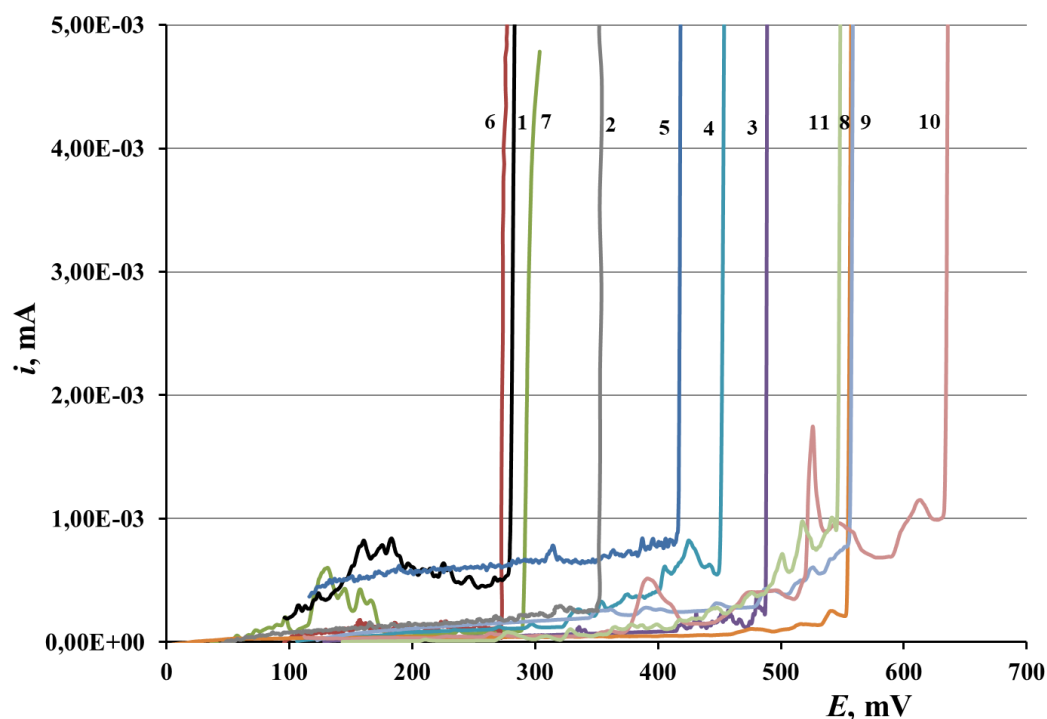


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые стального электрода в ИС -1, после ТО без КИН- 2 и КО в парах ЛК-3, ОДА-4, БТА-5, ТТА- 6, ХБТА-7, ЛК+ОДА - 8, ЛК+ОДА+БТА-9, ЛК+ОДА+ТТА-10, ЛК+ОДА+ХБТА-11.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.2 Спектроскопия электрохимического импеданса.

