

Научный журнал

Коррозия: защита материалов и методы исследований

ISSN 2949-3412

Издается с мая 2023 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Главный редактор

чл.-корр. РАН А.К. Буряк

Заместители главного редактора

д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецов

д.х.н., проф. А.И. Маршаков

Редакционная коллегия:

Я.Г. Авдеев, д.х.н., доц.

Н.Н. Андреев, д.х.н.

А.Г. Бережная, д.х.н.

Л.Б. Бойнович, академик РАН

Т.А. Ваграмян, д.т.н., проф.

Ю.Д. Гамбург, д.х.н.

В.А. Головин, д.т.н.

О.А. Гончарова, д.х.н.

В.В. Душик, к.х.н.

Р.Х. Залавутдинов, к.ф.-м.н.

Е.Н. Каблов, академик РАН

В.А. Карпов, д.т.н.

Ю.А. Кузнецов, к.х.н.

Н.А. Поляков, к.х.н.

С.М. Решетников, д.х.н.

А.Ю. Цивадзе, академик РАН

А.А. Чиркунов, к.х.н.

А.И. Щербаков, д.х.н.

Ответственный секретарь

А.М. Семилетов, к.х.н.

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Адрес редакции: 119071, Москва, Ленинский проспект д.31, корп.4.
<http://www.cpmrm.ru>

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор) серия Эл № ФС77-85498 от 20 июня 2023 г.

Ю.И.Кузнецов, Н.Н. Андреев *Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч. 1. Летучие ингибиторы коррозии* 1

А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Та Тху Чанг, С.Г. Губин, С.В. Бельский, Н.Н. Андреев, В.А. Карпов *Натурные испытания эффективности камерного ингибитора при защите металлов в тропиках.....* 16

Д.Б. Вершок *О получении покрытий с многомодальной шероховатостью на низкоуглеродистой стали термохимическим способом* 30

Ю.А. Кузнецов, А.С. Коновалов, О.Ю. Графов, А.Ю. Лучкин *Модификация ультратонких конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗ и их взаимодействие с лакокрасочным покрытием.....* 37

А.Ю. Лучкин, О.С. Макарова, О.Ю. Графов, И.А. Кузнецов, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев *Камерная защита цинка индивидуальными соединениями. Этилгексановая кислота* 49

М.А. Петрунин, Л.Б. Максеева, Т.А. Юрасова, А.А. Рыбкина, Е.В. Терехова *Влияние предварительной модификации поверхности органосиланами на атмосферную коррозию металлов* 72

В.А. Головин, С.А. Добриян *Эволюция электрохимических свойств и цифровое моделирование композиционных полимерных защитных покрытий в агрессивных средах* 97

УДК 620.193.2

Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.1. Летучие ингибиторы коррозии

Ю.И. Кузнецов* и Н.Н. Андреев

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д. 31/4, 119071, Москва, Россия*

**E-mail: yukuzn@gmail.com*

Аннотация

Защита металлов в нейтральных средах с pH 5÷9 (во влажных атмосферах и различных водных растворах) может быть достигнута формированием на их поверхностях тонких покрытий (до нескольких десятков нм), обусловленных адсорбцией и более сложным химическим взаимодействием органических ингибиторов коррозии с защищаемым металлом. В настоящем кратком обзоре обсуждаются особенности формирования и защиты металлов в парогазовой фазе, т.е. летучими ингибиторами коррозии (ЛИК) преимущественно на железе и углеродистых сталях, меди и цинке. Показана важная роль хемосорбции ЛИК и как следствие возможность относительно её длительного защитного последствия в жестких условиях высокой влажности воздуха и периодической конденсации влаги на поверхности металлов. Продемонстрирован способ повышения эффективности защиты металлов за счет совместного применения ЛИК и летучих силанов, в том числе их послойной адсорбцией на защищаемом металле (метод “*layer by layer*”). Способность силанов к химическим превращениям при взаимодействии с водяным паром оказалась полезной для целенаправленного создания на поверхности металла из парогазовой фазы защитных наноразмерных покрытий на металлах, обладающих замедленной десорбцией ЛИК, т.е. относительно длительным защитным последствием.

Ключевые слова: *атмосферная коррозия, защита от коррозии, летучие ингибиторы коррозии, адсорбция.*

Поступила в редакцию 10.05 .2023 г.; После доработки 10.05.2023 г.; Принята к публикации 10.05.2023 г.

Введение

Защита металлов и сплавов от атмосферной коррозии является очень важной проблемой. Неслучайно такую коррозию считают наиболее распространенным видом разрушения металлических материалов. Экономические потери от нее наибольшие среди всех видов коррозии [1]. Еще Г.В. Акимов, уделявший в своей монографии [2] большое внимание атмосферной коррозии и необходимости её

предотвращения или, по крайней мере, существенного замедления, выделил её отличия от других видов коррозии. Среди них важным фактором является электрохимическая природа процесса, протекающего под пленками влаги, толщина которых может изменяться от нескольких молекулярных слоев до десятков и сотен микрометров. Этот факт послужил основой для классификации атмосферной коррозии на сухую, влажную и мокрую [3] для каждой из которых характерен свой механизм [4, 5].

Другой особенностью атмосферной коррозии является высокая чувствительность к химсоставу пленки электролита, который во многом определяется составом атмосферы и климатической зоной. В связи с этим при изучении атмосферной коррозии необходимо учитывать оба эти фактора. Г.В. Акимов хорошо это понимал и сумел организовать коррозионные станции нашего Института в нелегкое послевоенное время (1948–1952) в различных климатических зонах страны. На них проводились и проводятся в настоящее время исследования, играющие важную роль в раскрытии механизма атмосферной коррозии и оценке эффективности различных средств защиты от неё металлов и сплавов. Результаты этих исследований, касающихся атмосферной коррозии и проводившихся в нашем Институте, представлены в монографиях Н.Д. Томашова [2], И.Л. Розенфельда [3], Г.К. Беруштитис и Г.Б. Шварц [4], Ю.Н. Михайловского [5], Ву Динь Вуя [6] и упомянутой выше книге [1].

Растворяясь в тонкой пленке воды многие газы, придают ей агрессивность по отношению к металлу. Самым коррозионным из загрязнителей воздуха является диоксид серы, который оказывает разрушительное действие не только на металлы, но и многие строительные материалы (бетон, мрамор и т.п.).

Естественным источником эмиссии SO_2 согласно [7] служат вулканы (9% выделяемого в атмосферу газа). Большая часть антропогенного SO_2 (79%) связана со сгоранием ископаемого топлива. Опасным загрязнением атмосферы является также H_2S . Некоторые другие коррозионные газы и характерные для них интервалы концентраций в открытой и закрытых атмосферах приведены в Таблице 1 [1]. В закрытой атмосфере, как и следовало ожидать, содержание загрязняющих газов обычно меньше, чем в открытой.

Однако подробное рассмотрение вредных примесей не входит в планы нашего обзора. Этот вопрос, как и многие другие особенности атмосферной коррозии металлов и сплавов, широко обсуждаются в отечественной [1, 4–6] и зарубежной [7–12] литературе. Здесь нас интересует защита металлов от атмосферной коррозии и методы её реализации, ведь по данным [13, 14] потери от коррозии можно сократить на 25% при использовании научно обоснованных методов защиты материалов от агрессивного воздействия климатических факторов.

Поскольку коррозия протекает при непосредственном участии трех компонентов атмосферы: воды, кислорода (окислителя) и ионизированных частиц с высоким

химическим сродством к металлу (анионов), то ограничение транспорта к поверхности металла любого из них должно замедлять коррозию. Неслучайно большая группа методов защиты основана на создании барьера проникновению коррозивных реагентов к защищаемой поверхности. К ней относятся: лакокрасочные и конверсионные покрытия, герметики, восковые и воскоподобные составы, масла и смазки, а также упаковочные материалы. Однако абсолютная изоляция поверхности от коррозивной среды не достигается даже для относительно толстых (до 125 мкм) покрытий. В связи с этим лучший результат достигается многослойными покрытиями, в которых поры и дефекты одного слоя перекрываются последующими слоями [15].

Таблица 1. Интервалы концентраций газов в открытых и закрытых атмосферах, ppb или мм³/м³ [8–10].

Газ	Открытая атмосфера	Закрытая атмосфера
O ₃	4–42	3–30
SO ₂	1–65	0,3–14
H ₂ S	0,7–24	0,3–14
NO ₂	9–78	0,1–0,7
HNO ₃	0,1–10	1–29
NH ₃	7–16	13–259
HCl	0,18–3	0,05–0,18
HCHO	4–15	10
HCOOH	4–20	20
H ₂ O ₂	10–30	5

К группе термодинамических методов борьбы с атмосферной коррозией относится: осушение среды, создание инертных атмосфер, применение поглотителей кислорода или металлического покрытия, термодинамически более стойкого, чем защищаемый металл, но при условии его небольшой пористости [15].

Третья группа методов основана на использовании ингибиторов коррозии. Ими являются такие “химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде или на поверхности металла защищает его от коррозии без существенного изменения состава среды” [16].

Ингибиторы коррозии металлов и сплавов могут быть различны по своей химической природе, применимости в средах (кислотных, нейтральных или щелочных) и по отношению к разным металлам [17–19]. Однако механизм их защитного действия в подавляющем большинстве случаев может быть сведен к адсорбции и/или образованию труднорастворимых соединений с катионами защищаемого металла. В настоящей статье рассматриваются ингибиторы коррозии,

формирующие тонкие защитные слои из газопаровой фазы. Следовательно, они должны обладать достаточной летучестью, которая характеризуется давлением насыщенных паров (p^0) и зависит от химической структуры ингибитора, а также температуры среды. В настоящее время известны два типа таких ингибиторов: летучие и камерные. Начнем их рассмотрение с летучих ингибиторов коррозии (ЛИК), применяемых на практике уже около 100 лет.

Летучие ингибиторы коррозии металлов

ЛИК представляют собой вещества или их смеси, имеющие давление насыщенных паров $p^0 \geq 10^{-6}$ мм рт.ст. [1]. Они способны самопроизвольно испаряться, достигая поверхности металла в виде паров, адсорбироваться на ней и образовывать тонкие (наноразмерные) защитные пленки. Защита ими металла, как правило, увеличивается во времени и их можно в полной мере рассматривать как самособирающиеся защитные слои, обладающие заметным последствием. Следовательно, защита металлов может сохраняться даже после удаления ЛИК из окружающего пространства. Ценным преимуществом ЛИК является способность их паров проникать в труднодоступные отверстия, трещины, зазоры. Следует отметить и другие важные преимущества ЛИК перед другими видами ингибиторов коррозии металлов: их относительно малый расход, совместимость с другими методами антикоррозионной защиты, способность замедлять и даже подавлять уже начавшийся коррозионный процесс на металлах. Технология нанесения ЛИК также очень проста, а именно, их не нужно наносить на поверхность металла, а расконсервация даже крупногабаритных изделий заключается только в удалении носителя ЛИК, например пропитанного им силикагеля (линасиль) и барьерных материалов, которыми могут быть бумага, полимерная пленка и т.д. Высокая экономическая эффективность использования ЛИК и возможность выбора способов его применения обусловили широкое применение на практике этого средства защиты от атмосферной коррозии, особенно при сборке, транспортировке и хранении металлических изделий (временная защита) [20]. Однако области применения ЛИК намного шире, чем временная защита, о которой более подробно говорится в монографиях и обзорах [21–31].

Хотя использование NH_3 и летучих аминов для подавления коррозии внутренней поверхности паросиловых установок и труб известно с 1920-х годов, ЛИК получили широкое распространение с 1940-х годов, когда фирма Shell запатентовала в качестве этой функции нитриты аминов [1, 32]. Химическая структура ЛИК определяет не только их защитную способность, но и величину p^0 . От них зависит способность образовывать на поверхности металлов адсорбционные слои различной толщины. При борьбе с коррозией прецизионных металлических изделий, таких как подшипники, электро-, радио- и особенно электронная аппаратура, поскольку здесь весьма привлекательна способность ЛИК формировать адсорбционные

наноразмерные защитные слои.

В связи с тем, что многие сложные изделия состоят из различных металлов и сплавов, были разработаны так называемые универсальные ЛИК. Ими могут быть как отдельные химические соединения (м-нитробензоат гексаметиленimina, некоторые азолы, диалкиламинокетоны), так и смеси, защищающие как черные, так и цветные металлы.

Органические соединения, используемые в качестве ЛИК, должны быть, как указывалось выше, достаточно летучи. Однако высокое давление паров (выше 10^{-1} мм рт.ст.) за редким исключением не только не нужно, но даже может быть вредным [1, 21–31]. Оно создает необходимость соблюдения высоких требований к барьерному материалу для предотвращения риска загрязнения окружающей среды, возникновения пожаров и вредного воздействия на здоровье человека, а также изменения физико-химических свойств неметаллических материалов. В связи с этим, а также из-за повышенных экологических требований эффективные ЛИК класса аминов и гетероалкилированных аминов (например, β -аминокетоны), способные подавлять коррозию многих металлов и сплавов [22], в настоящее время на практике не используются. Другой класс, как правило, менее летучий, чем ЛИК аминного типа, – соли органических кислот. Они используются при парофазной защите металлов с середины XX века [1, 33]. Примечательно, что сами кислоты (например, бензойная, лауриловая) обычно неэффективны как ЛИК.

Одной из немногих слабых NH-кислот, используемых в качестве ЛИК, является бензотриазол (БТА, $p^0 \approx 10^{-5}$ мм рт.ст.), прекрасно защищающий Cu и ее сплавы. Первое упоминание БТА в качестве ЛИК также датируется серединой прошлого века [34]. БТА не слишком эффективен в защите Zn или Fe [1, 27, 35–37]. Однако, интересна возможность полного подавления его парами коррозии алюминиевого сплава Д16 во влажной атмосфере с периодической конденсацией влаги на испытуемых образцах [1]. БТА часто используют в составе смешанных ЛИК [38–45], особенно вместе с аминами, поскольку они повышают pH среды, что само по себе способствует улучшению защитных свойств БТА по отношению к углеродистым сталям [46, 47]. Среди производных БТА особого внимания заслуживает 5-Cl-БТА, так как он может быть более эффективным ингибитором коррозии, чем БТА, не только для Cu [27, 48–50], в том числе в кислом растворе, имитирующем кислотный дождь с pH 2,4 [51], но и для других металлов [27, 37, 52, 53]. Нам не удалось найти давление паров 5-Cl-БТА, но несомненно, что он менее летуч, чем БТА, и, по-видимому, лучше его использовать, как будет показано в следующем разделе, в качестве камерного ингибитора.

Важным свойством лучших ЛИК является их способность к необратимой адсорбции на защищаемых металлах и сплавах. Она обеспечивают антикоррозионное последствие ингибиторов, что особенно важно при нарушении герметичности упаковки или конденсации влаги внутри ее [54]. Показательны в этом

отношении результаты испытаний ЛИК в жестких условиях 100% относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги на образцах [1, 24]. Такого рода испытания ЛИК рекомендовались еще в [55], однако возможность полной парофазной защиты металлов ими в таких условиях долгое время ставилась под сомнение.

Эффективная защита металлов от коррозии в таких суровых условиях возможна только при использовании ЛИК, которые способны образовывать на металлах хемосорбционные нанослои. Их трудно десорбировать в воду, которая конденсируется на металлических поверхностях. За счет этого металлы могут длительно сохранять пассивное состояние. Эта возможность реализуется при хемосорбции ЛИК, так как она носит, по крайней мере, отчасти необратимый характер. Однако давно известно, что хемосорбция протекает с низкой скоростью, поэтому авторы [54] подчеркивали важность повышения температуры для ее ускорения в связи с сохранением металлопродукции. Они обратили внимание на то, что действие ЛИК в борьбе с атмосферной коррозией отличается от условий применения пленкообразующих ЛИК типа октадециламина $C_{18}H_{37}NH_2$ (ОДА) в теплоэнергетике [56, 57].

Молекулы ОДА, адсорбированные на стали при повышенных температурах, не только прочно связаны с поверхностью, но и плотно упакованы в пленку, что придает ей гидрофобные свойства. Однако более 60 лет назад И.Л. Розенфельд и др. [58] не обнаружили защитного действия ОДА при испытаниях в условиях, имитирующих конденсацию атмосферной влаги на поверхности малоуглеродистых сталей. Помимо идеи повышения температуры для формирования пассивирующей пленки на защищаемом металле из парогазовой фазы [54], следует отметить еще один способ создания препятствия десорбции ЛИК.

В нашей лаборатории был разработан эффективный ЛИК на основе азометина *N*-бензилбензилиденимин, а затем была предпринята попытка его модификации совместным применением с (3-аминопропил)-триэтоксисиланом (АПТС) [59]. АПТС является, хотя и малолетучим соединением с $p^0 = 1,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. при 25°C и содержит в своем составе аминогруппу, что придает ему основные свойства. Гидролиз его алкоксильных групп водяным паром превращает АПТС в силанол, молекулы которого, взаимодействуя друг с другом, образуют силоксановые связи. В результате конденсации они могут образовывать сетчатые полиорганосилоксановые структуры. Поскольку молекулы *N*-бензилбензилиденимина имеют двойную связь, он может встраиваться в эти структуры на поверхности металлов и, по крайней мере, снижать свою летучесть. В связи с этим способность силанов к химическим превращениям при взаимодействии с водяным паром показалась нам привлекательной для целенаправленного построения защитных наноразмерных покрытий на металлах из парогазовой фазы на поверхности.

Для измерения поляризации электроды из меди, цинка или стали Армко

помещали на 12 ч в эксикатор с парами анализируемого ЛИК. Затем их переносили в электрохимическую ячейку, заполненную боратным буферным раствором (рН 7,4), содержащим 5,0 ммоль/л NaCl. Измерив начальный потенциал электродов ($E_{ин}$), включали анодную поляризацию, не дожидаясь установления стационарного потенциала коррозии металла. На анодных поляризационных кривых (за счет защитного действия оксида и адсорбционной пленки ингибитора, образующейся на электроде в контакте с сухой атмосферой) области активного растворения не зафиксировано (Таблица 2) [2].

Таблица 2. Величины потенциалов металлических электродов при погружении в боратный буфер (рН 7,4), содержащий 5,0 ммоль/л NaCl ($E_{ин}$) и потенциалы питтинговой коррозии ($E_{пит}$), определенные по анодным поляризационным кривым.

Предварительная экспозиция (12 ч) электродов в парах:	сталь Армко		Cu		Zn	
	$E_{ин}$, В	$E_{пит}$, В	$E_{ин}$, В	$E_{пит}$, В	$E_{ин}$, В	$E_{пит}$, В
Без экспозиции	–0,06	0,22	0,10	0,16	–0,96	–0,56
АПТС	–0,06	0,25	0,10	0,25	–0,96	–0,20
N-бензилбензилиденимин	–0,06	0,32	0,10	0,28	–0,96	–0,20
АПТС + N-бензилбензилиденимин	–0,06	0,60	0,10	1,40	–0,96	–0,13

Воздействие паров исследуемых соединений не изменило $E_{ин}$ металлов, но увеличило $E_{пит}$. Разница между $E_{пит}$ и $E_{ин}$ в отсутствие адсорбционной пленки ОИК составила 0,28; 0,06 и 0,46 В для стали, Cu и Zn, соответственно. После контакта электрода с парами АПТС она увеличилось до 0,31, 0,15 и 0,76 В для стали, Cu и Zn, соответственно. В случае воздействия на металлы N-бензилбензилиденимина эта разница достигала 0,38 В для стали и 0,18 В для Cu, а для Zn, как и в случае с АПТС, составляла 0,76 В. Воздействие на электрод парами обоих исследуемых соединений значительно увеличило $E_{пит}$ всех металлов, что свидетельствует о большей эффективности защитных пленок, по сравнению с пленками, формирующимися в парах отдельных компонентов. Защитное действие адсорбционных слоев наиболее сильно на Cu, где указанная разница достигала 1,30 В. Характерно, что они не только препятствуют агрессивному действию хлоридов, но и замедляют выделение кислорода на электроде. Защита стали пленкой, образованной совместно парами АПТС и N-бензилбензилиденимина, также значительно возрастает, достигая 0,66 В. Хотя в меньшей степени, но на Zn совместное действие этих паров приводит к увеличению защитного эффекта по сравнению с таковым отдельных компонентов.

Таким образом, совместное воздействие на металлы паров АПТС и N-бензилбензилиденимина защищает их от агрессивного воздействия окружающей среды даже в водных растворах. При этом защита Cu и стали гораздо эффективнее, чем после обработки их поверхностей компонентами смеси. Причина роста

защитной способности адсорбционной пленки вполне может заключаться в гидролизе адсорбированного АПТС и его дальнейших превращениях. Существенный интерес представляли толщины адсорбционных слоев, поэтому авторы [59] следили за их формированием на протяжении 7 суток эллипсометрическим методом (Рисунок 1).