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

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

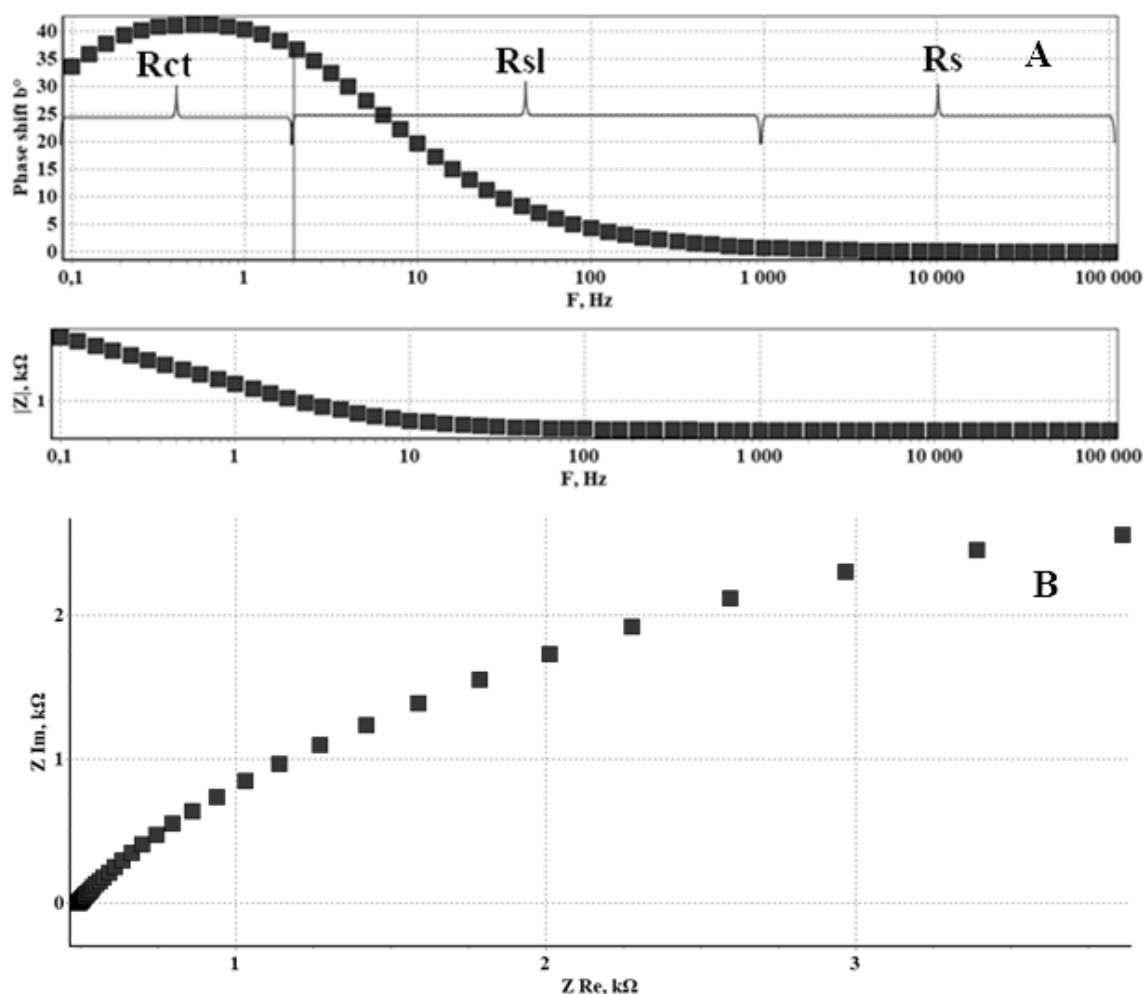


Рисунок 3. Диаграммы Боде (А) и Найквиста (В) стального электрода в ИС.

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

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

Продолжение таблицы 2.