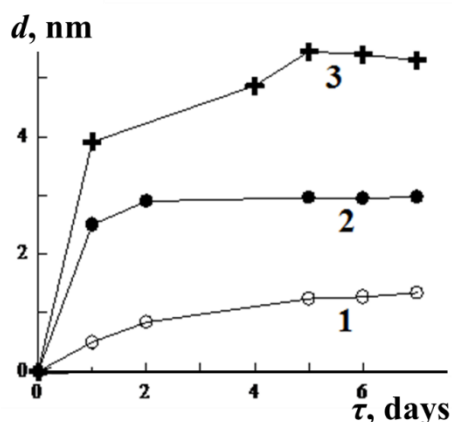


Рисунок 1. Кинетика роста пленок ЛИК на поверхности стали:

1 – *N*-бензилбензилиденимин, 2 – АПТС, 3 – *N*-бензилбензилиденимин с АПТС [59].

Толщина поверхностных слоев, образующихся в парах *N*-бензилбензилиденимина с АПТС, увеличивалась наиболее интенсивно, примерно через 5 сут. достигала 5,3 нм, после чего ее рост прекращался. Толщина пленки, образованной парами *N*-бензилбензилиденимина, достигала $\approx 1,0$ нм, но стабилизировалась за 2 сут. Через 7 сут. кювету вскрывали, остатки ЛИК удаляли и наблюдали за их десорбцией с поверхности металла в течение 5 сут. Оказалось, что АПТС практически не десорбировался в течение 5 сут., а в случае пленки, образовавшейся в парах обоих ЛИК, десорбция составила всего 0,9 нм, что не достигает и 20% от общей толщины слоя. Следовательно, совместное использование ЛИК с летучими силанами может продлить защитный эффект металлов. Более того, как показано в [54], расширяется круг металлов, которые могут быть защищены в жестких условиях ежедневной конденсации влаги на их поверхности. Дальнейшее развитие это направление получило в работе [60], авторы которой исследовали адсорбцию паров ЛИК и летучих силанов на поверхности стали Ст3, чугуна СЧ-18-20, меди М1, латуни Л63, цинка Ц0 и сплавов алюминия: Д16, АД31, АМг3, АМг6, В95 при обработке их в отдельных адсорбатах и последовательном воздействии их на металл (*layer by layer*). Исследования защитной способности наноразмерных слоев ЛИК и летучих силанов на поверхности металла проводились по ГОСТ 9.054-75 [61]. Перед испытаниями в тепловлагокамере образцы выдерживались сутки в парах ЛИК и силана, затем помещались в пакеты из полиэтиленовой пленки, которые запаивались и подвешивались внутри камеры. Образцы ежедневно осматривали и

фиксируют время до появления первых коррозионных повреждений на образцах.

Исследования адсорбции ЛИК и силанов проводили эллипсометрическим методом на низкоуглеродистой стали Ст3 и алюминиевом сплаве Д16 [60]. Учитывая, что повышенная влажность воздуха приводит к быстрому гидролизу АПТС и потере им летучести [62], его заменили силанами, которые гидролизуются медленнее. Такими соединениями являются летучие винилтриэтоксисилан и винилтриметоксисилан (ВТМС). Как и в [59], в качестве ЛИК использовали *N*-бензилбензилиденимин. На Рисунке 2 представлена кинетика изменения толщин пленок при адсорбции и десорбции ЛИК и ВТМС на сплаве Д16.

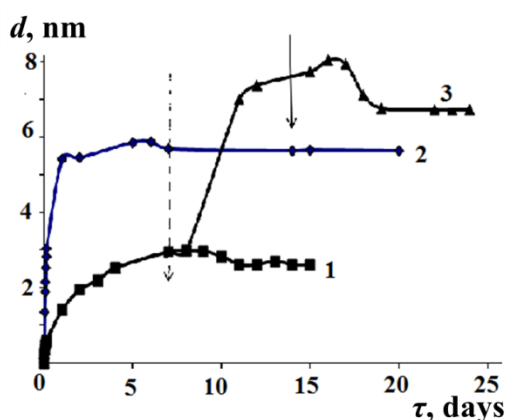


Рисунок 2. Кинетика изменения толщин пленок ЛИК и ВТМС на поверхности алюминиевого сплава Д16: 1 – ЛИК, 2 – ВТМС, 3 – ЛИК + ВТМС. Пунктирной стрелкой показан момент инициации десорбции индивидуальных веществ и момент введения в ячейку второго компонента; сплошной стрелкой отмечен момент начала десорбции в случае послойного нанесения ЛИК и ВТМС [60].

Результаты эллипсометрических исследований показали, что послойная адсорбция ЛИК и ВТМС позволяет получать на стали или алюминиевом сплаве более толстые поверхностные слои, чем сформированные при адсорбции любого из этих летучих соединений. Послойное нанесение таких пленок позволяет обеспечить более эффективную защиту металлов от коррозии, чем сами ЛИК. Это было подтверждено капельным методом и испытаниями в тепловлагокамере, а также в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на металлических образцах.

В настоящем обзоре обсуждаются коррозионные и электрохимические аспекты формирования и свойства тонких покрытий, формируемых ЛИК на различных металлах, дополненные эллипсометрическими измерениями и, в меньшей степени, иными физико-химическими методами исследования поверхности. Другие важные аспекты формирования тонких покрытий органическими соединениями не могут быть рассмотрены в рамках одного обзора. В связи с этим следует отметить обзор [63], посвященный модификации поверхностей оксидов металлов путем осаждения

карбоксилатов, фосфонатов, силанов и других монослоев органических соединений. В нашей статье основное внимание уделено получению устойчивых модификаций оксидных поверхностей, а именно ковалентному присоединению монослоев. В частности, представляет интерес газофазное осаждение высококачественных силановых монослоев, практически не загрязненных силоксаном и другими частицами. Заслуживают внимания и приведенные в обзоре примеры хемосорбции органических соединений на поверхности гидроксiliрованного оксида.

Заключение

Атмосферная коррозия – наиболее распространенный вид разрушения металлов. Эффективным и технологичным методом борьбы с ней является использование летучих ингибиторов, которые способны формировать на металлах из паровой фазы наноразмерные защитные слои. Их устойчивость и связанное с ней последствие адсорбционных пленок – важнейшая характеристика летучих ингибиторов. Наиболее стабильны поверхностные слои хемосорбированных ингибиторов. Способность к хемосорбции индивидуальных соединений зависит от их природы и температуры. Совместное использование летучих ингибиторов и силанов – перспективный способ создания на металлах устойчивых хемосорбционных пленок, тормозящих коррозию в поверхностной влаге и объемных электролитах. Способность силанов к химическим превращениям при взаимодействии с водяным паром полезна для направленного создания на металлах из парогазовой фазы тонких защитных покрытий, обладающих замедленной десорбцией.

Литература

1. А.А. Михайлов, Ю.А. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов, Изд-во Р.В. Першина, 2016, 555 с.
2. Г.В. Акимов, *Теория и методы исследования коррозии металлов*, Изд-во Академии наук СССР, 1945, 414 с.
3. Н.Д. Томашов, *Теория коррозии и защиты металлов*, М.: Изд-во АН СССР, 1959, 592 с.
4. И.Л. Розенфельд, *Атмосферная коррозия металлов*, М.: Изд-во АН СССР, 1960, 372 с.
5. Ю.Н. Михайловский, *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты*, М.: Металлургия, 1989, 102 с.
6. Ву Динь Вуй, *Атмосферная коррозия металлов в тропиках*, М.: Наука, 1994, 240 с.
7. C. Leygraf, *Atmospheric corrosion, Corros. Mech. Theory Pract.*, Inc. New York-Basel-Hong Kong, 1995, 421–455.
8. S.K. Chawla and J.H. Payer. Atmospheric corrosion: A comparison of indoor vs. outdoor, *Proceedings 11th Int. Corros. Congr*, 1990, 2–17.

-
9. T.E. Graedel, Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 1963. doi: [10.1149/1.2221162](https://doi.org/10.1149/1.2221162)
 10. C. Leygraf, I.O. Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, 2nd ed, New Haven, CT, USA, 2016, 152.
 11. C. Leygraf and T.E. Graedel, *Atmospheric corrosion*, John Wiley & Sons, 2000, 187.
 12. K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion. Theories and Methods*, John Willey & Sons, 1976, 194.
 13. Е.Н. Каблов, О.В. Старцев и И.М. Медведев, Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии, *Авиационные материалы и технологии*, 2015, 35, 76–87. doi: [10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87)
 14. G.H. Koch, M.P. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani and J.H. Payer, Corrosion cost and preventive strategies in the United States. – United States, Federal Highway Administration, 2002. – №. FHWA-RD-01-156, R315-01. URL: [dot 40697_DS1.pdf](https://www.fhwa.dot.gov/infrastructure/40697DS1.pdf)
 15. *Коррозия*. Справочник под ред. Л.Л. Шрайера, М.: Металлургия, 1981, 632 с.
 16. ISO 8044:1989 *Corrosion of metals and alloys - Vocabulary*
 17. И.Л. Розенфельд, *Ингибиторы коррозии*. М.: Издательство “Химия”, 1977, 352 с.
 18. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев: Издательство “Техніка”, 1981, 183 с.
 19. V.S. Sastri, *Corrosion inhibitors: principles and applications*, New York: Wiley, 1998, 231.
 20. ГОСТ 9.014-78. *ЕСЗКС Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования*. М.: Изд-во стандартов, 1991, 91 с.
 21. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Beltran, Technological Applications of Volatile Corrosion Inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, 36, 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
 22. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*. М.: Наука, 1985, 277 с.
 23. P.D. Donovan, *Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986, 228 p.
 24. Yu.I. Kuznetsov, *The Role of irreversible adsorption in the protective action of volatile corrosion inhibitors*, CORROSION-98, NACE, Houston, San Diego, 1998, Paper No. 242. Doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-4-1)
 25. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Physicochemical aspects of the action of volatile corrosion inhibitors. *Russ. Chem. Rev.* 2005, 74, 685–695. doi: [10.1070/RC2005v074n08ABEH001162](https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001162)
 26. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile corrosion inhibitors: a review, *Anti-Corros. Meth. Mater.* 2005, 52, 71–77. Doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
 27. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Progress in the fundamental of volatile inhibitors of atmospheric corrosion of metals, *Rev. Corros. Inhib. Sci. Technol.*, Vol. 3, *Pap. Corros.-2004 Symp.*, 2004, 1–18.

-
28. C. Fiaud, Theory and practice of vapour phase inhibitors, *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*, 1994, 1–12.
 29. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and MA. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: a review. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2018, 7, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
 30. S. Gangopadhyay and P.A. Mahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.* 2018, 15, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
 31. D.D.N. Singh and M.K. Banerjee, Vapour phase corrosion inhibitors—A review, *Anti-Corros. Methods Mater.* 1984, 31, 4–22. doi: [10.1108/eb010198](https://doi.org/10.1108/eb010198)
 32. Pat. 600328 GB, IPC C23F11/02. Corrosion inhibition and anti-corrosion packaging / Applicant: SHELL DEV, Publication date: 06.04.1948, Priority date: 05.10.1944
 33. Pat. 2629649 US, IPC C23F11/02. Vapor-phase corrosion inhibitor / Inventor: A. Wachter and N. Stillman, Applicant: SHELL DEV, Publication date: 24.02.1953, Priority date: 31.10. 1949.
 34. Pat. 954564 GB, IPC B65D81/26, C23F11/02, D21H21/36. Packaging materials for the protection of copper, copper-base alloys and other metals / Applicant: DAUBERT CHEMICAL CO. Publication date: 08.04.1964, Priority date: 20.02. 1961.
 35. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects by azoles as corrosion inhibitors, *Russ. Chem. Rev.* 2008, 77, 219–232. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)
 36. A.A. Khadom, Protection of Steel Corrosion Reaction by Benzotriazoles: A Historical Background, *J. Failure Anal. Prev.* 2015, 15, 794–802. doi: [10.1007/s11668-015-0043-4](https://doi.org/10.1007/s11668-015-0043-4)
 37. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2018, 7, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
 38. Pat. 59023884 JP, IPC C23F11/02, H05K3/28. Rust preventive resin composition. / Inventor: Urahama Kadoaki, Numamoto Tetsuo and Wada Tatsuo. Applicant: NITTO ELECTRIC IND CO. Publication date: 07.02.1984, Priority date: 30.07.1982.
 39. Pat. 2023753 RU, IPC C23F11/00. Volatile inhibitor of corrosion. / Inventor: A.I. Trufanova, S.A. Ivanova, Y.G. Sushkin, S.F. Khlebnikova, N.N. Voevodina, R.A. Ustinova, A.A. Vukolova, T.A. Lazareva, V.V. Galichev, S.I. Kravets, L.P. Borodina, T.V. Goryacheva, Y.A. Krylatov, S.S. Stailskij and L.F. Kovalev, Applicant: TUL'SKII GOSUDARSTVENNII TEKHNICHESKII UNIVERSITET. Publication date: 30.11.1994, Priority date: 28.05.1991.
 40. Pat. 62109987 JP, IPC C23F11/02. Volatile corrosion inhibitor. / Inventor: Totani Junzo, Sudo Hidekazu, Yamauchi Toshiyuki and Kanekawa Eisuke. Applicant: JOHOKU KAGAKU KOGYO KK. Publication date: 21.05.1987, Priority date: 18.11.1985.

-
41. Pat. 6085905 US, IPC C23F11/02. Water-soluble containers for water cooling towers and boilers. / Inventor: B. Miksic, M. Kharshan and A.J. Bly Applicant: CORTEC CORP. Publication date: 11.07.2000, Priority date: 22.09.1999.
 42. Pat. 2169209 RU, IPC C23F11/02. Volatile corrosion inhibitor. / Inventor: V.A. Alferov, S.F. Khlebnikova and V.V. Dolgov Applicant: OAO TJAZHPROMARMATURA. Publication date: 20.06.2001, Priority date: 27.04.2000.
 43. Pat. 20050022451 KR, IPC C09D5/08. Volatile corrosion inhibitor (VCI) powder with improved properties to produce good quality VCI product. / Inventor: Choi Hang Ho. Applicant: Choi Hang Ho. Publication date: 08.03.2005, Priority date: 30.08.2003.
 44. Pat. 20100101264 KR, IPC C23F11/08, D21H19/12, D21H21/38. Multi-metal volatile corrosion inhibitor. / Inventor: Kang Byung Cheol. Applicant: SAMBU TECH CO LTD. Publication date: 17.09.2010, Priority date: 09.03.2009.
 45. Pat. 20070117170 KR, IPC C23F11/08. Volatile corrosion inhibitor and the manufacturing method thereof. / Inventor: Han Sang Cheol and Park Jong Won. Applicant: RTI ENGINEERING CO LTD, Park Jong Won. Publication date: 12.12.2007, Priority date: 07.06.2006.
 46. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Overview. Part II. 1,2,3-benzotriazole, its derivatives. iron and steels, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2020, 9, 780–811. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-1)
 47. L.P. Kazanskii and I.A. Silyaninov, XPES of 1,2,3-benzotriazole nanolayers formed on iron surface, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010, 46, 797–804.
 48. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev. Substituted benzotriazoles as inhibitors of copper corrosion in borate buffer solutions, *Russian J. Phys. Chem. A* 2017, 91(8), 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 49. L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov and Yu.I. Kuznetsov, Angle resolved XPS of monomolecular layer of 5-chlorobenzotriazole on oxidized metallic surface, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 259, 385–392. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.07.056](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.056)
 50. A. Fateh, M. Aliofkhazraei and A.R. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian J. of Chemistry.*, 2020, 13, 481–544. doi: [10.1016/j.arabjc.2017.05.021](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021)
 51. A.T. Simonović, Z.Z. Tasić, M.B. Radovanović, M.B. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Influence of 5-chlorobenzotriazole on inhibition of copper corrosion in acid rain solution, *ACS Omega.*, 2020, 5, 12832–12841. doi: [10.1021/acsomega.0c00553](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00553)
 52. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, Yu.E. Pronin and L.P. Kazanskii, Formation of protective layers by 5-chlorobenzotriazole and its mixture with sodium fluphenamate on low carbon steel from aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2012, 48, 773–779. doi: [10.1134/S2070205112070027](https://doi.org/10.1134/S2070205112070027)

-
53. S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees and A. Bahgat Radwan, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel, *Corros. Sci.*, 2014, 87, 321–333. doi: [10.1016/j.corsci.2014.06.043](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.043)
54. Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова и А.В. Агафонкин, О защите металлов от коррозии летучими ингибиторами при конденсации влаги на них, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, 10, 29–33.
55. И.Л. Розенфельд и К.А. Жигалова, *Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. (Теория и практика.)*, М.: Металлургия, 1966, 347 с.
56. П.А. Акользин, *Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования*. М.: Энергоиздат, 1982, 304 с.
57. А.П. Акользин, Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. М.: Металлургия, 1989, 192 с.
58. I.L. Rozenfeld, V.P. Persiantseva, M.N. Polteva and P.B. Terentyev, Investigation of the mechanism of protection of metals from corrosion by the means of volatile inhibitors, *Proceed. of I Eur. Sympos. on Corros. and Scale Inhib.*, 1961, 329.
59. A.V. Agafonkin, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Formation of protective nanolayers on metals formed by N-benzylbenzylidenimine and (3-aminopropyl)triethoxysilane from gas-vapor phase. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2011, 47, 866–872. doi: [10.1134/S2070205111070021](https://doi.org/10.1134/S2070205111070021)
60. O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and E.A. Nad'kina, Depositing nanolayers of volatile organic compounds on metals for higher resistance to atmospheric corrosion, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, 52, No. 7, 1140–1147. doi: [10.1134/S2070205116070078](https://doi.org/10.1134/S2070205116070078)
61. ГОСТ 9.054-75 *Единая система защиты от коррозии и старения. Консервационные масла, смазки и ингибированные пленкообразующие нефтяные составы. Методы ускоренных испытаний защитной способности*. М.: Изд-во стандартов, 1991, 91 с.
62. M. Stratman, W. Furbeth, G. Grungmeier, R. Losch and C.R. Reinartz, *Corros. Mech. Theory Pract. (3rd Ed.)*, 1995, 373–419.
63. S.P. Pujari, L. Scheres, A.T.M. Marcelis and H. Zuilhof, Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 6322–6356. doi: [10.1002/anie.201306709](https://doi.org/10.1002/anie.201306709)

Protection of metals from corrosion in the vapor phase. Overview. Part 1. Volatile corrosion inhibitors

Yu.I. Kuznetsov* 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: yukuzn@gmail.com

Abstract

Protection of metals in neutral environments with pH 5–9 (in humid atmospheres and various aqueous solutions) can be achieved by forming thin coatings (up to several tens of nm) on their surfaces due to adsorption and more complex chemical interaction of organic corrosion inhibitors with the protected metal. This brief review discusses the features of the formation and protection of metals in the vapor-gas phase, i.e. volatile corrosion inhibitors (VCI) mainly on iron and carbon steels, copper and zinc. The important role of VCI chemisorption and, as a consequence, the possibility of its relatively long protective aftereffect under harsh conditions of high air humidity and periodic moisture condensation on the surface of metals is shown. A method has been demonstrated for increasing the efficiency of metal protection through the combined use of VCI and volatile silanes, including their layer-by-layer adsorption on the protected metal. The ability of silanes to undergo chemical transformations when interacting with water vapor turned out to be useful for the purposeful creation of protective nanoscale coatings on metals from the vapor-gas phase on metal surfaces with delayed VCI desorption, i.e., a relatively long protective aftereffect.

Key words: *atmospheric corrosion, corrosion protection, volatile corrosion inhibitors, adsorption.*

УДК 620.193.2

Натурные испытания эффективности камерного ингибитора при защите металлов в тропиках

А.Ю. Лучкин,¹ О.А. Гончарова,^{1*} Та Тху Чанг,² С.Г. Губин,³
С.В. Бельский,³ Н.Н. Андреев¹ и В.А. Карпов³

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

²Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и
технологический центр, Ул. Нгуен Ван Хуен, д.63, Нгиа До, Кау Зай, г. Ханой. Ханой,
Социалистическая Республика Вьетнам

³ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
Ленинский пр., д. 33, 119071, Москва, Россия

*E-mail: goncharova_oa@inbox.ru

Аннотация

Приведены результаты натурных испытаний эффективности смесового камерного ингибитора (смесь октадециламина и бензотриазола) при защите металлов в тропиках. Показано, что камерная обработка металлов этой смесью с упаковкой обработанных образцов в полиэтиленовые пакеты:

- обеспечивает полную защиту меди, латуни и оцинкованной стали во влажном, морском и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев;
- обеспечивает полную защиту стали во влажном и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев и в морском тропическом климате на срок до 3 месяцев.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, парофазные ингибиторы коррозии, камерные ингибиторы коррозии, тропический климат, натурные коррозионные испытания.

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.; После доработки 12.05.2023 г.; Принята к публикации 12.05.2023 г.

Введение

Для борьбы с атмосферной коррозией металлоизделий при их межоперационном хранении и/или транспортировке используют так называемые средства временной защиты [1–2]. Среди них простотой применения, надежностью и экономичностью выделяются парофазные ингибиторы коррозии – летучие (ЛИК) или камерные (КИН).

ЛИК – ингибиторы с высокой упругостью пара. Их применение оправдано

фактически всегда, когда есть возможность герметизации защищаемого пространства. Испаряясь при температуре окружающей среды, ЛИК насыщают его, в виде паров достигают металла, адсорбируются на его поверхности и формируют тончайшие защитные пленки. Такие пленки находятся в равновесии с внутренней атмосферой защищаемого объема. При разгерметизации ЛИК постепенно испаряются из него и с поверхности металлов. Это, спустя определенное время, приводит к нарушению защиты [3–18]. Поэтому совместную герметичную упаковку источника ингибитора и металлоизделий необходимо поддерживать на весь срок консервации. Это не всегда удобно на практике и является недостатком ЛИК.

Этого недостатка лишены КИН, обладающие в обычных условиях низким давлением паров. Консервация ими сводится к кратковременной выдержке металлоизделий в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре, когда упругость пара многократно возрастает. За время такой камерной обработки (КО) КИН, как и ЛИК, насыщают объем камеры и формируют на металле наноразмерные адсорбционные слои. Однако, в отличие от ЛИК, адсорбционные слои КИН стабильны при разгерметизации системы и с поверхности, фактически, не улетучиваются [19–21].

Перспективность камерного варианта парофазной защиты металлов продемонстрирована в [19–25]. Наибольший потенциал практического применения имеют универсальные КИН, защищающие не один, а несколько металлов. К ним относится смесь октадециламина и бензотриазола. В ходе лабораторных испытаний этот ингибитор продемонстрировал высокие защитные свойства в отношении стали, меди, латуни и несколько меньшие в отношении цинка. Лабораторные исследования были подтверждены натурными испытаниями на Московской коррозионной станции [23–24].

В данной работе оценивалась возможность защиты стали, меди, латуни и оцинкованной стали в условиях тропического климата Вьетнама, где коррозивность атмосферы особенно велика.

Методика эксперимента

Все использованные в работе реактивы были категории «хч».

Для испытаний использовали плоские образцы размером 50×30×3 мм из стали Ст3 (ГОСТ 380), меди М1 (ГОСТ 859), латуни Л90 (ГОСТ 859) и изготовленной в лабораторных условиях оцинкованной стали Ц12. Для крепления в камерах в образцах были просверлены отверстия диаметром 3 мм.

Образцы Ст3, М1 и Л90 зачищали абразивными кругами с зернистостью Р-240–Р-1000.

Цинковое покрытие на стали формировали в электролите состава:

цинк хлористый – 40–50 г/л;

калий хлористый – 210–230 г/л;

кислота борная – 15–25 г/л;

блескообразующая добавка Экомет цинк 31А – 18–25 г/л;

блескообразующая добавка Экомет цинк 31Б – 18–25 г/л

при комнатной температуре Рабочая плотность тока составляла 1,5 А/дм². Время цинкования – 20 минут. При этом толщина цинкового покрытия была 12–15 мкм.

Обработанные описанными выше способами образцы металлов обезжиривали ацетоном и сутки держали в эксикаторе над сухим силикагелем. После этого их подвешивали на нейлоновых нитях в стеклянные ячейки – камеры емкостью 0,6 л. На дно камер помещали навески (1 г) смеси бензотриазола и октадециламина. Соотношение компонентов в смеси 1:1 по массе. В каждой камере находились образцы одного материала.

Камеры герметично закрывали и помещали на 1 ч в сушильный шкаф SNOL 50/350, нагретый до температуры 100°C для КО меди и оцинкованной стали и 120°C в случае стали и латуни. Продолжительность КО составляла 1 ч.¹ После экспозиции в сушильном шкафу сосуды извлекали, остужали до комнатной температуры и вынимали образцы. Их сутки выдерживали при комнатных условиях, после чего упаковывали в пакеты из полиэтиленовой пленки толщиной 80 мкм с ZipLock замком. В каждый пакет помещали по одному образцу.



Рисунок 1. Размещение образцов исследуемых металлов в жалюзийном хранилище на КИС

Пакеты подвешивали на стендах в жалюзийных хранилищах на испытательных

1 По данным [19, 21–24] в этих условиях на образцах металлов формируются адсорбционные пленки ингибитора с наилучшими защитными свойствами.

станциях (Рисунок 1). Таким же образом упаковывали контрольные образцы металлов, не подвергавшиеся КО.

Коррозионную стойкость образцов оценивали в ходе 5 независимых для каждого материала и способа подготовки опытов на коррозионных испытательных станциях (КИС) Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Таблица 1).

Таблица 1. Расположение КИС и краткая характеристика условий испытаний

КИС	Расположение КИС	Атмосфера по ГОСТ 9.039-74	Климат
Хоа Лак	г. Ханой	условно-чистая	влажный тропический
Дам Бай	г. Нячанг, остров Че	приморская	морской тропический
Кон Зо	г. Хошимин	приморская с высоким содержанием хлоридов	приморский тропический

Продолжительность испытаний составляла 9 месяцев. Осмотр образцов проводили раз в 3 месяца. В ходе осмотров фиксировали:

- время до появления первых коррозионных поражений на поверхности металлических образцов;
- характер коррозионных поражений поверхности металлических образцов;
- площадь коррозионных поражений металлических образцов.

На основании данных о площади коррозионных поражений определяли балл коррозионной стойкости образцов по ГОСТ 9.311 (Таблица 2).

Таблица 2. Оценочный балл коррозионной стойкости металлов при различных площадях коррозионных поражений.

Площадь коррозионных поражений, %	Балл
0	10
0–0,20	9
0,20–0,45	8
0,45–1,00	7
1,00–2,24	6
2,24–5,00	5
5,00–11,20	4
11,20–25,00	3
25,00–56,00	2
56,00–100,00	1

Результаты эксперимента

Результаты оценки коррозионной стойкости образцов приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Коррозионная стойкость металлов при испытаниях на КИС.

Металл	Подготовка металла	Время экспозиции, мес.	Состояние образцов после испытаний на КИС:		
			Хоа Лак	Дам Бай	Кон Зо
Ст3	Без КО	3	8	9	10
		6	8	7	10
		9	8	6	10
	КО	3	10	10	10
		6	10	9	10
		9	10	7	10
М1	Без КО	3	9	9	9
		6	9	8	9
		9	9	7	8
	КО	3	10	10	10
		6	10	10	10
		9	10	10	10
Л90	Без КО	3	10	10	10
		6	10	9	9
		9	10	8	8
	КО	3	10	10	10
		6	10	10	10
		9	10	10	10
Ц12	Без КО	3	7	9	10
		6	6	9	8
		9	5	8	8
	КО	3	10	10	10
		6	10	10	10
		9	10	10	10

Фотографии образцов (контрольных и обработанных КИН) после 9 месяцев

испытаний на КИС Хоа Лак приведены на Рисунке 2.

Образцы стали, не подвергавшиеся КО начинали корродировать уже спустя 3 месяца экспозиции на стенде. Коррозия была локализована вблизи отверстий и по краям пластинок и имела вид отдельных рыжих пятен и полос. Состояние образцов оценивалось 8 баллами. При увеличении времени экспозиции стали в коррозивных условиях до 6 и 9 месяцев площадь прокорродировавшей поверхности фактически не менялась.

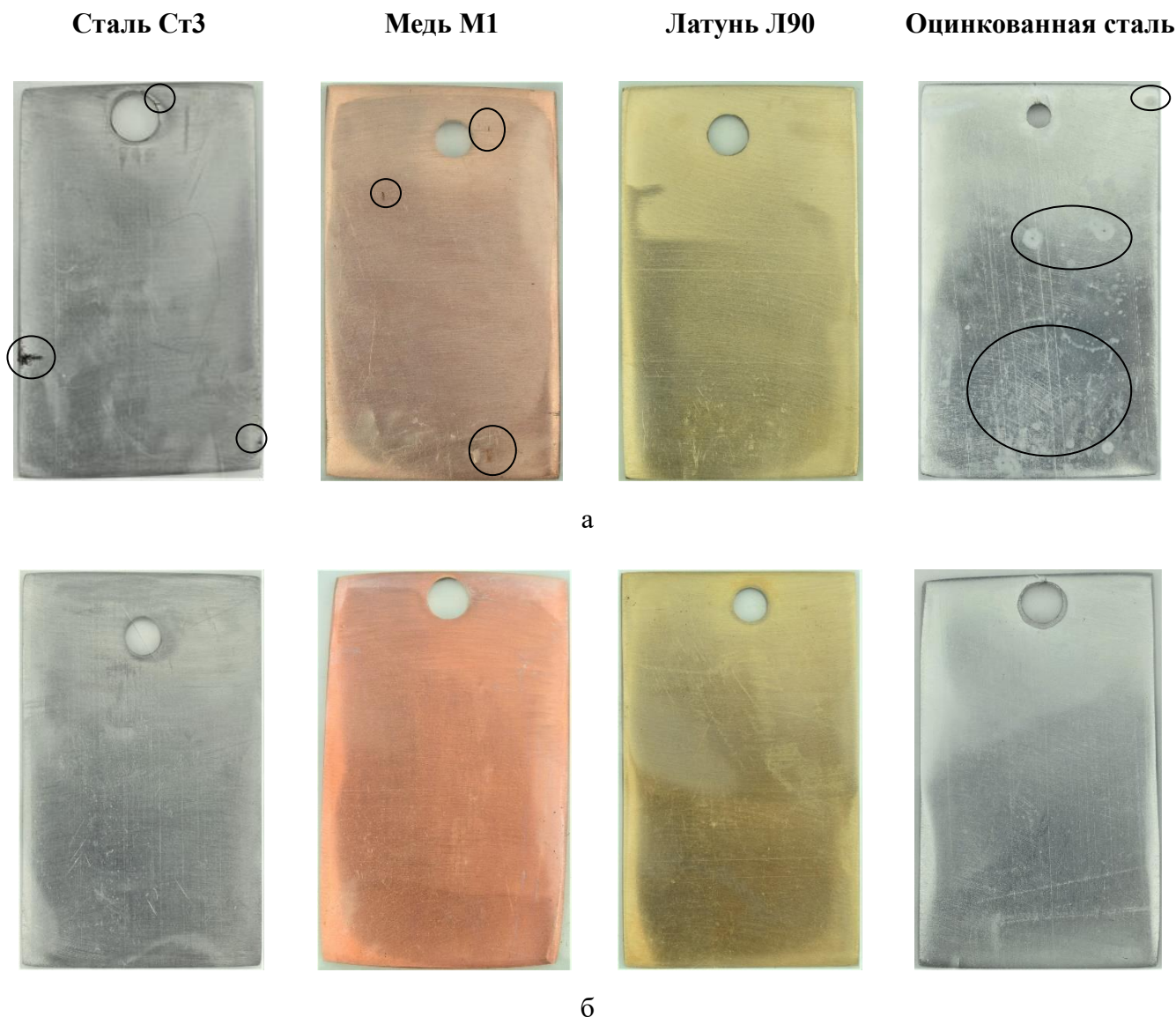


Рисунок 2. Внешний вид контрольных образцов металлов (а) и образцов, подвергавшихся КО (б) после 9 месяцев экспозиции на КИС Хоа Лак

Первые коррозионные поражения (отдельные черные точки) на контрольных образцах меди, не подвергавшихся КО, появлялись после 3 месяцев экспозиции. Однако, за все 9 месяцев экспозиции ни их число, ни площадь существенно не

увеличились. Состояние образцов оценивалось 9 баллами.

На контрольных образцах латуни за 9 месяцев экспозиции на КИС признаков коррозии обнаружено не было.

Покрытие контрольных образцов оцинкованной стали разрушалось достаточно интенсивно. Уже через 3 месяца выдержки на КИС на их поверхности можно было видеть довольно большие очаги «белой» коррозии, характерной для цинка. Состояние образцов – 7 балла. Дальнейшая экспозиция в условиях эксперимента сопровождалась ростом площади коррозионных поражений цинкового покрытия. При этом оценочный балл состояния поверхности снижался до 6 за 6 месяцев испытаний и до 5 за 9 месяцев.

КО полностью предотвращала коррозию изученных материалов на протяжении всего времени выдержки на КИС Хоа Лак.

Фотографии контрольных образцов и образцов, обработанных КИН, после 9 месяцев испытаний на КИС Дам Бай приведены на Рисунке 3.

Коррозивность атмосферы на этой станции в отношении образцов, не подвергавшихся КО, была выше, чем в случае КИС Хоа Лак в отношении всех исследованных материалов, кроме оцинкованной стали.

На стали коррозию образцов (бурые точки и небольшие пятна) фиксировали уже во время первого осмотра. Со временем число и площадь коррозионных поражений увеличивались. Если после 3 месяцев выдержки оценочный балл состояния поверхности составлял 9, то после 6 месяцев испытаний он снижался до 7, а после 9 – до 6.

Как и для стали, первые признаки коррозии меди можно было видеть уже через 3 месяца после начала испытаний. Коррозионные поражения имели вид темных точек и пятен. Их площадь возрастала в ходе испытаний. Состояние образцов характеризовалось 9, 7 и 6 баллами для 3, 6 и 9 месяцев испытаний соответственно.

На латуни коррозия появлялась позднее, чем на меди. Первые коррозионные поражения были заметны лишь при втором осмотре образцов (6 месяцев). Коррозионное состояние образцов оценивалось при этом 9 баллами. Со временем коррозия развивалась. Состояние образцов к концу эксперимента составляло 8 баллов.

Во время первых двух осмотров на оцинкованной стали наблюдалась незначительная (9 баллов) «белая» коррозия. При финальном осмотре коррозионное состояние образцов было 8 баллов.

КО обеспечивала полную защиту меди, латуни и оцинкованной стали на все время испытаний. На стали КО тормозила появление и развитие коррозии. Время до появления на ней первых коррозионных очагов составляло 6 месяцев. Состояние поверхности после 6 и 9 месяцев испытаний характеризовалось 9 и 7 баллами, соответственно.



Рисунок 3. Внешний вид контрольных образцов металлов (а) и образцов, подвергавшихся КО (б) после 9х месяцев экспозиции на КИС Дам Бай.

Фотографии контрольных образцов и образцов, обработанных КИН, после 9 месячных испытаний на КИС Кон Зо приведены на Рисунке 4.

Контрольные образцы стали за время испытаний коррозии не подвергались.

На меди темные точки и пятна, незначительные по площади (9 баллов) появлялись спустя 3 месяца испытаний. Во время второго и финального осмотра

коррозионное состояние образцов оценивалось 9 и 8 баллами. Характер коррозии при этом не менялся.

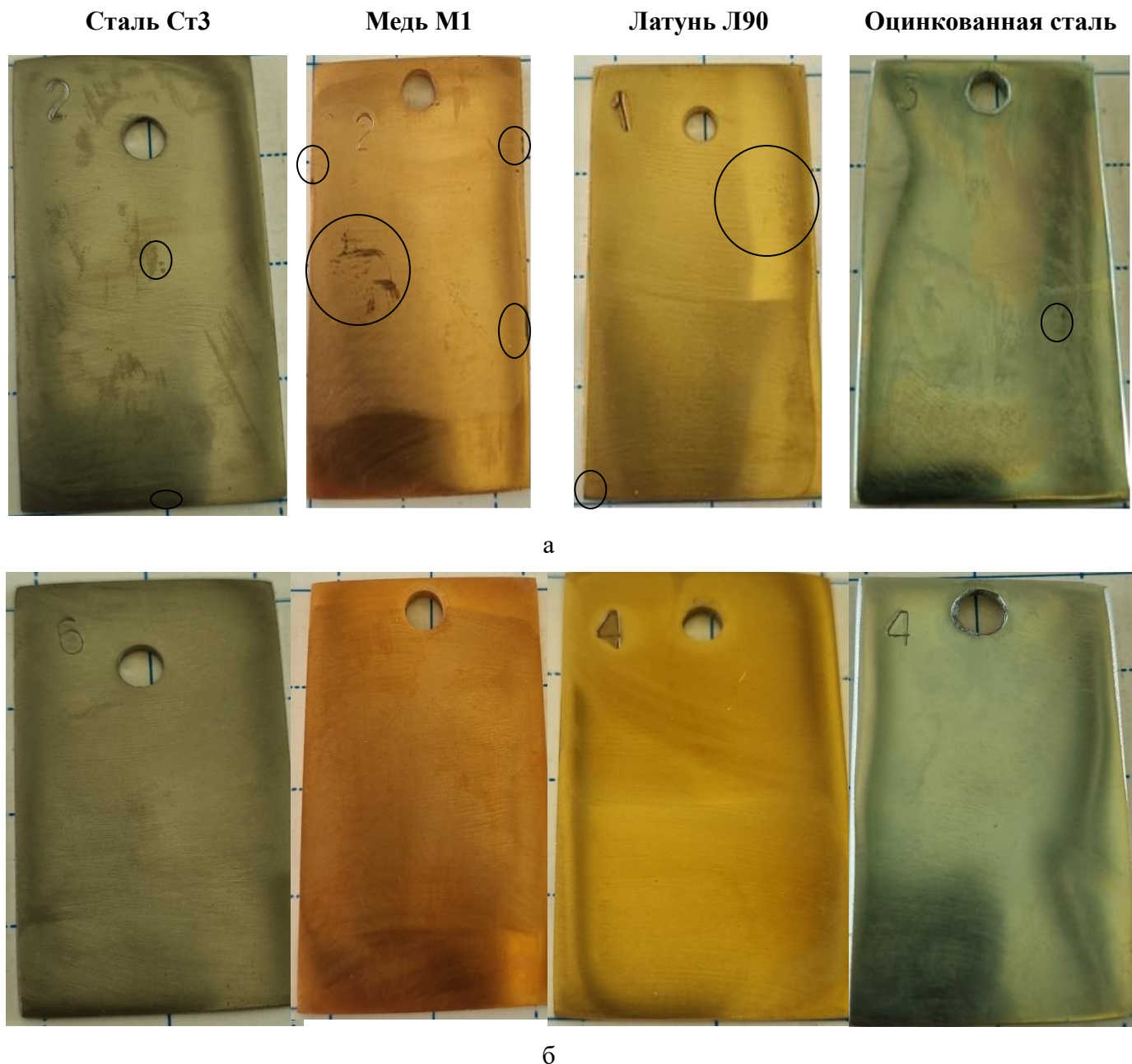


Рисунок 4. Внешний вид контрольных образцов металлов (а) и образцов, подвергавшихся КО (б) после 9 месяцев экспозиции на КИС Кон Зо.

Латунь начинала корродировать после 6 месяцев экспозиции на КИС. На ее поверхности появлялись незначительные по площади черные точки (9 баллов). Их число и площадь при дальнейшей выдержки в коррозивной атмосфере незначительно возрастали (8 баллов).

Инкубационный период появления белой коррозии на контрольных образцах оцинкованной стали составлял, как и в случае латуни 6 месяцев. При этом оценочный балл состояния поверхности был 9. Площадь коррозионных пятен увеличивалась со временем. По окончании экспозиции состояние поверхности характеризовалось 8 баллами.

КО в парах ингибитора обеспечивало полную защиту изученных металлов на все время испытаний.

Заключение

Натурные коррозионные испытания свидетельствуют, что КО металлов парами смеси октадециламина и бензотриазола с упаковкой обработанных образцов в полиэтиленовые пакеты:

- обеспечивает полную защиту меди, латуни и оцинкованной стали во влажном, морском и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев;
- обеспечивает полную защиту стали во влажном и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев и в морском тропическом климате на срок до 3 месяцев.