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

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

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

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

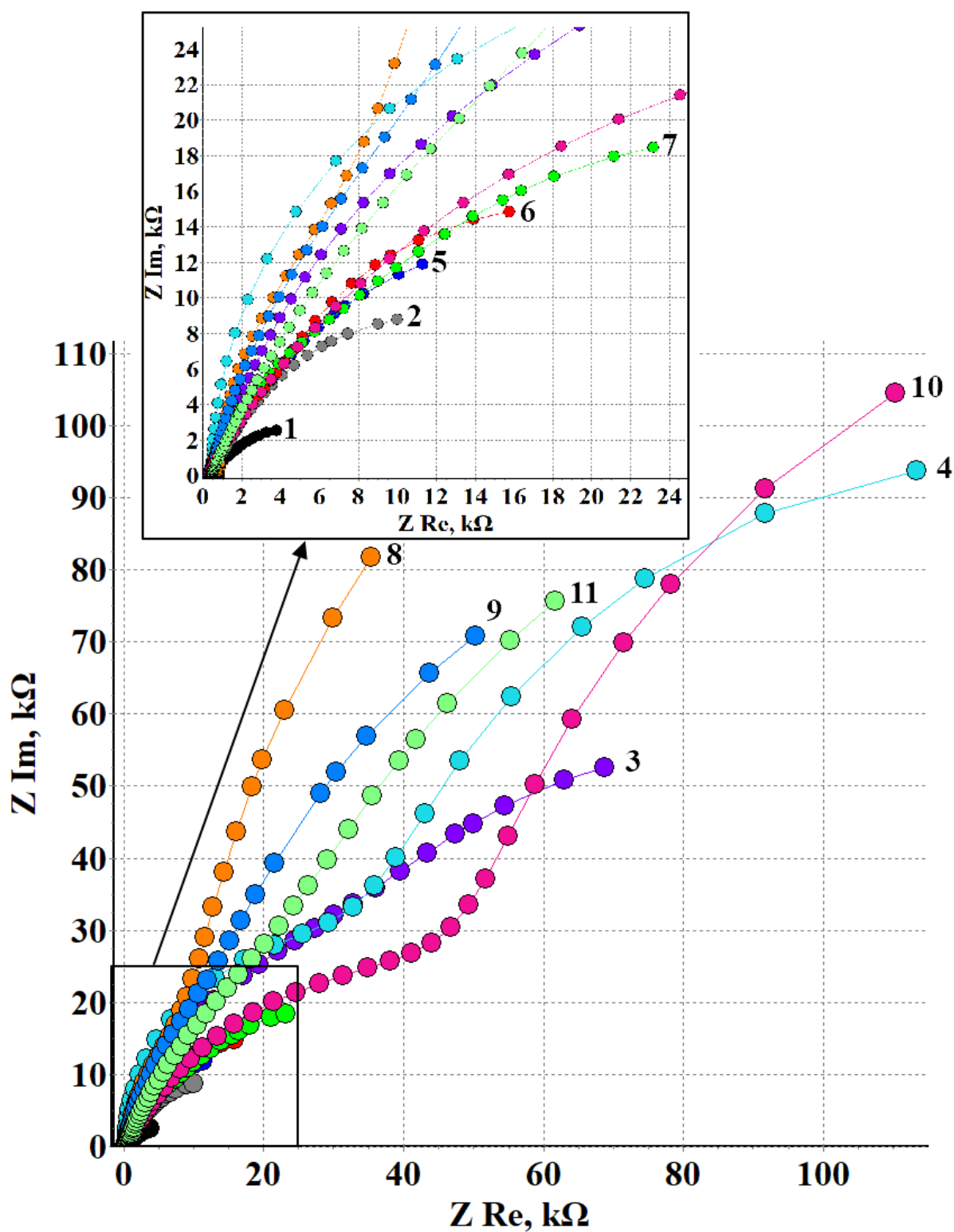


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста стального электрода в ИС -1, после ТО без КИН- 2 и КО в парах ЛК-3, ОДА-4, БТА-5, ТТА- 6, ХБТА-7, ЛК+ОДА - 8, ЛК+ОДА+БТА-9, ЛК+ОДА+ТТА-10, ЛК+ОДА+ХБТА-11.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 3. Степени защиты стали КИН по блокировочному (γ_{sl}) и активационному (γ_{ct}) механизмам.

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

2.2 Коррозионные испытания.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Здесь величины $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ характеризуют защитные свойства индивидуальных соединений, составляющих n -компонентную смесь, а τ_0 – холостой опыт.

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

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

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

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

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

2.3. Эллипсометрия

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

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

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

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

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

Выводы

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

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

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

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

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

Список литературы

1. Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов и А.Ю. Лучкин, Метод защиты металлов от атмосферной коррозии. Патент РФ 2649354, 02.04.2018.
2. O.A. Goncharova; N.N. Andreev, A.Y. Luchkin; Y.I. Kuznetsov; N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Protection of copper by treatment with hot vapors of octadecylamine, 1, 2, 3-benzotriazole, and their mixtures. *Mater. Corros.*, 2018, **70**, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366).
3. A.Y. Luchkin, O.A. Goncharova; N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely; Y.I. Kuznetsov and N.N. Andreev, Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2021, **14**, 7181. doi: [10.3390/ma14237181](https://doi.org/10.3390/ma14237181).
4. H.-L. Zhang, T.-F. Ma, L.-X. Gao, D.-Q. Zhang, G.-A. Wei, H.-B. Yan and S.-L., Vapor phase assembly of urea-amine compounds and their protection against the atmospheric corrosion of carbon steel. *J. Coat. Technol. Res.*, 2020, **17**, 503–515. doi: [10.1007/s11998-019-00301-7](https://doi.org/10.1007/s11998-019-00301-7)
5. H.-L. Zhang, D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, Y.-Y. Liu, H.-B. Yan, S.-L. Wei and T F. Ma, Vapor phase assembly of benzotriazole and octadecylamine complex films on aluminum alloy surface *J. Coat. Technol. Res.*, 2021, **18**, 35–446. doi: [10.1007/s11998-020-00405-5](https://doi.org/10.1007/s11998-020-00405-5)
6. O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva and D.S. Kuznetsov, A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **3**, 340–351. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-5)
7. O.A. Goncharova; A.Y. Luchkin; N.P. Andreeva; V.E. Kasatkin; S.S. Vesely; Y.I. Kuznetsov and N.N. Andreev, Mutual Effect of Components of Protective Films Applied on Copper and Brass from Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, **15**, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541);
8. A. Luchkin, O. Goncharova, I. Arkhipushkin, N. Andreev and Y. Kuznetsov, The effect of oxide and adsorption layers formed in 5-Chlorobenzotriazole vapors on the corrosion resistance of copper, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2020, **117**, 231–241, doi: [10.1016/j.jtice.2020.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.005).
9. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **2**, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
10. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, N.N. Andreev, I.A. Arkhipushkin, L.P. Kazanskiia and Yu.I. Kuznetsov, 5-Chloro-1,2,3-benzotriazole as a Chamber Corrosion Inhibitor for the MA8 Magnesium Alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, **57**, 1319–1327. doi: [10.1134/S2070205121070108](https://doi.org/10.1134/S2070205121070108)

-
11. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.N. Senchikhin, Yu.B. Makarychev, V.A. Luchkina, O.V. Dement'eva, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Structuring of Surface Films Formed on Magnesium in Hot Chlorobenzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, **15**, 6625. doi: [10.3390/ma15196625](https://doi.org/10.3390/ma15196625)
 12. I.V. Tsvetkova, A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, S.S. Veselyi and N.N. Andreev, Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, 107–119. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-1-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-6)
 13. ГОСТ 380-2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества, Марки., М.: Стандартиформ, 2008. 8 с.
 14. E. Kondoh, ELLIPSHEET: Spreadsheet Ellipsometry (Excel Ellipsometer).
https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~kondoh/ellips_e.html

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

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

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

**E-mail: skay54@ya.ru*

Abstract

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

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