Литература

1. ГОСТ 9.014-78 ЕСЗКС. Временная противокоррозионная защита. Общие требования.
2. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*. – Тамбов: изд-во Першина, 2016, 555 с.
3. E. Vuorinen, E. Kálmán and W. Focke, Introduction to Vapour Phase Corrosion Inhibitors in Metal Packaging, *Surf. Eng.*, 2004, 20(4), 281–284. doi: [10.1179/026708404225016481](https://doi.org/10.1179/026708404225016481)
4. Zhenyu Chen, Ling Huang, Guoan Zhang, Yubing Qiu and Xingpeng Guo, Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers, *Corros. Sci.*, 2012, 65, 214–222. doi: [10.1016/j.corsci.2012.08.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.019)
5. S. Zehra, M. Mobin and R. Aslam, 3–Corrosion inhibitors: an introduction, *Fundamentals and Industrial Applications*, 2022, 47–67. doi: [10.1016/B978-0-323-85405-4.00022-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85405-4.00022-7)
6. A.H. Al-Moubaraki and I.B. Obot, Top of the line corrosion: causes, mechanisms, and mitigation using corrosion inhibitors, *Arabian J. Chem.*, 2021, 14, 103–116. doi: [10.1016/j.arabjc.2021.103116](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103116)
7. Y. Amani, A. Mohammady and H. Rauofi, Volatile Corrosion Inhibitors Polymer Films, *Polymerization*, 2018, 8(2), 29–39. doi: [10.22063/BASPARESH.2018.2003.1376](https://doi.org/10.22063/BASPARESH.2018.2003.1376)
8. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Volatile Inhibitors of Metal Corrosion. 1. Vaporization, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, 1, 16–25. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-1-016-025](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-016-025)
9. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Volatile inhibitors of metal corrosion. II. Interaction of systems being protected with the environment and corrosion prevention conditions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, 2, 146–153. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-2-146-153](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-2-146-153)
10. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Volatile Inhibitors of Metal Corrosion. III Principles and methods of efficiency estimation, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2013, 1, 39–52. Doi: [10.17675/2305-6894-2013-2-1-039-052](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2013-2-1-039-052)
11. S. Gangopadhyay and P.A. Mahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, 15, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
12. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Salinas, Technological applications of volatile corrosion inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, 36(3), 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
13. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and L.G. Knyazeva, Universality of Volatile Corrosion Inhibitors in Terms of Agricultural Production Requirements, *Russ. Agricult. Sci.*, 2019, 45, 307–311. doi: [10.3103/S1068367419030182](https://doi.org/10.3103/S1068367419030182)

-
14. Y.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and A.I. Marshakov, Physicochemical Aspects of Metal Corrosion Inhibition, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, 94, 505–515. doi: [10.1134/S0036024420030152](https://doi.org/10.1134/S0036024420030152)
 15. N. Cheng and B. Valdez Salas, Optimization and characterisation of commercial water-based volatile corrosion inhibitor, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8(2), 366–386. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-2-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-16)
 16. J. Brekan, K. Lanzo and T. Kovacs-Taborda, Volatile Corrosion Inhibitor (VCI) Testing – Pitfalls and Surprises in Routine Test Methods, CORROSION 2021, Virtual, April 2021.
 17. Z. Belarbi, B. George, N. Moradighadi, D. Young, S. Nesic, M. Singer and R.P. Nogueira, Volatile Corrosion Inhibitor for Prevention of Black Powder in Sales Gas Pipelines, CORROSION 2018, Phoenix, Arizona, USA, April 2018.
 18. O. Seckin and Na Qi, Processing Temperatures & Mass Loss of Vapor Corrosion Inhibitors, CORROSION 2021, Virtual, April 2021.
 19. O.A. Goncharova, N.N. Andreev, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Protection of copper by treatment with hot vapours of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and their mixtures, *Mater. Corros.*, 2019, 70, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366)
 20. A.Y. Luchkin, O.A. Goncharova, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev and Y.I. 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)
 21. 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. [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
 22. 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, 7, 340–350. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-5)
 23. 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)
 24. O.A. Goncharova, A.Y. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Y.I. Kuznetsov, Mutual Effect of Components of Protective Films Applied on Copper and Brass from Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, 15, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541)

-
25. 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, 435–446. doi: [10.1007/s11998-020-00405-5](https://doi.org/10.1007/s11998-020-00405-5)

Field tests of the efficiency of a chamber inhibitor in the protection of metals in the tropics

A.Yu. Luchkin,¹ O.A. Goncharova,^{1*} T.T. Trang,² S.G. Gubin,³
S.V. Bel'skii,³ N.N. Andreev¹ and V.A. Karpov³

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31/4, 119071 Moscow, Russian Federation

²Institute of Tropical Durability, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, 63 Nguyen Van Huyen, Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

³A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences Leninsky pr. 33, 119071 Moscow, Russian Federation

*e-mail: goncharova_oa@inbox.ru

Abstract

The results of field tests of the effectiveness of a mixed chamber inhibitor (a mixture of octadecylamine and benzotriazole) for the protection of metals in the tropics are presented. It is shown that the chamber treatment of metals with this mixture with the packaging of processed samples in plastic bags:

- provides full protection of copper, brass and galvanized steel in humid, marine and coastal tropical climates for up to 9 months;
- provides full protection of steel in humid and coastal tropical climates for up to 9 months and in marine tropical climates for up to 3 months.

Keywords: atmospheric corrosion, vapor phase corrosion inhibitors, chamber corrosion inhibitors, tropical climate, in situ corrosion tests.

УДК 620.193.2

О получении покрытий с многомодальной шероховатостью на низкоуглеродистой стали термохимическим способом

Д.Б. Вершок

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ)
РАН 119071 РФ, Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4

E-mail: dvershok@mail.ru

Аннотация

Показана возможность получения покрытия с многомодальной шероховатостью на низкоуглеродистой стали методом термического оксидирования в нитратно-фосфатном растворе в качестве первой ступени формирования супергидрофобной поверхности. Для определения покрытия с оптимальными характеристиками варьировали состав раствора, температуру и время оксидирования. Исследовали фазовый состав полученного покрытия. В качестве гидрофобизационного агента использовали этанольный раствор стеариновой кислоты. Показано, что сформированная супергидрофобная поверхность сравнима по своим характеристикам с покрытием, полученным после лазерного прожига, и обладает хорошими защитными свойствами.

Ключевые слова: шероховатость, супергидрофобизация, оксидирование, низкоуглеродистая сталь.

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.; После доработки 13.06.2023 г.; Принята к публикации 13.06.2023 г.

Введение

Эффективным способом повышения защитных свойств металлического изделия является его гидрофобизация его поверхности, т.к. водоотталкивающая способность поверхности препятствует коррозионному воздействию атмосферной влаги и ее конденсации. В последние десятилетия интерес к такой обработке различных материалов значительно вырос, поскольку с ее помощью удастся добиться улучшения их полезных свойств, в том числе противокоррозионной стойкости [1]. При этом одна из основных характеристик поверхности, краевой угол смачивания Θ_c , при гидрофобизации должен быть больше 90° . Перспективу еще большего увеличения защитных свойств во многом связывают с возможностью получения супергидрофобного (СГФ) покрытия, характеризующегося $\Theta_c \geq 150^\circ$, и малым углом скатывания капель воды с таких поверхностей. В настоящее время принято считать, что состояние СГФ наиболее эффективно достигается приданием поверхности

многомодальной шероховатости (ММШ) и снижением поверхностной энергии обрабатываемого материала. ММШ должна характеризоваться наличием на поверхности текстурных элементов с размерами, относящимися к различным пространственным масштабам. Для получения такого рельефа, как правило, комбинируют элементы текстуры, имеющие размеры микроны/сотни нанометров либо сотни/десятки нанометров, хотя возможны и другие сочетания характерных размеров.

В ряде работ ММШ формируют за счет осаждения на поверхность металла частиц углерода (сажи) с размерами 20–60 нм [2, 3] или диоксида кремния с частицами 20–200 мкм, диспергированного в растворе гидрофобных силанов [4, 5]. Используемый гидрофобный агент выполняет две функции. Во-первых, он снижает поверхностную энергию материала, а во-вторых – обеспечивает химическую связь как между самими наночастицами, так и между наночастицами и поверхностью. Полученные СГФ покрытия дают значение угла смачивания свыше 160° .

В настоящее время наиболее эффективным является прожигание поверхности лазером [6–8]. В этом случае получается воспроизводимая, однородно сформированная ММШ, позволяющая получить СГФ-поверхность с $\Theta_c = 160–162^\circ$. Вместе с тем, для него требуется специальное оборудование, которое не всегда имеется на производстве, поэтому заслуживают внимания более доступные химические методы.

В настоящей статье для получения ММШ и формирования СГФ поверхности использовали метод химического оксидирования низкоуглеродистой стали в кислых нитратно-фосфатных растворах.

Методика исследования

Образцы из стали Ст3 размером 30×50 мм зачищали наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном и затем оксидировали в растворах, содержащих 30 г/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3,5$ г/л H_3PO_4 или 70 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5$ г/л H_3PO_4 при температурах 60–90°C в течение 1–2 ч. Затем образцы промывали водой и высушивали на воздухе.

Для получения равномерно-неоднородной шероховатой поверхности образцы сплава Ст3 подвергали обработке оптоволоконным лазерным маркировщиком с воздушным охлаждением ХМ-30 (Россия). При следующих параметрах лазерной обработки (ЛО): λ – длина волны (1,064 мкм); ν – частота излучения (20 кГц); d – диаметр луча лазера (0,01 мм); l – расстояние между линейными траекториями (0,01 мм); v – скорость перемещения лазерного луча (100 мм/с) и W – мощность лазера (12 Вт). Обработку проводили при двух проходах лазера в перпендикулярном направлении друг к другу по поверхности, т.е. с получением сетчатой структуры. Далее, для удаления металлической пыли, образующейся в процессе ЛО, образцы промывали этанолом и сушили на воздухе.

Для гидрофобизирующей обработки образцы, полученные вышеприведенными методами, выдерживали в течение 1 ч в 10 мМ этанольном растворе стеариновой

кислоты при комнатной t . Сушку проводили в сушильном шкафу при $t=65^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч.

Для измерения краевого смачивания водой поверхности Θ_c статическим методом образцы помещали в лабораторную установку с встроенной фотокамерой ОСМ 300 и наносили на исследуемую поверхность каплю дистиллированной воды (объемом 3–5 мкл). Определение Θ_c проводили из фотоизображений капли с помощью инструмента «Угломер» компьютерной программы PicPick. Для получения достоверной характеристики смачивания начальные Θ_c измеряли через 5–10 с после посадки капли на пяти различных участках поверхности каждого образца. Среднее значение угла определяли для 10 последовательных изображений капли.

Профиль покрытий изучали на профилометре модели 130 (ОАО «Завод Протон-МИЭТ») с помощью встроенной компьютерной программы.

Защитную способность покрытий определяли с помощью коррозионных испытаний образцов при 100% конденсации влаги. Образцы без и с СГФ-обработкой подвешивали в герметично закрытые сосуды, на дно которых ежедневно наливали дистиллированную воду с $t=50^{\circ}\text{C}$. Коррозионная стойкость оценивалась визуально, по времени появления коррозионных поражений на образцах.

Дифрактограммы стального образца с МП получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором в области углов сканирования $10\text{--}100^{\circ}$ (2θ) с шагом сканирования $0,05^{\circ}$ ($\Delta 2\theta$) и постоянной времени сканирования 1,5 сек. Толщина слоя половинного ослабления рентгеновского луча составляла в среднем 3 мкм.

Результаты эксперимента

В [9] для получения СГФ-покрытия сталь химически оксидировали как в нейтральных нитратных растворах, так и в кислых, с добавками фосфорной кислоты, а затем обрабатывали гидрофобным агентом, в качестве которого выступал фторсилан $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NHCH}_3)$. При этом само по себе конверсионное покрытие не обладало свойствами ММШ и, поэтому перед гидрофобизацией на поверхность наносилась дисперсия наночастицаэросила.

Для того, чтобы избежать этой стадии формирования ММШ, были выбраны кислые нитратно-фосфатные растворы 30 г/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3,5 \text{ г/л } \text{H}_3\text{PO}_4$ (1) и 70 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ г/л } \text{H}_3\text{PO}_4$ (2). Как показано в [10] при такой обработке на поверхности стали образуется смешанное оксидно-фосфатное покрытие.

При соотношении $S_{\text{пов}}/V_p$ ($\text{см}^2/\text{см}^3$) от 1:2 или меньше в обоих растворах получалось темное покрытие, иногда с белым налетом. В объеме растворов при этом образуется осадок в виде белых хлопьев фосфатов. Последующая обработка образцов в растворе стеариновой кислоты не дала хороших результатов: $\Theta_c < 90^{\circ}$. При соотношении 3:4 на образцах помимо покрытия формируются осадки в виде кристаллов с видимым размером 0,2–0,3 мм (в Ba-содержащем растворе) или

хаотично расположенных игл длиной 1–2 мм (в Са-содержащем растворе) (Рисунок 1). Расшифровка дифрактограмм образцов, обработанных в разных растворах, показала, что осадок состоит из фосфата бария BaHPO_4 или гидроксифосфата кальция $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Вероятно, такое изменение механизма осаждения связано с тем, что концентрация фосфатов, образующихся в объеме раствора, зависит от площади, активированной за счет восстановления нитрат-ионов поверхности.



а



б

Рисунок 1. Фотографии поверхности образцов, прооксидированных в растворах 1 (а) и 2 (б).

Из таблицы 1, отражающей зависимость Θ_c от состава раствора, температуры и времени оксидирования, следует, что при оксидировании в растворе № 1 удовлетворительных результатов с $\Theta_c = 150\text{--}153^\circ$ можно достичь только в узком температурном интервале $80\text{--}85^\circ\text{C}$.

В растворе № 2 этот диапазон гораздо шире, а при последующей обработке поверхности стали раствором стеариновой кислоты в этаноле можно получить $\Theta_c = 155\text{--}158^\circ$. Для этого требуется температура оксидирования $t = 80^\circ\text{C}$ при продолжительности 90 мин. Получаемая при этих параметрах ММШ сопоставима со стальной поверхностью, обработанной лазером, которые обладают наибольшей стабильностью, как по шероховатости (Рисунок 2), так и по величине Θ_c .

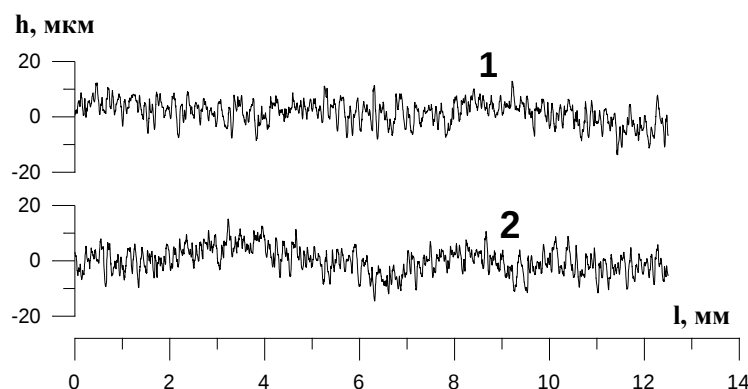


Рисунок 2. Шероховатость поверхности Ст 3 после лазерной обработки (1) и химического оксидирования в растворе 2 (80°C , 90 мин) (2).

Таблица 1. Влияние температуры и времени оксидирования на величину контактного угла смачивания поверхности, сформированной в растворах 30 г/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3,5$ г/л H_3PO_4 (1) и 70 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 5$ г/л H_3PO_4 (2) и обработанной стеариновой кислотой.

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\Theta_c (\text{ср}), ^\circ$	
		Раствор 1	Раствор 2
50	60	–	153
	90	–	150
	120	135	150
	180	143	–
60	60	136	153
	90	142	147
	120	145	143
70	60	147	158
	90	143	155
	120	147	153
75	60	–	155
	90	–	153
	120	–	151
80	60	153	151
	90	152	158
	120	–	155
85	60	153	–
	90	150	–
	120	147	–
90*	60	145	148
	90	–	142
	120	146	–
Лазерный прожиг		160	

*При 90°C на поверхности нет осадка, только черное покрытие.

Коррозионные испытания полученных покрытий показали, что в условиях 100% влажности при комнатной температуре первые признаки коррозии на стальном образце, сформированном в растворе № 2 при 80°C за 90 мин и обработанном

раствором стеариновой кислоты, появились через 28 суток выдержки, в то время как без гидрофобизирующей обработки – за 3 суток.

Выводы

1. Оксидирование низкоуглеродистой стали в нитратно-фосфатном растворе позволяет получить покрытия с многомодальной шероховатостью.
2. Обработка таких покрытий в растворе стеариновой кислоты в качестве гидрофобизатора позволяет получить супергидрофобную поверхность, обладающую неплохими защитными свойствами, и может использоваться для временной защиты.

Список литературы

1. Л.Б. Бойнович и А.М. Емельяненко, Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение, *Успехи химии*, 2008, 77(7), 619–638. doi: [10.1070/RC2008v077n07ABEH003775](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775)
2. S. Naha, S. Sen, I.K. Puri, Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces, *Carbon*, 2007, 45, 1696–1716. doi: [10.1016/j.carbon.2007.04.015](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.015)
3. Y. Zhou, B. Wang, X. Song, E. Li, G. Li, S. Zhao and H. Yan, Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to superhydrophobicity, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253(5), 2690–2694. doi: [10.1016/j.apsusc.2006.05.118](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.118)
4. С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, С.Л. Синебрюхов, И.Е. Вялый, А.М. Емельяненко и Л.Б. Бойнович, Супергидрофобные защитные покрытия на сплаве алюминия, *Вестник ДВО РАН*, 2014, 2, 52–61.
5. A. Hozumi and O. Takai, Preparation of Ultra Water Repellent Films by Microwave Plasma Enhanced CVD. *Thin Solid Film*, 1997, 303(1–2), 222–225. doi: [10.1016/S0040-6090\(97\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00076-X)
6. Способ придания супергидрофобных свойств поверхности металла. Патент RU 2605401, Л.Б. Бойнович и А.М. Емельяненко Дата публ. 20.12.2016.
7. G.V. Redkina, A.S. Sergienko and Y.I. Kuznetsov, Hydrophobic and anticorrosion properties of thin phosphonate–siloxane films formed on a laser textured zinc surface, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020. 9(4), 1550–1563. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-23)
8. A.M. Semiletov, A.A. Kudelina and Y.I. Kuznetsov, New prospects in the application of superhydrophobic coatings and corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022. 11(3), 1388–1400. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-28](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-28)
9. D.A. Alpysbaeva, D.B. Vershok, A.M. Emel'yanenko, O.V. Batishchev, Yu.I. Kuznetsov and L.B. Boinovich, Superhydrophobization of low-carbon steel with conversion coatings, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2014, 50(7), 898–902. doi: [10.1134/S207020511407003X](https://doi.org/10.1134/S207020511407003X)
10. П.К. Лаварко, *Оксидные покрытия металлов*. М., Машгиз, 1963. 186 с.

On obtaining coatings with multimodal roughness on low-carbon steel by thermochemical method

D.B. Vershok

The Frumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

119071 Leninskiy Prosp., Moscow, RF

e-mail: dvershok@mail.ru

Abstract

The possibility of obtaining a coating with multimodal roughness on low-carbon steel by thermal oxidation in nitrate-phosphate solution as the first step in the formation of a superhydrophobic surface was shown. To determine the coating with optimal characteristics we varied the solution composition, temperature and oxidation time. The phase composition of the obtained coating was studied. Ethanol solution of stearic acid was used as a hydrophobizing agent. It was shown that the formed superhydrophobic surface is comparable in its characteristics with the coating obtained after laser burning and has good protective properties.

Keywords: *roughness, superhydrophobization, oxidation, low-carbon steel.*

УДК 620.197

Модификация ультратонких конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗ и их взаимодействие с лакокрасочным покрытием

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

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

**E-mail: osvpkz@outlook.com*

Аннотация

Для нанесения лакокрасочных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов формируют специальные праймеры, в том числе, методом химического оксидирования. Праймеры должны служить промоутерами адгезии и нести дополнительную антикоррозионную защиту. В настоящей работе ультратонкие конверсионные покрытия-праймеры были получены в экологически безопасном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-2М на основе молибдатов и фосфатов. Для улучшения защитных и адгезионных свойств покрытий они были модифицированы путём изменения конвертирующего состава и последующего наполнения покрытий в растворе ингибитора коррозии. Среди исследованных модифицирующих добавок наилучший результат показал 1,2,3-бензотриазол (БТА). Покрытия, полученные в растворе с добавлением БТА, эффективно адсорбируют ингибитор коррозии на стадии наполнения покрытий, показывают хорошие защитные свойства при коррозионных испытаниях в камере влажности и высокие параметры адгезии лакокрасочных покрытий. По этим свойствам они близки традиционным праймерам, получаемым в хроматных конверсионных составах.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, лакокрасочные покрытия

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.; После доработки 13.06.2023 г.; Принята к публикации 13.06.2023 г.

Введение

Алюминиевые сплавы благодаря сочетанию необходимых механических свойств и низкой плотности нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Однако из-за наличия интерметаллидных частиц они не обладают высокой коррозионной стойкостью [1, 2]. Естественный оксид на поверхности металла также не способствует высокой адгезии нанесённых лакокрасочных

покрытий (ЛКП) [3]. В связи с этим, для алюминиевых сплавов используют специальные праймеры. Они должны создавать антикоррозионный барьер на поверхности металлов и одновременно служить промоутерами адгезии для последующего слоя ЛКП. Одним из простых способов создания праймера является метод химического оксидирования, в результате которого на поверхности образуется конверсионное покрытие.

Ввиду токсичности шестивалентного хрома [4], на основе которого конверсионные покрытия получали длительное время, активно исследуются альтернативы хроматным обработкам. Наряду с дорогостоящими составами, содержащими редкоземельные металлы, в первую очередь, церий [5, 6], а также фторидные соединения титана и циркония [7, 8], можно выделить разработки молибдатных и перманганатных конвертирующих составов. Молибдаты и перманганаты являются хорошо известными ингибиторами коррозии алюминия, чей механизм защитного действия близок к хроматам. Оба аниона, хорошо растворимы и подвергаются восстановлению на активной поверхности алюминия до нерастворимых соединений, которые могут модифицировать оксиды алюминия, повышая их защитные свойства.

В [9] изучались общие вопросы роста покрытий на основе перманганата по отношению к сплаву 2024. Было показано, что более толстые оксидные плёнки имеют тенденцию к растрескиванию на интерметаллидных частицах сплава, поэтому тонкие покрытия, полученные за короткое время оксидирования, могут быть предпочтительными. В [10] использовали щелочные конвертирующие составы, содержащие оксоанионы Mn и Mo. Полученное покрытие состояло из Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и смеси оксидов Mn, Mo и Al и хорошо показало себя после выдержки в камере соляного тумана в течение 168 ч. В [11] отмечается, что наличие разнородных оксидов магния в составе покрытия может снижать гидрофильность оксидной плёнки, хотя это не слишком сильно сказывается на последующей адгезии ЛКП. В [12] получали молибдатные покрытия в кислом растворе, содержащем фториды. Наилучшие защитные свойства показала оксидная плёнка, полученная при 40°C, хотя на микрофотографиях видны трещины на поверхности шириной до 1 мкм.

Нами также изучены перманганатные и молибдатные конверсионные покрытия [13, 14], преимущество которых является модификация современными ингибиторами коррозии [15, 16]. Добавление ингибиторов коррозии в состав конвертирующего состава и/или при последующем наполнении в растворах ингибиторов позволяет достигнуть уровня традиционных хроматных покрытий и при этом обеспечивать хорошую адгезию слоя ЛКП [17]. В данной работе продолжено исследование модификаций молибдатных ингибированных конверсионных покрытий с целью увеличения их защитных свойств и изучение их взаимодействия с лакокрасочным покрытием.

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на плоских образцах из алюминиевого сплава АМгЗ (50х20мм). Состав сплава приведён в таблице 1. Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ($t=65-67^{\circ}\text{C}$), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе HNO_3 , снова промывали водой и сушили. После предварительной обработки образцы погружали в конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-2М и его модификации при $t=80^{\circ}\text{C}$ на 10 мин. ИФХАНАЛ-2М состоит из $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, Al_2SO_4 , NiSO_4 , NH_4NO_3 с добавлением 1 г/л Na_2HPO_4 (рН 1,7). После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12ч и взвешивали.

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

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

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

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

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

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

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

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

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры регистрировали с помощью рентгенофотоэлектронного спектрометра “Omicron+”. Давление в камере анализатора не превышало 10^{-8} Торр. В качестве источника использовали немонохроматическое

излучение рентгеновского Al-анода (энергия излучения 1486,6 эВ, мощность 200 Вт). Энергия пропускания анализатора установлена равной 20 эВ. Спектры регистрировались с шагом 0,1 эВ. Интегральные площади под пиком определяли после вычитания фона по методу Ширли и путём подгонки наблюдаемых пиков кривыми Гаусса с вкладом компоненты Лоренца.

Нанесение порошковой полиэфирной краски Ecosolor ПЭ RAL 9016/Р (ЛКП) проводили с помощью пульверизатора в вытяжном шкафу, добиваясь равномерного распределения частиц по всей поверхности образцов (50x50 мм). Обработанные образцы помещались в печь, где подвергались обжигу при 200°C в течение 2 ч. По завершении процесса, оборудование отключали и изделия остывали медленно и равномерно. Количественное определение прочности сцепления ЛКП с алюминиевой основой проводили методом нормального отрыва (метод «грибков») с помощью цифрового адгезиометра PosiTest AT-M.

Коррозионные испытания пассивированных образцов в сочетании с ЛКП проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии с международным стандартом ASTM B117, принятым в автомобильной промышленности, и в соответствии с ГОСТ 9.401–91. Испытанию подвергали окрашенные образцы с X-образным надрезом до металла основы, шириной не более 0,5 мм. Испытания проводились при температуре +35°C и влажности 95–100% в течение 500 ч.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Ранее было показано [17, 18], что введение в конвертирующий состав фосфатов и ингибиторов коррозии, в частности 1,2,3 бензотриазола (БТА) может положительно влиять на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий. В связи с этим, в качестве модифицирующих добавок для состава ИФХАНАЛ–2М было выбрано: увеличение концентрации Na_2HPO_4 с 1 до 2 г/л, добавление дигидрофосфата цинка и БТА.

При увеличении концентрации Na_2HPO_4 с 1 до 2 г/л в конвертирующем составе наблюдается существенный рост толщины конверсионного покрытия—с 0,05 мкм до 0,17 мкм. Это приводит (рисунок 1) к сдвигу потенциала питтингообразования (E_{pt}) на поляризационных кривых на 210 мВ в положительную сторону относительно исходного конверсионного покрытия, что также превышает на 100 мВ E_{pt} исходного покрытия, наполненного в растворе ингибитора коррозии. Однако изменение толщины и, возможно, уплотнение покрытия не способствует последующей адсорбции ингибитора коррозии. Как видно из рисунка 1, после наполнения E_{pt} покрытия не смещается в положительную сторону относительно ненаполненного покрытия. В случае добавления в конвертирующий состав дигидрофосфата цинка толщина покрытия также увеличивается—до 0,30 мкм. В отличие от покрытия, полученного в растворе с 2 г/л Na_2HPO_4 , наполнение даёт эффект на этом покрытии—

E_{pt} смещается в положительную сторону на 150 мВ относительно ненаполненного покрытия, но в целом значения E_{pt} не превышает аналогичный показатель для покрытия, полученного в растворе с 2 г/л Na_2HPO_4 без наполнения.

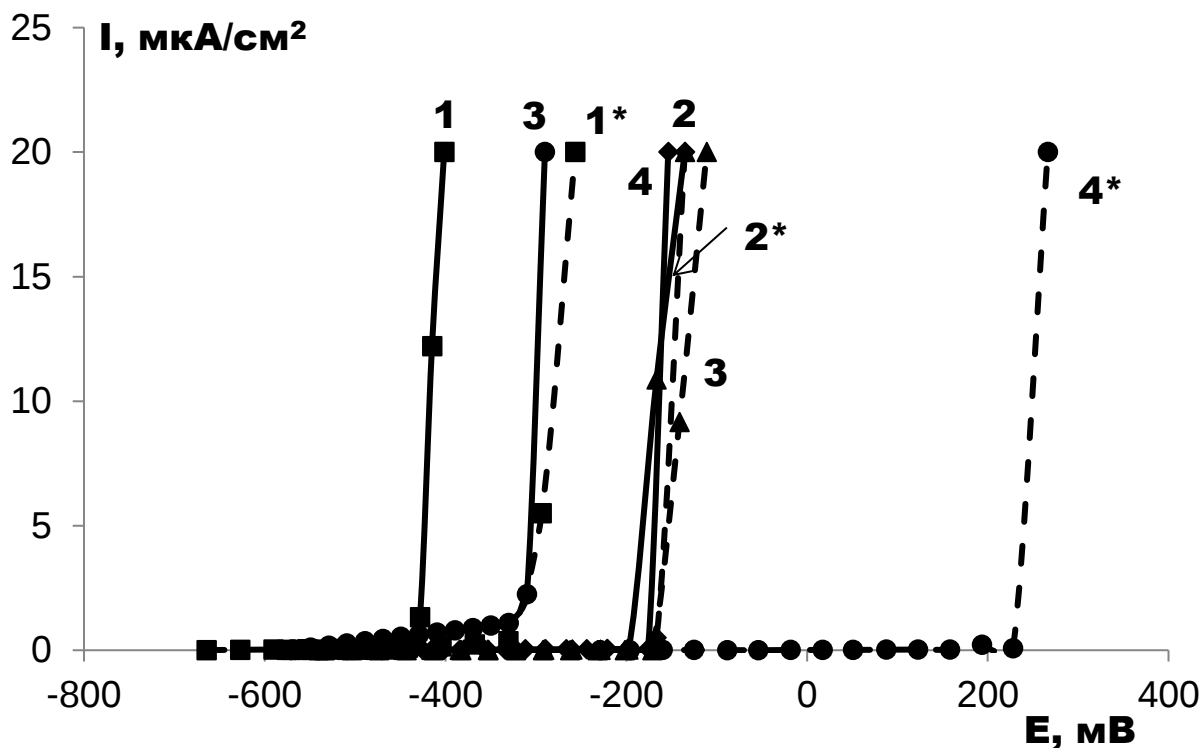


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗв боратном буферном растворе, содержащем 0.01М NaCl (pH 7.4), без и с наполнением в растворе ингибитора коррозии (*), полученные в модификациях раствора ИФХАНАЛ-2М: 1–1 г/л Na_2HPO_4 , 2–2 г/л Na_2HPO_4 , 3–1 г/л $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 4–1 г/л БТА

Модификация конвертирующего состава с помощью БТА в наибольшей степени влияет на толщину покрытия среди всех исследованных добавок. Полученное конверсионное покрытие имеет толщину 0,45 мкм. По E_{pt} оно совпадает с покрытием, полученном в растворе с 2 г/л Na_2HPO_4 , однако наполнение даёт здесь максимальный эффект— E_{pt} сдвигается на ~400 мВ в положительную сторону и выходит в область положительных потенциалов коррозии.

По данным РФЭ анализа (таблица 2), покрытия, полученные конвертирующем составе ИФХАНАЛ–2М, представляют собой гетерооксидную структуру, состоящую из оксидов, сульфатов и фосфатов магния, алюминия и молибдена. Соединения никеля также присутствует на спектрах, но интенсивность пика никеля очень мала, поэтому можно считать, что ионы никеля каким-то образом участвуют в реакциях

окисления, благотворно влияя на свойства покрытий, но почти не входят в состав оксидной плёнки.

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

Модификация конвертирующего состава ИФХАНАЛ-2М	Содержание элементов в покрытии, ат %					
	Zn2p	S2p	P2p	Mg2p	Al2p	Mo3d
1 г/л Na ₂ HPO ₄	-	2,0	6,3	13,6	10,1	2,7
2 г/л Na ₂ HPO ₄	-	1,6	7,4	9,5	13,4	3,1
1 г/л Zn(H ₂ PO ₄) ₂	0,4	5,9	0,3	2,3	20,1	6,9

Примечание: остальное кислород.

Увеличение концентрации Na₂HPO₄ с 1 до 2 г/л не приводит к существенным изменениям в составе покрытий, то есть, этим способом не удаётся повысить количество труднорастворимых фосфатов в составе оксидной плёнки, а её защитные свойства растут только за счёт увеличения толщины. После добавления в конвертирующий состав дигидрофосфата цинка на РФЭ-спектре появляется пик интенсивности Zn2p. Этот пик очень слабый, и концентрация соединений цинка в составе покрытия не превышает 0,5 ат.%. При этом снижается интенсивность пика P2p, и содержание соединений фосфора становится менее 1 ат.%. По-видимому, именно это негативно сказывается на покрытии, полученном в растворе с дигидрофосфатом цинка. При введении в конвертирующий состав БТА на РФЭ-спектре появляется пик азота и существенно увеличивается пик углерода (рисунок 2). Однако из-за особенностей метода РФЭ спектроскопии практически невозможно определить, какой углерод относится к БТА, а какой – к углеродным загрязнениям на поверхности покрытия. Вполне вероятно, что к БТА относятся и C-H, и C-N. Такое большое количество углерода в составе покрытия влияет и на защитные свойства исходных покрытий, и на положительный эффект последующей адсорбции ингибитора коррозии.

Микроскопические исследования образца сплава АМгЗ без покрытия после процедуры травления показали, что поверхность металла имеет среднюю шероховатость $1,2 \pm 0,3$ мкм. При этом максимальная величина шероховатости достигает 2,2 мкм. После нанесения конверсионного покрытия (ИФХАНАЛ-2М+БТА) среднее значение шероховатости поверхности практически не меняется. Карты сдвига фазы могут сообщить нам о том, что различные области поверхности имеют различные свойства. На таком изображении для покрытия без наполнения (рисунок 3а) можно выделить несколько областей: доминирующие участки зелёного цвета, отдельные участки голубого цвета, небольшие участки красного и белого

цветов. АСМ данные не позволяют однозначно определить, какой цвет к какой части покрытия относится.

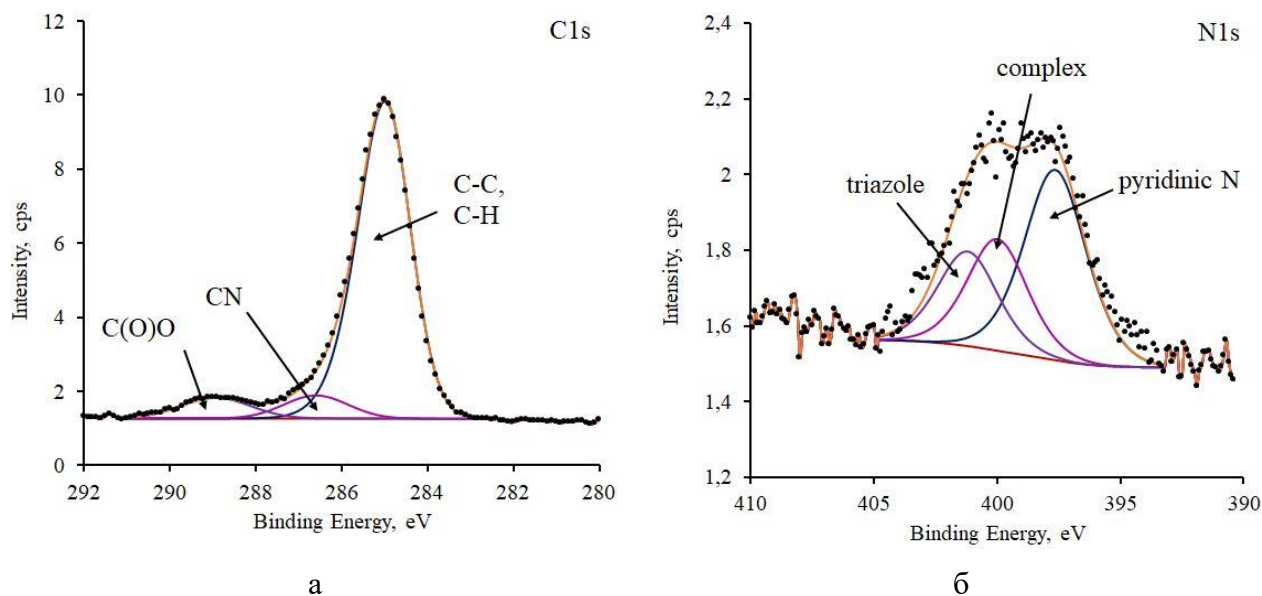


Рисунок 2. Участки РФЭ спектра для С(а) и N (б) для покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-2М с добавкой БТА на сплаве АМгЗ.

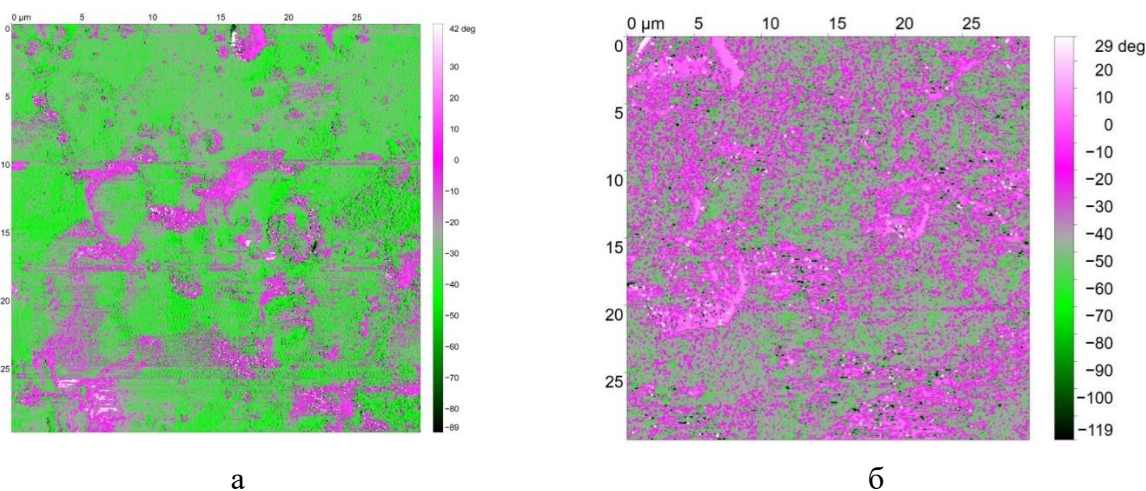


Рисунок 3. АСМ изображения в фазовом режиме образцов алюминиевого сплава АМгЗ с конверсионным покрытием, полученном в растворе ИФХАНАЛ-2М с добавкой БТА (а), и после наполнения покрытия в растворе ингибитора коррозии (б).

Однако, можно предположить—что зелёным цветом показаны оксиды и оксигидроксиды алюминия, магния и молибдена, которые составляют основную часть конверсионного покрытия согласно данным рентгенофотоэлектронного микроанализа. Остальное—вероятно, фосфаты вышеуказанных элементов и

соединения углерода. АСМ изображение в фазовом режиме конверсионного покрытия после наполнения в растворе ингибитора коррозии представлены на рисунке 3 (б).

Здесь преобладают области двух цветов—голубого и зелёного. Невозможно определить, какая область к какому элементу относится, но логично предположить, что одним цветом выделено само конверсионное покрытие, а вторым—адсорбированный на поверхности покрытия ингибитор коррозии. Из этого можно сделать вывод, что ингибитор адсорбируется достаточно равномерно, хотя и не покрывает поверхность образца полностью.

Результаты поляризационных измерений подтверждаются результатами коррозионных испытаний в камере влажности. Для всех исследованных модификаций состава ИФХАНАЛ-2М первые питтинги для ненаполненных покрытий появились на 4–5 сутки испытаний, что существенно меньше, чем для покрытия, полученного в стандартном хроматном составе. Наполнение покрытий в растворе ингибитора коррозии увеличивает время до появления первых коррозионных поражений до 8 суток для исходного покрытия, до 12 суток для покрытий, полученных в составе с большей концентрацией Na_2HPO_4 и в составе с добавлением $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, и до 16 суток для покрытий, полученных в составе с добавлением БТА. Последний результат превышает показатели защитных свойств стандартного хроматного покрытия (таблица 3).

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний покрытий, полученных в ИФХАНАЛ-2М с различными модифицирующими добавками, на сплаве АМг3 в камере влажности Г-4.

Модификация конвертирующего состава ИФХАНАЛ-2М	Время до появления первой коррозии, сут.
1 г/л Na_2HPO_4	4
1 г/л Na_2HPO_4 (*)	8
2 г/л Na_2HPO_4	4
2 г/л Na_2HPO_4 (*)	12
1 г/л $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	5
1 г/л $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (*)	12
1 г/л БТА	5
1 г/л БТА(*)	16
Хроматный состав	12

(*) - наполнение в растворе ингибитора коррозии.

Сравнение полученных покрытий ИФХАНАЛ-2М со стандартным хроматным покрытием также оценивалось при их взаимодействии с полиэфирной порошковой краской (таблица 4). Результаты адгезионных испытаний ЛКП с подложкой показывают значительный разброс прочности сцепления ЛКП с образцами без предварительной обработки. Это свидетельствует о неравномерной адгезии ЛКП, что подтверждает данные из литературных источников [3]. С конверсионным покрытием разброс прочности сцепления не превышает 5–10%. Наибольшее сцепление ЛКП с подложкой получено для хроматного покрытия и конверсионного покрытия ИФХАНАЛ-2М, модифицированного БТА.

Таблица 4. Адгезия ЛКП к покрытиям, полученным в ИФХАНАЛ-2М с различными модифицирующими добавками, на сплаве АМгЗ до и после коррозионных испытаний в камере соляного тумана.

Модификация конвертирующего состава ИФХАНАЛ-2М	Исходная прочность сцепления, МПа	Снижение прочности сцепления после коррозионных испытаний, %
Без покрытия	1,63±0,60	80
Хроматный состав	2,21±0,15	55
1 г/л Na ₂ HPO ₄ (*)	1,76±0,08	65
2 г/л Na ₂ HPO ₄ (*)	1,54±0,10	испытания не проводились
1 г/л Zn(H ₂ PO ₄) ₂ (*)	1,49±0,20	испытания не проводились
1 г/л БТА(*)	2,24±0,20	55

(*)–наполнение в растворе ингибитора коррозии

После коррозионных испытаний в камере соляного тумана на образце ЛКП без конверсионного покрытия наблюдалось большое количество мелких питтингов; коррозия вдоль царапины; около двадцати крупных питтингов. Для ЛКП с конверсионным покрытием, полученном в стандартном хроматном растворе–потемнение в области разреза, множественные вздутия в области разреза и вздутия на стороне, не имеющей разреза, более десятка крупных питтингов. ЛКП, нанесённое на исходное покрытие ИФХАНАЛ-2М–отдельные коррозионные пятна в области разреза; более десяти крупных питтингов, небольшое отслоение ЛКП в области разреза. Наилучший результат показало ЛКП, нанесённое на покрытие, модифицированное БТА. На нём наблюдалось около 10 крупных питтингов, вздутия и пузырения замечено не было, разрез без видимых следов отслоения. Все исследованные образцы показали значительное снижение адгезии ЛКП к подложке после коррозионных испытаний (таблица 4). Для образца ЛКП, нанесённого на

образец без конверсионного покрытия, снижение адгезии составило около 80% относительно исходного показателя. Наименьшее снижение адгезии показало ЛКП, нанесённое на стандартное хроматное покрытие и на покрытие ИФХАНАЛ-2М, модифицированное БТА.

Выводы

Введение в конвертирующий состав ИФХАНАЛ-2М БТА способствует адсорбции ингибитора коррозии на стадии наполнения покрытия и тем самым существенно увеличивает защитные свойства получаемых покрытий. Это достигается, в том числе за счёт присутствия углерода в составе покрытия, увеличения толщины покрытия и относительно равномерной адсорбции ингибитора коррозии.

Согласно результатам коррозионных испытаний и измерениям адгезии ЛКП покрытие ИФХАНАЛ-2М, модифицированное БТА, близко по показателям традиционному хроматному покрытию, в том числе после испытаний в камерах влажности и соляного тумана.

Список использованных источников

1. В.С. Синявский, В.Д. Вальков и В.Д. Калинин, *Коррозия и защита алюминиевых сплавов*, Москва: Металлургия, 1986, 368 с.
2. Дж.Р. Дэйвис, *Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов*, Москва: НПАпрал, 2016, 333 с.
3. Chang-Sheng Liang, Zhong-Fei Lv, Ye-Ling Zhu and Shi-Ai Xu. Molybdate-based conversion treatment for improving the peeling strength between aluminum foil and polypropylene grafted with glycidyl methacrylate, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **249**, 1-5. doi: [10.1016/j.surfcoat.2014.03.038](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.038)
4. Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001 Adapting to technical progress for the 28th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions concerning the classification, packaging and labeling of hazardous substances relation to the EEA), *Official Journal L* 225, 21/08/2001, 0001–0333
5. A.E. Hughes, T.G. Harvey, N. Birbilis, A. Kumar and R.G. Buchheit, *7 coatings for corrosion prevention based on rare earths.*, *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors.*, 2014, 186–232.
6. B. Valdez, S. Kiyota, M. Stoytcheva, R. Zlatev and J.M. Bastidas, Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6, *Corros Sci*, 2014, **87**, 141–149. doi: [10.1016/j.corsci.2014.06.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.023)
7. X.F. Xia, Y.Y. Gu, S. and A. Xu, Titanium conversion coatings on the aluminum foil AA 8021 used for lithium-ion battery package, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **419**, 447–453. doi: [10.1016/j.apsusc.2017.03.040](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.040)

8. J. Cerezo, I. Vandendael and R. Posner, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol and H. Terryna, The effect of surface pre-conditioning treatments on the local composition of Zr-based conversion coatings formed on aluminium alloys, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **366**, 339–334. doi: [10.1016/j.apsusc.2016.01.106](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.106)
9. S.A. Kulinich, A.S. Akhtar, P.C. Wong, K.C. Wong and K.A.R. Mitchell, Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy, *Thin Solid Films*, 2007, **515**, 8386–8392. doi: [10.1016/j.tsf.2007.04.164](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.164)
10. G. Yoganandan, J.N. Balaraju and V.K. William, The surface and electrochemical analysis of permanganate based conversion coating on alclad and unclad 2024 alloy, 2012, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 8880–8888. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.05.108](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.108)
11. R. del Olmo, M. Mohedano, E. Matykina and R. Arrabal. Permanganate loaded Ca-Al-LDH coating for active corrosion protection of 2024-T3 alloy, *Corros Sci*, 2022, **198**. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110144](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110144)
12. C.-S. Liang, Z.-F. Lv, Y.-L. Zhu, S.-A. Xu and H. Wang, Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **288**, 497–502. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.10.060](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.060)
13. Ю.М. Зими́на, Ю.А. Кузенков и С.В. Олейник, Защитные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ на алюминиевых сплавах, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, **7**, 44–48.
14. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник и Л.П. Казанский, Защитные субмикронные покрытия на сплаве АМгЗ, *Коррозия: материалы, защита*, 2015, **12**, 232.
15. 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**, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
16. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part III. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Aluminum alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, 1142–1168. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
17. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, Н.П. Нырков и И.А. Архипушки, Ультратонкие конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве АМгЗ. Ч. II. Модификация покрытия для его применения в качестве праймера под порошковую краску, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, **7**, 36–41.
18. 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.

Modification of ultrathin conversion coatings for AMg3 aluminum alloy and their interaction with painting system

Y.A. Kuzenkov,* A.S. Konovalov, O.Y. Grafov and A.Y. Luchkin

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

**E-mail: osvpkz@outlook.com*

Abstract

For applying a painting system on the surface of aluminum alloys, special primers are formed, including the method of chemical oxidation. Primers should serve as adhesion promoters and provide additional anti-corrosion protection. In the present work, ultrathin conversion primer coatings were obtained in the environmentally friendly IFKhANAL-2M converting composition based on molybdates and phosphates. To improve the protective and adhesive properties of the coatings, they were modified by changing the converting composition and subsequent filling of the coatings in a corrosion inhibitor solution. Among the studied modifying additives, 1,2,3-benzotriazole (BTA) showed the best result. Coatings obtained in a solution with the addition of BTA effectively adsorb the corrosion inhibitor at the stage of coating filling, show good protective properties during corrosion tests in a humidity chamber and high adhesion parameters of painting system. In terms of these properties, they are close to traditional primers obtained in chromate conversion compositions.

Keywords: *aluminum alloys, conversion coating, pitting corrosion, corrosion inhibitors, painting system*

УДК 620.193.2

Камерная защита цинка индивидуальными соединениями. Этилгексановая кислота.

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

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

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

Аннотация

Камерная защита – перспективный и интенсивно развивающийся метод парофазной защиты металлов от атмосферной коррозии ингибиторами. В ходе коррозионного скрининга индивидуальных органических ингибиторов показано, что камерная обработка (КО) 2-этилгексановой кислотой (ЭГК) эффективно тормозит инициирование коррозии цинка.

Комплексом ускоренных коррозионных, электрохимических и физических методов исследованы особенности камерной защиты цинка и механизмы действия ЭГК. Показано, что:

- с ростом температуры КО цинка эффективность ЭГК сначала растет, а затем падает. Рост защитного действия связан с благоприятствующим адсорбции повышением давления пара ингибитора. Нисходящая ветвь температурной зависимости обусловлена падением адсорбции при нагреве адсорбента (цинка). Оптимальная температура КО цинка ЭГК – 100°C.
- эффективность ЭГК повышается по мере увеличения времени КО до 1 часа. Эта продолжительность оптимальна для рассматриваемой системы. Более длительная КО положительного эффекта не дает и нецелесообразна.
- при КО цинка в оптимальных условиях на его поверхности формируются адсорбционные пленки ЭГК толщиной до 100 нм. Кислота реагирует с металлом и поверхностным оксидом с образованием основной соли $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-OH$. После извлечения цинка из камеры и выдержки его на открытом воздухе основная соль дегидратируется и превращается в соединение формулы $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-O-Zn-OOC-CH(C_2H_5)-C_4H_9$, ответственное за защиту металла. Этот процесс определяет рост эффективности защиты в течение первых суток выдержки металла вне камеры при комнатной температуре.
- поверхностные слои, формируемые на цинке при КО и последующей выдержки его на воздухе пассивируют металл и стабилизируют его пассивное состояние. Их действие связано, как с экранированием поверхности от воздействия коррозивной среды, так и с торможением коррозионных процессов на активной поверхности металла.

Эффективность ЭГК при защите цинка подтверждена натурными испытаниями.

Ключевые слова: цинк, атмосферная коррозия, камерная защита от коррозии, камерные ингибиторы, этилгексановая кислота.

Поступила в редакцию 03.05.2023 г.; После доработки 03.05.2023 г.; Принята к публикации 03.05.2023 г.

Введение

Ежегодные потери от коррозии в мире измеряются триллионами долларов [1]. До 60% их приходится на атмосферную коррозию [2]. Парофазная защита металлов ингибиторами – надежный и экономичный подход к борьбе с ней [3–6].

С середины 20-го столетия в промышленности развитых стран широко используются летучие ингибиторы (ЛИК) [7–10]. Отличительная черта ЛИК – высокое давление паров. Их применение целесообразно всегда, когда есть возможность герметизации защищаемого объема. Испаряясь при температуре окружающей среды, ЛИК насыщают его, в виде паров достигают металла, адсорбируются на его поверхности и обеспечивают надежную защиту изделия.

Более новый – эффективный и интенсивно развивающийся метод парофазной защиты металлов связан с камерными ингибиторами (КИН) [11–15]. Камерная защита (КЗ) металлов сводится к непродолжительной выдержке металла в парах малолетучих при обычных условиях ингибиторов в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре. При правильном подборе ингибитора и условий (температуры и продолжительности) на поверхности металла формируются наноразмерные адсорбционные пленки, способные длительное время защищать металл в атмосферных условиях после извлечения его из камеры. При этом КЗ обладает существенными преимуществами относительно традиционной парофазной защиты ЛИК. КЗ:

- не требует совместной герметизации защищаемого изделия и ингибитора на все время консервации;
- характеризуется очень низким расходом ингибиторов. КИН расходуются, фактически, лишь на образование адсорбционных слоев на металлоизделии и стенках камеры;
- существенно расширяет круг используемых для парофазной защиты ингибиторов за счет малолетучих веществ, применение которых в качестве ЛИК невозможно;
- экологична. Отсутствуют характерные для ЛИК отходы, наносящие ущерб окружающей среде – использованные эмиттеры, упаковочные материалы и др.
- безопасна для человека. Обработка металлов проводится в герметичной камере и исключает контакт занятого в консервации персонала с КИН.

Ранее авторы рассматривали возможности метода и основные закономерности КЗ изделий из стали, меди, латуни, магния и некоторых других материалов [10–14]. Данная работа посвящена КЗ цинка индивидуальными соединениями, ее особенностям и механизмам. Основное внимание уделено 2-этилгексановой кислоте (ЭГК)–перспективному КИН коррозии цинка.

Методика эксперимента

2.1. Материалы

Защитные свойства КИН, толщины и строение поверхностных пленок исследовали на цинке Ц0 [16].

При коррозионном скрининге анализировали защитные свойства: октадециламина, дифенилгунидина, полиэтиленполиамина, гексаметилентетрамина, каптакса, альтакса, бензотриазола, а также лауриновой, тридекановой, стеариновой, олеиновой, линоленовой и ЭГК.

Кроме того, в работе использовали: ацетон, тетраборат натрия, борную кислоту, хлористые кальций и натрий. Все реактивы были фабричного приготовления и относились к категориям чистоты “ч” или “хч”. Растворы готовили на дистиллированной воде.

2.2. Подготовка образцов и электродов

В коррозионных и электрохимических опытах использовали плоские прямоугольные цинковые образцы размером 30х40х3 мм с отверстиями для крепления в ячейках и камерах. Их зачищали наждачной бумагой различной зернистости (от 240 до 1500), обезжиривали ацетоном и хранили в эксикаторе с прокаленным CaCl_2 не менее 3 суток.

При эллипсометрии и в РФЭС исследованиях использовали образцы размером 8х8х2 мм. Помимо зачистки наждачной бумагой их перед обезжириванием полировали на войлоке алмазной пастой с размером частиц от 3 до 0.25 мкм. После полировки остатки алмазной пасты удаляли с поверхности многократной промывкой ацетоном под воздействием ультразвука.

Камерную обработку (КО) и термообработку (ТО) цинка проводили в стеклянных ячейках емкостью 0,6 л с навеской (0,1 г) ингибитора или без нее. Образцы крепили в ячейках на нейлоновых нитях. Далее ячейки герметично закрывали и помещали в нагретый сушильный шкаф. Температура шкафа и время выдержки в нем ячеек оговорены в тексте.

2.3. Коррозионные методы

В коррозионных опытах фиксировали время до появления на металле первых коррозионных поражений.

2.3.1. Испытания при периодической конденсации влаги

Образцы металла подвешивали на нейлоновых нитях к крышкам герметичных стеклянных ячеек таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом и стенками ячеек. Объем ячеек составлял 0,6 л. В каждую ячейку добавляли порцию 0,1 л воды с температурой 50°C, что вызывало интенсивную конденсацию влаги на образцах. Раз в сутки остывшую воду заменяли горячей. В течение двух дней с начала испытаний образцы каждый час визуально осматривали через прозрачные стенки ячеек. После этого периода их осматривали каждые 6 часов.

2.3.2. Испытания в солевом тумане

Испытания в нейтральном солевом тумане проводили в камере WEISS SC 450 при комнатной температуре. Каждый часовой цикл испытаний включал 15-ти минутное распыление 3%-го раствора NaCl и 45-ти минутную экспозицию образцов в образовавшемся при распылении солевом тумане. Осмотр образцов проводили через 55 мин после начала каждого цикла.

2.3.3. Натурные испытания

Натурные испытания эффективности КИН проводили на Московской коррозионной станции. Образцы цинка, подготовленные одним из описанных в тексте методов, размещали вертикально на испытательных стендах в жалюзийной будке. Осмотр образцов проводили раз в неделю.

2.4. Электрохимические методы исследования

2.4.1. Вольтамперометрия

Анодные поляризационные кривые регистрировали при помощи потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 0,2 мВ/с. Опыты проводили в прижимной электрохимической ячейке. Площадь поверхности рабочего электрода составляла 1 см². Вспомогательный электрод был изготовлен из платины. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод. Значения потенциала (E) пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Опыты проводили при комнатной температуре и естественной аэрации электролита. Электролитом служил боратный буферный раствор (ББР) с pH 7,36 содержащий 1 mM NaCl.

При проведении экспериментов ячейку устанавливали на плоском образце–электроде, заполняли ее электролитом, выдерживали 15 мин и поляризовали в анодную сторону от установившегося E ($E_{ст}$).

При анализе поляризационных кривых основное внимание уделяли влиянию ингибиторов на плотность тока (i) активного растворения и E пробоя пассивной пленки ($E_{пр}$). $E_{пр}$ фиксировали по резкому подъему тока с обязательной последующей

визуальной идентификацией питтинга на образцах. Контроль состояния поверхности металла выполняли при помощи микроскопа МБС–2.

2.4.2. Спектроскопия электрохимического импеданса

Эффективность различных вариантов обработки цинка и механизмы его защиты КИН анализировали с помощью спектроскопии электрохимического импеданса. Для этого использовали потенциостат той же марки, что при вольтамперометрии, с модулем FR2. Конструкция ячейки и модельный электролит не отличались от описанных выше. Измерения импеданса проводили в потенциостатическом режиме при $E_{\text{ст}}$ с наложением гармонического сигнала в диапазоне частот $0,1\text{--}10^5$ Гц при амплитуде 10 мВ.

Полученные спектры электрохимического импеданса интерпретировали в терминах модифицированной эквивалентной схемы Мансфелда [17–19], где емкостные элементы были заменены элементами постоянной фазы (CPE) (рисунок 1). Этот тип схемы широко используется для моделирования коррозии и электрохимического поведения металлов с пористыми покрытиями и/или пленками (рисунок 1) [20–21].

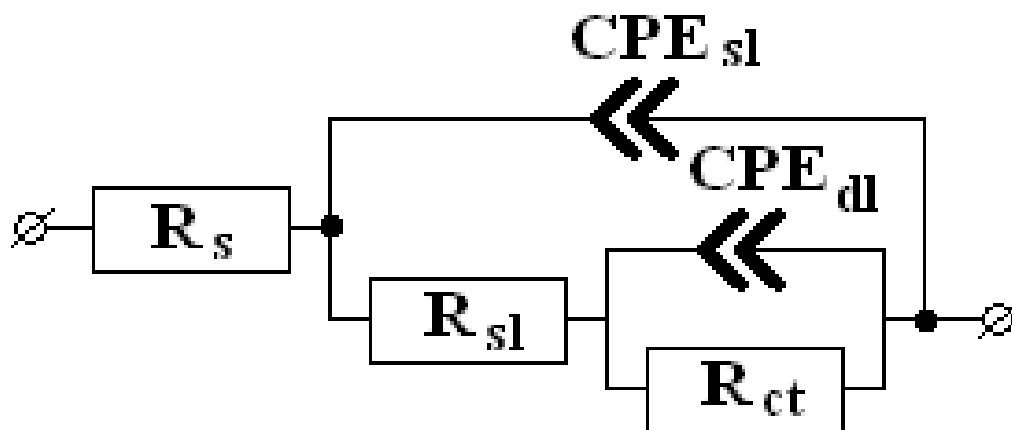


Рисунок 1. Эквивалентная схема использованная в работе

В этой схеме R_s —сопротивление электролита между испытуемым образцом и капилляром электрода сравнения. Оно зависит от проводимости раствора, расстояния между поверхностью образца и капилляром и не влияет на электродные процессы. R_{sl} —сумма сопротивлений поверхностных слоев: окисно-гидроокисного и адсорбционного, а R_{ct} —сопротивление переносу заряда реакции Фарадея,

определяющей кинетику процесса коррозии. CPE_{sl} является элементом постоянной фазы, который характеризует емкость границы раздела металл–электролит и в основном, зависит от структуры поверхностных слоев. CPE_{dl} представляет собой элемент постоянной фазы, отражающий емкость двойного электрического слоя в реакции Фарадея.

Импеданс элемента постоянной фазы Z_{CPE} описывали уравнением [22],

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

где: Q –модуль элемента, n –фазовый фактор, j –комплексная единица, ω –циклическая частота.

При $n=1$ модуль элемента CPE имеет свойства совершенного конденсатора и Q имеет размерность Фарада. По мере снижения величины n в поведении элемента постоянной фазы все сильнее проявляется влияние неоднородности обкладок конденсатора и диффузионных процессов и при $n=0.5$ этот элемент соответствует элементу Варбурга. Таким образом, величины номинала Q и фазового фактора n элементов CPE дают возможность получать дополнительную информацию о характере электродных процессов и состоянии поверхности.

Расчет номиналов эквивалентной схемы проводили с помощью программы “Dummy Circuits Solver Version 2.1” [23].

Степень защиты цинковых электродов при КО рассчитывали следующим образом:

$$(2) \quad Z = \frac{(R_{KO} - R_{TO})}{R_{TO} \cdot 100\%},$$

где: R_{KO} –сумма активных сопротивлений R_{ct} и R_{sl} в эквивалентной схеме для образца цинка, который подвергали КО. Аналогично, R_{TO} –это сумма R_{ct} и R_{sl} для опытов, в которых металл подвергался ТО в отсутствии КИН.

Соответствие экспериментальных данных расчетным составило не менее 98%.

2.5. Эллипсометрия

Толщины пленок, формирующихся на металлах при заданных условиях, измеряли на ручном эллипсометре Гартнер с модуляцией светового пучка и усовершенствованной регистрацией светового излучения. Его источником служил твердотельный лазер с диодной накачкой, модель LSM-S-111-10-NNP25 с длиной волны 540 нм. В опытах фиксировали изменения величин эллипсометрических углов Δ и Ψ ,

$$(3) \quad \delta\Delta = \Delta - \Delta_0; \delta\Psi = \Psi - \Psi_0,$$

где углы Δ_0 и Ψ_0 соответствуют значениям при исходном состоянии поверхности, а Δ и Ψ –текущие значения, полученные после изменения состояния поверхности при хемосорбции молекул КИН и/или росте оксида.

Толщины пленок ингибитора и оксида определяли с помощью программы Elipsometry Calculation Spreadsheet [24] в приближении трехслойной модели.

При определении толщин пленок КИН образцы цинка, подготовленные описанным в тексте способом, закрепляли в вертикальном положении на измерительном столе эллипсометра.

2.6. Рентгенофотозлектронная спектроскопия

Исследования проводились на спектрометре “OMICRON ESCA+” (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения XM1000 ($AlK\alpha$ 1486,6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 4 мкА и энергией пучка 1 эВ. В качестве анализатора-детектора использовался Argus. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. Спектрометр калибровали по линии $Au4f$ 7/2 при 84.1 эВ. Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Вычитание фона осуществляли методом Ширли [25].

Полученные результаты и их обсуждение

3.1 Коррозионный скрининг

Способность различных по природе индивидуальных химических соединений к КЗ цинка оценивали в условиях периодической конденсации влаги. КО проводили при температуре ($t_{КО}$) 120 С, продолжительности ($\tau_{КО}$) 1 ч и времени выдержки после КО и перед помещением в коррозивную среду ($\tau_{выд}$) 24 ч. Эти условия были предложены для коррозионного скрининга КИН в [26]. Отметим, что они, не оптимальны для многих изученных соединений, однако позволяют провести первичный отбор перспективных ингибиторов.

В ходе этого типа экспериментов первые признаки коррозии цинка (точки) появлялись на образцах, не подвергавшихся ни камерной, ни ТО, спустя 1 час после наливания в ячейку горячей воды.

ТО без КИН не влияла на коррозионную стойкость цинка. Инкубационное время коррозии ($\tau_{кор}$) по-прежнему не превышало 1 часа.

Все изученные соединения в той или иной степени тормозили инициирование коррозии (Табл. 1). Однако защитное последствие (ЗП) КИН варьировалось в широких пределах. Для аминов различного строения $\tau_{кор}$ менялось от 2 часов для дифенилгуанидина до 12 часов в случае полиэтиленполиамина. Для гетероциклических соединений - каптакса, альтакса и бензотриазола $\tau_{кор}$ составляло 4, 2 и 8 часов соответственно.

Карбоновые кислоты с линейной углеводородной цепью были более эффективны. Их ЗП менялось от 24 часов для лауриновой и стеариновой кислот, до 48 для

тридекановой. При этом длина углеводной цепи не сильно сказывалась на защитных свойствах. Так лауриновая ($C_{11}H_{23}COOH$) и стеариновая ($C_{17}H_{35}COOH$) кислоты характеризовались одинаковыми величинами $\tau_{кор}$. При этом тридекановая кислота ($C_{12}H_{25}COOH$), близкая лауриновой по длине углеводородного радикала, защищала цинк вдвое дольше.

Таблица 1. ЗП адсорбционных пленок, формируемых при обработке цинка в парах индивидуальных КИН. Условия периодической конденсации влаги. $t_{КО}=120^{\circ}C$; $\tau_{КО}=1$ ч; $\tau_{выд}=24$ ч

КИН	$\tau_{кор}$, час.
Исходное состояние	1,0
ТО без КИН	1,0
Октадециламин	4,0
Дифенилгунидин	2,0
Полиэтиленполиамин	12,0
Гексаметилентетрамин	5,0
Каптакс	4,0
Альтакс	2,0
Бензотриазол	8,0
Лауриновая кислота	24,0
Тридекановая кислота	48,0
Стеариновая кислота	24,0
Олеиновая кислота	12,0
Линоленовая кислота	12,0
ЭГК	1680,0

Наличие и число двойных связей так же не оказывало заметного влияния на ЗП. Об этом свидетельствует сравнение величин $\tau_{кор}$, полученных для стеариновой (отсутствие двойных связей)—24 часа, олеиновой (одна двойная связь)—12 часов, и линоленовой кислот (три двойных связи)—12 часов.

Значительно превосходила остальные карбоновые кислоты по ЗП ЭГК. Она полностью защищала цинк на протяжении 1680 часов. Можно предположить, что причиной этого является разветвленная углеводородная цепь. Это предположение косвенно подтверждается высокими антикоррозионными свойствами неодекановой

кислоты. Мы не будем в рамках данной работы, посвященной индивидуальным соединениям, подробно рассматривать это вещество, являющееся смесью разветвленных карбоновых кислот, однако отметим, что ее защитное последствие также превышало 1600 часов.

Таким образом, коррозионный скрининг позволил выделить среди других соединений ЭГК, как перспективный КИН коррозии цинка. Анализ защитных свойств этого ЭГК посвящены приведенные ниже разделы.

3.2 Оптимизация условий КО цинка ЭГК по температуре и продолжительности

Ранее мы отмечали, что каждая система «металл–КИН» характеризуется своим оптимальным режимом КО [11–15]. В этой связи было изучено влияние $t_{КО}$ и $\tau_{КО}$ на ЗП ЭГК на цинке. Учитывая высокую продолжительность опытов при периодической конденсации влаги, эту часть исследования проводили в более жестких условиях солевого тумана.

Для цинка в исходном состоянии коррозионные поражения появляются на образцах уже после первого цикла испытаний в солевом тумане. Это соизмеримо с результатами, полученными в холостых опытах при периодической конденсации влаги. Однако ЗП КИН при периодической конденсации влаги значительно превосходит последствие в солевом тумане. Поэтому использование этого типа коррозионных испытаний обеспечивало значительную экономию времени.

В первой серии опытов в солевом тумане анализировали влияние $t_{КО}$ на $\tau_{защ}$ ЭГК. Приведенные в Табл. 2 данные свидетельствуют, что ТО в отсутствие КИН не сопровождается ростом коррозионной стойкости цинка. Независимо от температуры ТО первые коррозионные поражения на цинке (белые пятна) появлялись в процессе первого цикла испытаний. При введении в камеру ЭГК $\tau_{защ}$ возрастал с ростом $t_{КО}$ цинка от 20 до 100°C почти на 2 порядка (до 72 часов). В соответствии с [11–15] это связано с ростом давления паров ЭГК в камере, благоприятствующим адсорбции ингибитора. Дальнейший (до 120°C) нагрев камеры приводил к снижению эффективности защиты. Нисходящая ветвь температурной зависимости ЗП ЭГК может быть связана с падением адсорбции при повышении температуры адсорбента (цинка).

Таблица 2. ЗП адсорбционных пленок, формируемых при обработке цинка в парах ЭГК при различных $t_{КО}$. Условия солевого тумана. $\tau_{КО}=1$ ч; $\tau_{выд}=24$ ч

Условия обработки	$\tau_{защ}$ при различных $t_{КО}$, час				
	20°C	60°C	80°C	100°C	120°C
ТО без КИН	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ЭГК	1,0	48,0	60,0	72,0	65,0

Таким образом, 100°C —оптимальная величина $t_{\text{КО}}$. При дальнейшем изучении защитных свойств ЭГК в отношении цинка, в том числе, во второй серии опытов в солевом тумане, где определяли оптимальную продолжительность КО, адсорбционные пленки формировали именно при этой температуре.

Приведенная в таблице 3 зависимость $t_{\text{КО}}$ от $t_{\text{защ}}$ свидетельствуют, что ЗП ЭГК возрастает до 72 часов в течении первого часа КО. Дальнейшая выдержка цинка в камере с ЭГК ростом защиты не сопровождалась и была нецелесообразна.

Таблица 3. ЗП адсорбционных пленок, формируемых при обработке цинка в парах ЭГК при различных $t_{\text{КО}}$. Условия солевого тумана. $t_{\text{КО}} = 100^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{выд}} = 24$ ч

Условия обработки	$t_{\text{защ}}$ при различных $t_{\text{КО}}$, час					
	5 мин	15 мин	30 мин	60 мин	120 мин	180 мин
ТО без КИН	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ЭГК	20,0	28,0	56,0	72,0	72,0	72,0

Таким образом, 1 час—оптимальная величина $t_{\text{КО}}$. При дальнейшем изучении защитных свойств и механизмов КЗ ЭГК цинка, адсорбционные пленки формировали в течение этого времени.

Высокую эффективность КЗ цинка ЭГК подтверждают результаты натурных испытаний, приведенные в табл. 4. При экспозиции на Московской коррозионной станции цинка в исходном состоянии и после ТО без КИН заметное потускнение металла было заметно уже при первых осмотрах. КО ЭГК обеспечивала полную защиту металла более 42 месяцев. На момент написания данной статьи коррозионные поражения на цинке, обработанном таким образом, отсутствовали.

Таблица 4. ЗП адсорбционных пленок, формируемых при обработке цинка в парах ЭГК. Натурные испытания в городской атмосфере. $t_{\text{КО}} = 100^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{КО}} = 1$ ч; $t_{\text{выд}} = 24$ ч.

Условия обработки	$t_{\text{защ}}$, мес.
Исходное состояние	0,2
ТО без КИН	0,2
ЭГК	> 42

3.3 Механизмы КЗ цинка ЭГК

Приведенные выше данные коррозионных опытов свидетельствуют о высоких защитных свойствах ЭГК при КЗ, позволяют определить оптимальные условия обработки ей цинка. Однако они не дают даже приблизительной информации о механизмах действия этого КИН. В этой связи было изучено влияние ЭГК на анодное

растворение цинка. Кривые анодной поляризации цинка, при различных вариантах его обработки приведены на Рис. 2. Их характеристические параметры даны в таблице 5. Анализируемые в данной части работы опыты выделены в подписи к рисунку и таблице жирным шрифтом.

Кривая анодной поляризации цинка в исходном состоянии (кривая 1) характеризуются участком активного растворения и пассивной областью, за которой следует локальное нарушение пассивности – пробой. Величины $E_{ст}$ при этом составляют $-0,770$ В, $i_{пас}$ – 49 мкА, $E_{пр}$ – $0,520$. i в пассивной области достаточно велики и не опускаются ниже 15 мкА/см². После завершения опыта на поверхности цинка можно было видеть одну или несколько темных точек – питтингов.

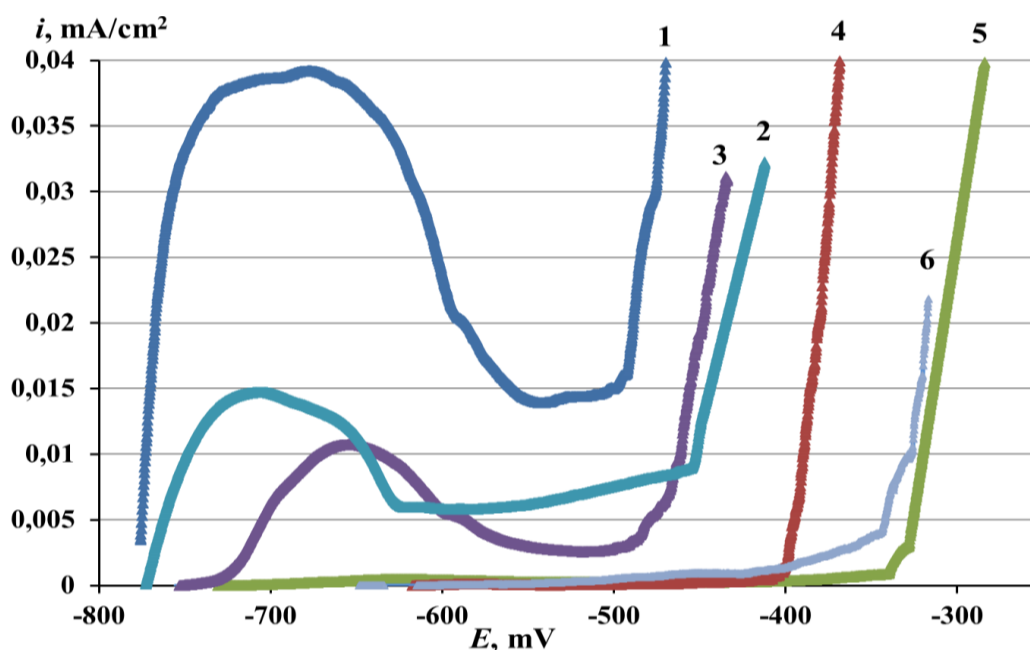


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые цинка (ББР pH 7.36, 1 мМ NaCl) в исходном состоянии (1), после ТО без КИН, $\tau_{выд}$ = 24 ч (2) и в парах ЭГК при различном $\tau_{выд}$: (3) – 1 ч; (4) – 5 ч; (5) – 24 ч; (6) – 72 ч. $t_{КО}$ = 100°C ; $\tau_{КО}$ = 1 ч.

Кривая анодной поляризации цинка, после ТО без КИН (кривая 2) близка по виду и характеристическим величинам кривой 1. ТО тормозила анодное растворение. Это проявлялось в небольшом облагораживании $E_{пр}$ и снижении i пассивации.

КО ЭГК при оптимальных условиях (кривая 5) приводила к пассивации цинка. $E_{ст}$ облагораживался примерно на $0,045$ В. Значения i в пассивной области снижались до уровня 1 – 2 мкА/см². $E_{пр}$ смещался в анодную область приблизительно на $0,165$ В. Осмотр поверхности подтверждал локальный характер депассивации металла.

Сравнение поляризационных кривых 1, 2 и 5 свидетельствует, таким образом, что защитное действие ЭГК связано с пассивацией цинка и стабилизацией его пассивного состояния.

Дополнительную информацию о механизме защиты дает спектроскопия электрохимического импеданса. Диаграммы Найквиста цинковых электродов при различных вариантах обработки приведены на рисунке 3, а номиналы элементов эквивалентной схемы, описывающей электродные процессы, в таблице 5.

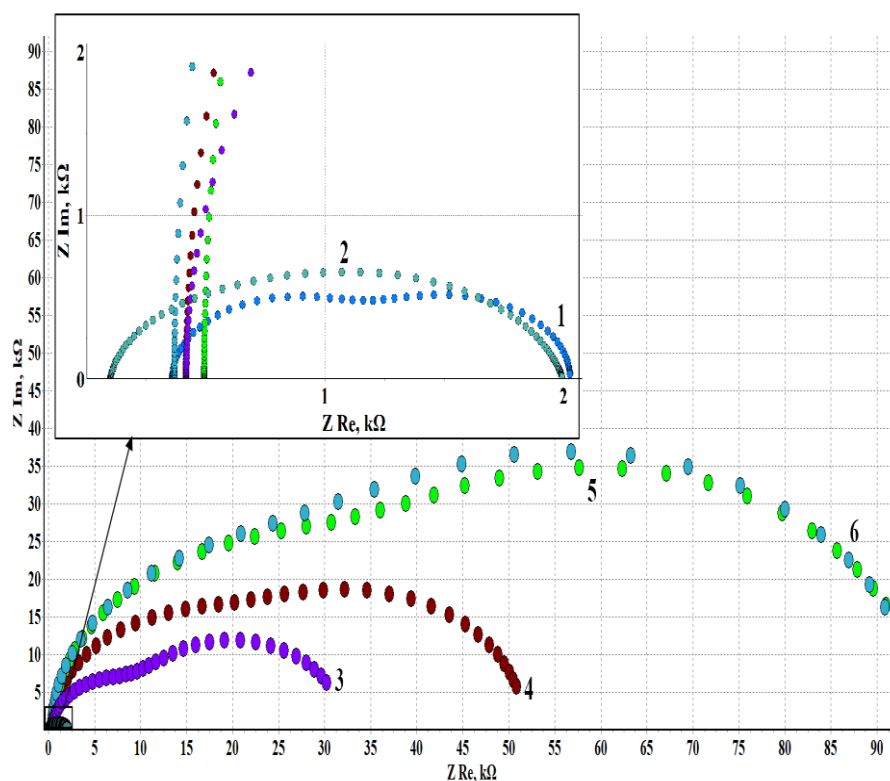


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста, полученные в ББР (рН 7.36, 1 мМ NaCl) в исходном состоянии (1), после ТО без КИН, $\tau_{\text{выд}}=24$ ч (2) и в парах ЭГК при различном $\tau_{\text{выд}}$: (3)–1 ч; (4)–5 ч; (5)–24 ч; (6)–72 ч. $t_{\text{КО}}=100^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{КО}}=1$ ч.

Таблица 5. Влияние обработки цинка в парах ЭГК на характеристики анодных поляризационных кривых в ББР (рН 7.36, 1 мМ NaCl). $t_{\text{КО}}=100^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{КО}}=1$ ч.

№	Условия обработки	$i_{\text{пас}}$, мкА/см ²	$E_{\text{ст}}$, В	$E_{\text{пр}}$, В
1	Исходное состояние	38	–0,770	–0,505
2	ТО без КИН, $\tau_{\text{выд}}=24$ ч	15	–0,780	–0,460
3	ЭГК, $\tau_{\text{выд}}=1$ ч	5	–0,750	–0,465
4	ЭГК, $\tau_{\text{выд}}=5$ ч	–	–0,700	–0,405
5	ЭГК, $\tau_{\text{выд}}=24$ ч	–	–0,735	–0,340
6	ЭГК, $\tau_{\text{выд}}=72$ ч	–	–0,650	–0,350

Хорошо видно, что все годографы представляют собой дуги (или фрагменты) полуокружностей. При этом радиус дуг многократно возрастает для электродов, при обработке цинка в парах ЭГК. Это означает, что КИН повышает резистивные свойства поверхности металла и препятствует коррозионному процессу.

Из данных Табл. 6, относящихся к годографам 1, 2 и 5, следует, что элемент CPE_{sl} представляет собой совершенную ёмкость, поскольку его экспоненциальный фазовый фактор равен 1 или близок к ней. Следовательно, модуль CPE_{sl} можно для удобства представлять в единицах ёмкости $\Phi/\text{см}^2$. Видно, что наибольшая ёмкость ($5,19 \text{ мкФ}/\text{см}^2$) зарегистрирована для цинка в исходном состоянии. После ТО ёмкость снижается вдвое ($2,37 \text{ мкФ}/\text{см}^2$). КО ещё сильнее снижает ёмкость образца ($1,90 \text{ мкФ}/\text{см}^2$). Снижение ёмкости элемента CPE_{sl} при ТО вероятнее всего вызвано увеличением толщины поверхностного оксида, играющего роль диэлектрической прокладки в конденсаторе. Это хорошо коррелирует с увеличением номинала R_{sl} , моделирующего сопротивление поверхностного оксида в данной эквивалентной схеме. Видно, что оно возрастает приблизительно в 50 раз.

Таблица 6. Параметры эквивалентной схемы при различных условиях обработки цинкового электрода. (ББР pH 7.36, 1 mM NaCl) $t_{\text{КО}} = 100^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{КО}} = 1 \text{ ч}$

№	Условия обработки	R_s , $\text{K}\Omega \cdot \text{см}^2$	CPE_{sl} , $\text{S S}^n/\text{см}^2$	n_{sl}	R_{sl} , $\text{K}\Omega \cdot \text{см}^2$	CPE_{dl} , $\text{S S}^n/\text{см}^2$	n_{dl}	R_{ct} , $\text{K}\Omega \cdot \text{см}^2$	Z, %
1	Исходное состояние	0,36	$5,19 \cdot 10^{-6}$	1	0,99	$6,66 \cdot 10^{-5}$	1	0,68	-
2	ТО без КИН, $\tau_{\text{выд}} = 24 \text{ ч}$	0,14	$2,37 \cdot 10^{-6}$	0,92	1,13	$1,94 \cdot 10^{-5}$	0,81	0,77	12,11
3	ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 1 \text{ ч}$	0,42	$3,51 \cdot 10^{-6}$	1	13,24	2,19	1	18,34	94,71
4	ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 5 \text{ ч}$	0,42	$1,68 \cdot 10^{-6}$	1	30,37	$1,15 \cdot 10^{-5}$	1	20,99	96,75
5	ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 24 \text{ ч}$	0,49	$1,10 \cdot 10^{-6}$	1	49,21	$6,88 \cdot 10^{-6}$	1	45,49	98,24
6	ЭГК $\tau_{\text{выд}} = 72 \text{ ч}$	0,37	$1,48 \cdot 10^{-6}$	1	48,99	$6,92 \cdot 10^{-6}$	1	45,31	98,22

Элементы CPE_{dl} и R_{ct} относятся к электрохимическому процессу на поверхности цинка под слоем оксида. Видно, что сопротивление переноса заряда R_{ct} мало изменяется после ТО цинка и многократно (более чем в 50 раз) увеличивается при КО. Другими словами, при использовании КИН происходит не только пассивная блокировка поверхности, но и торможение фарадеевского процесса. Параметры двойного электрического слоя (судя, по модулю CPE_{dl} и фазовому фактору n_{dl}) изменяются не так существенно и остаются в пределах $67\text{--}190 \text{ мкФ}/\text{см}^2$. Коэффициент $Z=98,24\%$ подтверждает высокую эффективность КИН.

Результаты моделирования опытов при помощи эквивалентной схемы позволяют численно оценить вклад различных механизмов, обеспечивающих ингибирующий эффект ЭГК, и определить частные коэффициенты торможения коррозии.

Известно два основных механизма действия ингибиторов коррозии адсорбционного типа: блокировочный и активационный [27–28]. В первом случае ингибитор, адсорбируясь, блокирует часть поверхности металла, снижая, таким образом, скорость коррозии, но не влияет на кинетику электродных процессов на оставшейся, не блокированной поверхности. Активационный механизм, напротив, подразумевает торможение коррозии за счет изменения энергии активации коррозионных процессов и, следовательно, их кинетики. Обычно оба механизма реализуются одновременно, но вклад их в ингибиторное действие может быть различен.

Величина R_{sl} в использованной эквивалентной схеме отражает влияние поверхностного слоя и, следовательно, может служить критерием для оценки блокировочного эффекта ингибитора. При этом коэффициент торможения коррозии за счет блокировки поверхности (γ_{sl}) представляет собой отношение сопротивлений R_{sl} образца после КО к R_{sl} после ТО без КИН:

$$(4) \quad \gamma_{sl} = \frac{R_{sl}^{KO}}{R_{sl}^{TO}}.$$

Используя аналогичный подход, по номиналу элемента R_{ct} можно судить о влиянии КИН на фарадеевский коррозионный процесс. Коэффициент торможения электрохимической реакции при использовании КИН (γ_{ct}) можно определить, как отношение сопротивлений переноса заряда R_{ct} для ингибированного и не ингибированного образцов:

$$(5) \quad \gamma_{ct} = \frac{R_{ct}^{KO}}{R_{ct}^{TO}}.$$

Степени защиты КИН по блокировочному и активационному механизму при разных вариантах КО цинка приведены в таблице 7.

Из данных таблицы, относящихся к $\tau_{\text{выд}}=24$ часа, следует, что γ_{sl} и γ_{ct} существенно больше 1 и соизмеримы по величине. Это говорит о смешанном блокировочно–активационном механизме действия ЭГК.

Защитное действие ЭГК обусловлено формированием на поверхности наноразмерных адсорбционных пленок. Об этом свидетельствуют данные эллипсометрии, приведенные в таблице 8. Анализируемые в данной части работы опыты, как и ранее, выделены в таблице жирным шрифтом.

Таблица 7. Степени защиты по блокировочному (γ_{sl}) и активационному (γ_{ct}) механизму при разных вариантах КО цинка $t_{КО}=100^{\circ}\text{C}$, $\tau_{КО}=1$ ч. Величины γ рассчитывали относительно цинка в исходном состоянии.

№	Условия обработки	γ_{sl}	γ_{ct}
1	Исходное состояние до ТО	–	–
2	ТО без КИН, $\tau_{\text{выд}}=24$ ч	1,1	1,1
3	ЭГК $\tau_{\text{выд}}=1$ ч	13,4	27,0
4	ЭГК $\tau_{\text{выд}}=5$ ч	30,7	30,8
5	ЭГК $\tau_{\text{выд}}=24$ ч	49,7	67,5
6	ЭГК $\tau_{\text{выд}}=72$ ч	49,5	56,6

Таблица 8. Влияние КО на толщины поверхностных пленок, сформированных при различных вариантах КО обработки цинка, $t_{КО}=100^{\circ}\text{C}$, $\tau_{КО}=1$ ч.

№	Условия обработки	Толщина, нм	
		Оксидная пленка	Адсорбционная пленка
1	Исходное состояние до ТО	–	–
2	ТО без КИН, $\tau_{\text{выд}}=1$ ч	5,5	–
3	ЭГК $\tau_{\text{выд}}=1$ ч	1,0	105
4	ЭГК $\tau_{\text{выд}}=5$ ч	1,0	95
5	ЭГК $\tau_{\text{выд}}=24$ ч	1,0	85

ТО в отсутствии ЭГК ведет к росту оксидной пленки на поверхности цинка. Она независимо от продолжительности обработки утолщалась приблизительно на 5,5 нм. Отметим, что этот результат подтверждает предположение о причинах снижения емкости CPE_{sl} цинкового электрода при ТО, сделанное в процессе обсуждения спектров электрохимического импеданса. КО цинка при оптимальных условиях тормозит окисление цинка. При ней толщина оксидного слоя увеличивалась лишь на 1 нм. Однако на поверхности формировался адсорбционный слой КИН толщиной около 85 нм.

Таким образом, КЗ цинка ЭГК связана с формированием на поверхности наноразмерных адсорбционных пленок, пассивирующих металл и стабилизирующих

пассивное состояние. При этом механизм ингибирования коррозии цинка можно характеризовать, как смешанный–блокировочно - активационный.

3.4 Структурирование поверхностных пленок, сформированных при КО цинка ЭГК

Интересным экспериментальным фактом, отмеченным в ходе электрохимических исследований системы «цинк–ЭГК», является рост защитных свойств поверхностных пленок в течение первых суток выдержки электродов на воздухе при комнатной температуре после КО. Процесс своеобразной самоорганизации защитных слоев иллюстрируется данными, представленными на рисунках 2 и 3, а также в таблицах 5 и 6.

Анализ поляризационных кривых свидетельствует, что рост $\tau_{\text{выд}}$ приводит к снижению величин $i_{\text{пас}}$, вплоть до полной пассивации металла, а также к облагораживанию $E_{\text{пр}}$. Если при $\tau_{\text{выд}}=1$ часа значение $i_{\text{пас}}$ составляло 5 мкА/см², то за последующие 4 часа выдержки на воздухе ($\tau_{\text{выд}}=5$ час) электрод пассивировался.

Соответствующие $\tau_{\text{выд}}=1$ час значения $E_{\text{пр}}$ составляли –0,465 В. После 5 и 24 часовой выдержки электрода пробой пассивной пленки фиксировали при –0,405 и –0,340 В, соответственно.

Экспозиция электродов на воздухе после КО более 24 часов изменением базовых параметров поляризационных кривых, характеризующих эффективность КЗ, не сопровождалось.

Повышение эффективности защиты следует и из анализа спектров электрохимического импеданса. Величина Z , соответствовавшая часовой выдержке электрода вне камеры, составляла 94,7%. С ростом $\tau_{\text{выд}}$ до 5 часов степень защиты возрастала до 96,7%, а к 24 часам – до 98,2%. Спустя сутки после КО, защитная способность адсорбционных пленок стабилизировалась.

Механизм защитного действия ЭГК при выдержке не менялся. Данные таблицы 6 свидетельствуют, что во всём диапазоне изученных $\tau_{\text{выд}}$ его можно характеризовать как смешанный блокировочно–активационный.

Существенно, что описанное выше структурирование поверхностных пленок не сопровождалось их утолщением (таблица 8). Более того в течение первых суток толщина адсорбционных слоев снижалась со 105 до 85 нм.

Совокупность этих данных позволяет предположить следующую общую схему происходящего. При КО на поверхности цинка адсорбируется ЭГК. Уже в процессе обработки часть ее реагирует с металлом и поверхностным оксидом с образованием соединений, обладающих некоторыми защитными свойствами. После извлечения электрода из камеры и выдержки его на открытом воздухе непрореагировавшая ЭГК испаряется в атмосферу, что может быть причиной утонения поверхностной пленки. Вместе с этим продолжают протекать реакции образования защищающих цинк поверхностных соединений, из-за чего его коррозионная стойкость продолжает расти.

Уточнить эту довольно общую картину позволяют данные РФЭС.

На рисунке 4 представлены РФЭ-спектры C1s, O1s, а также Оже-спектры $ZnL_3M_{45}M_{45}$ для образцов до ТО и после ТО без КИН.

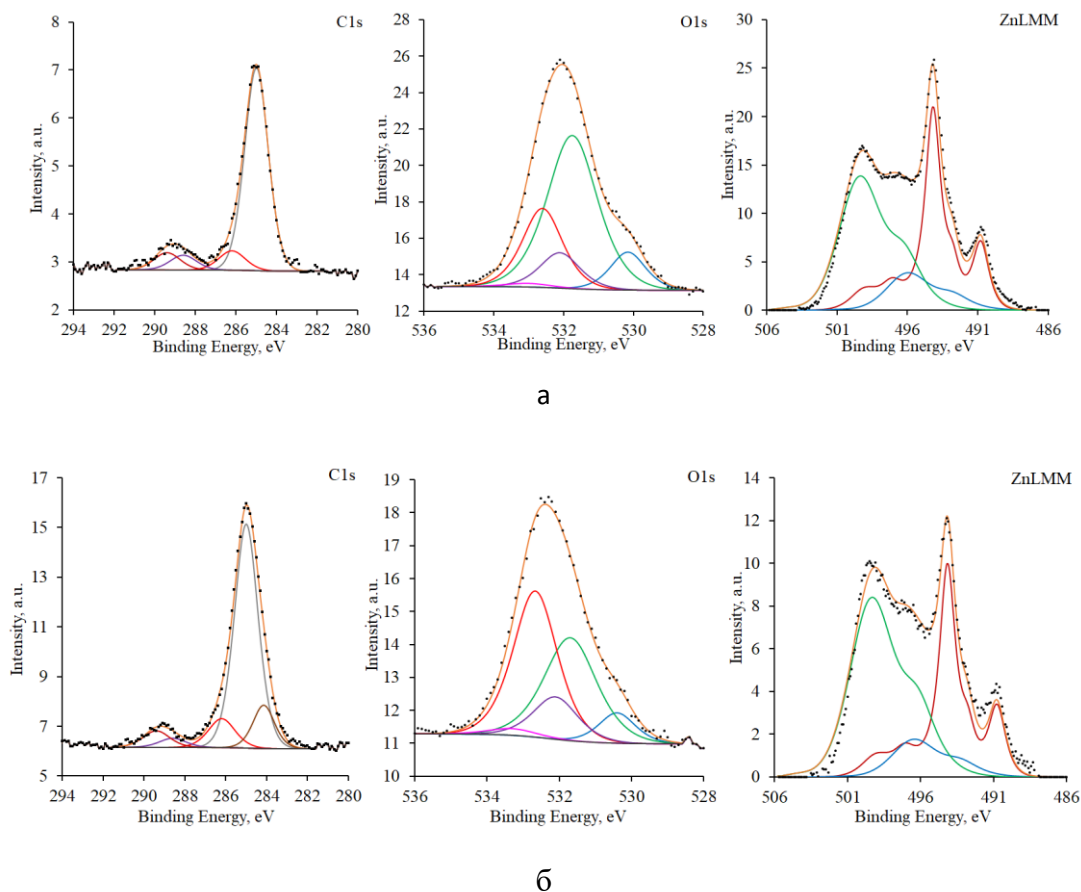


Рисунок 4. РФЭ-спектры C1s, O1s, а также Оже-спектры $ZnL_3M_{45}M_{45}$ для образцов в исходном состоянии (а) и после ТО без КИН (б).

На поверхности цинкового образца в исходном состоянии присутствуют органические загрязнения. Об этом свидетельствует, прежде всего, спектр C1s-электронов. Его можно описать пиками, относящимися к насыщенным углеводородным цепям (максимум - 285,0 эВ и “Full width at half maximum” (FWHM)– 1,4 эВ) и группам атомов, содержащим одновременно углерод и кислород (286,2; 288,6 и 289,4 эВ, FWHM–1,6 эВ) [29].

О наличии органических загрязнений свидетельствуют также пики 532,6 и 532,1 эВ (FWHM 1,6 эВ) в спектре кислорода O1s. Пик с максимумом 533,0 эВ (FWHM 1,6 эВ) относится к адсорбированной воде. В области более низких энергий связи на спектре наблюдаются пики воздушнообразованных гидроксида и оксида цинка. Максимум для $Zn(OH)_2$ составил 531,7 эВ (FWHM 1,7 эВ), а для ZnO - 530,1 эВ (FWHM 1,2 эВ).

Оже-спектр $\text{ZnL}_{3/2}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ образца в исходном состоянии можно аппроксимировать тремя пиками, относящимися к цинку металлической решетки (494,1 эВ), а также воздушнообразованным оксиду (495,8 эВ) и гидроксиду цинка (499,1 эВ).

После ТО на поверхности образца, как и в случае образца в исходном состоянии, фиксируются пики, относящиеся к органическим загрязнениям. Кроме ранее определенных состояний углерода на спектре появляется ещё один пик с энергией связи 284,2 эВ (FWHM 1,3 эВ). Его можно интерпретировать, как наличие в структуре органических загрязнителей С фрагментов. На РФЭ-спектре кислорода и Оже-спектре цинка наблюдаются те же состояния, что и для цинка до ТО, но с изменением соотношения площадей пиков.

После КО образца, пики соответствующие спектрам подложки на экспериментальных кривых не наблюдались (рисунок 5). Это связано с тем, что толщина поверхностной пленки, формируемой в парах ЭГК, значительно превышает глубину исследования метода.

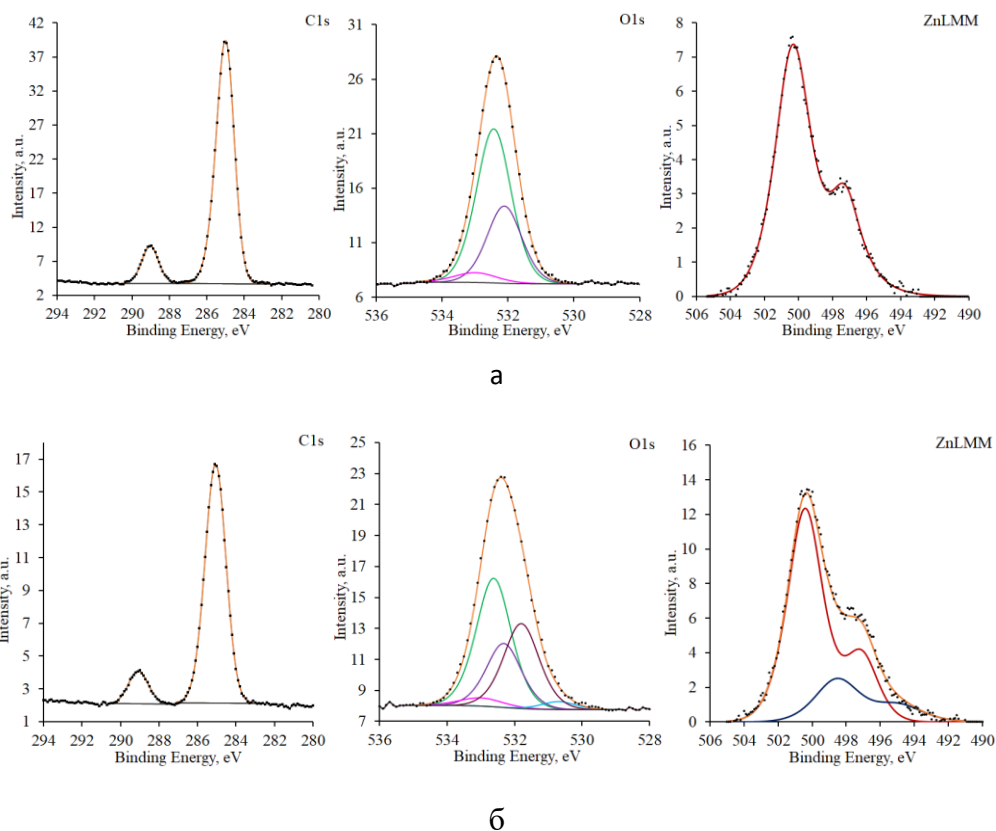


Рисунок 5. РФЭ-спектры C1s, O1s, а также Оже-спектры $\text{ZnL}_{3/2}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ для образцов с $\tau_{\text{выд}}=1$ (а) и 24 (б) часа.

Для образцов с $\tau_{\text{выд}}=1$ час в области 280–294 эВ наблюдаются два хорошо разделимых пика с максимумами 285,0 и 289,0 эВ (FWHM 1,1 эВ), которые можно отнести атомам углерода углеводородной цепи и карбоксильной группы ЭГК,

соответственно. Соотношение интегральных интенсивностей пиков было 7:1, что согласуется со стехиометрией ЭГК ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-COOH}$).

Спектр кислорода $\text{O}1s$ адекватно описывается тремя пиками. Один из них с положением 533 эВ и FWHM 1,6 эВ можно отнести к адсорбированным парам воды, а два других с максимумами 532,1 и 532,4 эВ (FWHM 1,3 эВ) – к атомам кислорода гидроксильной и карбоксильной групп, соответственно. Соотношение интегральных интенсивностей этих пиков было 1 к 2.

Оже-спектр $\text{ZnL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ имеет два пика. Подобная составная форма спектра характерна для соединений Zn^{2+} и относится к одному состоянию цинка.

Описанные выше спектры при учете коэффициентов чувствительности позволяют сделать вывод о присутствии на поверхности цинка после КО при $\tau_{\text{выд}}=1$ час соединения, в котором на 1 атом цинка приходится 7 атомов углерода углеводородной цепи, 1 атом углерода и 2 атома кислорода карбоксильной группы, а также 1 атом кислорода гидроксила. С большой вероятностью это соединение является основной солью цинка и ЭГК: $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-COO-Zn-OH}$.

Для образцов с $\tau_{\text{выд}}=24$ час форма экспериментальной кривой, положение максимумов и соотношение интенсивностей пиков спектра углерода не менялись. Это приводит к вполне ожидаемому выводу о том, что углеводородный радикал $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-}$ в процессе выдержки образцов на воздухе после КО трансформациям не подвергался.

В отличие от углерода спектры кислорода и цинка для образцов с $\tau_{\text{выд}}=24$ часа претерпевали изменения. При выдержке на воздухе увеличивались интенсивности в областях 529–532 эВ для $\text{O}1s$ и 491–499 эВ для $\text{ZnL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$.

На спектре кислорода образца с $\tau_{\text{выд}}=24$ часа появляются два пика с максимумами 530,7 эВ (FWHM 1,24 эВ) и 531,8 (FWHM 1,3 эВ). Первый, максимум которого смещен в область больших энергий связи относительно ZnO , можно отнести к мостиковому кислороду Zn-O-Zn . Второй относится к атомам кислорода карбоксильных групп, электронная плотность которых отлична от групп, описанных выше.

Кроме определенного при $\tau_{\text{выд}}=1$ ч состояния на Оже-спектре $\text{ZnL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ для образца с $\tau_{\text{выд}}=24$ ч можно выделить пики с максимумами 498,6 и 495 эВ (FWHM 3,14 и 3,54 эВ, соответственно). Их можно отнести к атомам цинка фрагмента $\text{R-COO-Zn-O-Zn-OOC-R}$.

Эти спектры при учете коэффициентов чувствительности позволяют сделать вывод о присутствии на поверхности цинка после КО при $\tau_{\text{выд}}=24$ часа соединения следующей вероятной структуры $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-COO-Zn-O-Zn-OOC-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-C}_4\text{H}_9$. Можно предположить, что оно является продуктом дегидратирования основной соли цинка и ЭГК.

Таким образом, в процессе КО на цинке образуется, главным образом, щелочная соль ЭГК ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-COO-Zn-OH}$). При выдержке образца на воздухе вне

камеры эта соль дегидратируется и превращается в соединение формулы $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-O-Zn-OOC-CH(C_2H_5)-C_4H_9$. Это превращение, судя по-всему, и определяет нарастание эффективности защиты.

Выводы

1. ЭГК–КИН коррозии цинка, обеспечивающий его эффективную защиту в ускоренных испытаниях и натуральных условиях.

2. С ростом температуры КО цинка эффективность ЭГК сначала растет, а затем падает. Рост защитного действия связан с благоприятствующим адсорбции повышением давления пара ингибитора. Нисходящая ветвь температурной зависимости обусловлена падением адсорбции при нагреве адсорбента (цинка). Оптимальная температура КО цинка парами ЭГК–100°C.

3. Эффективность ЭГК повышается по мере увеличения времени КО до 1 часа. Эта продолжительность оптимальна для рассматриваемой системы. Более длительная КО положительного эффекта не дает и нецелесообразна.

4. При КО цинка в оптимальных условиях на его поверхности формируются адсорбционные пленки ЭГК толщиной до 100 нм. Часть кислоты уже при КО реагирует с металлом и поверхностным оксидом с образованием основной соли $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-OH$.

После извлечения цинка из камеры и выдержки его на открытом воздухе основная соль дегидратируется и превращается в соединение формулы $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-O-Zn-OOC-CH(C_2H_5)-C_4H_9$, ответственное за защиту металла. Этот процесс определяет рост эффективности защиты в течение первых суток выдержки металла вне камеры при комнатной температуре.

5. Защитные адсорбционные пленки ЭГК пассивируют металл и стабилизируют его пассивное состояние. Их действие связано, как с экранированием поверхности от воздействия коррозивной среды, так и с торможением коррозионных процессов на активной поверхности металла.

Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 23-23-00092 “Разработка научных принципов самоорганизации защитных наноразмерных пленок органических ингибиторов на поверхности металлов и сплавов из парогазовой фазы”).

Список использованных источников

1. A.M. El-Sherik, *Trends in Oil and Gas Corrosion*. A.M. El-Sherik. *Research and Technologies*, Woodhead Publishing, 2017, 12. [ISBN: 9780081012192](#)
2. Ю.И. Кузнецов и А.А. Михайлов Экономический ущерб и средства борьбы с атмосферной коррозией. *Коррозия: материалы, защита*. 2003, № 1, 3–10

3. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile corrosion inhibitors: a review. *ANTI-CORROS METHOD M*, 2005, **52**, 71–77. doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
4. S. Gangopadhyay and P.A. Mahanwar Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, **15**, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
5. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and M.A. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, V.7, **2**, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
6. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Salinas, Technological applications of volatile corrosion inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, **36**, 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
7. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*, М.: Наука, 1985, 278 с.
8. C. Fiaud, *Theory and practice of vapour phase inhibitors*, The Institute of Materials, London, 1994, 1-11 p.
9. N.N. Andreev and Y.I. Kuznetsov, Physicochemical aspects of the action of volatile metal corrosion inhibitors, *Russian chemical reviews*, 2005, **74**, 8, 685. doi: [10.1070/RC2005v074n08ABEH001162](https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001162)
10. D.D.N. Singh and M.K. Banerjee, Vapour phase corrosion inhibitors—a review, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 1984, **31**, 6, 4–22.
11. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.A. Archipushkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and S.S. Vesely, Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids., *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **3**, 586–599. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-9)
12. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, The effect of oxide and adsorption layers formed in 5-chlorobenzotriazole vapors on the corrosion resistance of copper, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, 2020, **117**, 231–241. doi: [10.1016/j.jtice.2020.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.005)
13. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Mutual effect of components of protective films applied on copper and brass from octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole vapors. *Materials*, 2022, **15**, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541)
14. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, Yu.B. Makarychev, I.A. Arkhipushkin, V.A. Luchkina, O.V. Dementyeva, I.N. Senchikhin 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)
15. O.A. Goncharova, D.S. Kuznetsov, N.N. Andreev, Y.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Chamber Inhibitors of Corrosion of AMg6 Aluminum Alloy. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020, **56**, 1293–1298. doi: [10.1134/S2070205120070060](https://doi.org/10.1134/S2070205120070060)

-
16. ГОСТ 3640-94. Цинк. Технические условия. Москва, Стандартинформ. 2011, 38 с.
 17. F. Mansfeld, M.W. Kendig and S. Tsai, Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements, *Corrosion*, 1982, **38**, 9. 478–485. doi: [10.5006/1.3577363](https://doi.org/10.5006/1.3577363)
 18. F. Mansfeld, M.W. Kending and S. Tsai, Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies, *Corrosion*, 1982, **37**, 301–307. doi: [10.5006/1.3621688](https://doi.org/10.5006/1.3621688)
 19. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, 187–202. doi: [10.1007/BF00262955](https://doi.org/10.1007/BF00262955)
 20. S.S. Vinogradova, I.O. Iskhakova, R.A. Kaidrikov and B.L. Zhuravlev, Impedance Spectroscopy Method in Corrosion Studies; *KNITU Publishing House: Kazan: Russia*, 2012, **96**. (In Russian).
 21. N. Mahato and M.M. Singh, Investigation of passive film properties and pitting resistance of ALSI 316 in aqueous ethanoic acid containing chloride ions using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Port. Electrochim. Acta.*, 2011, **29**, 233–251. doi: [10.4152/pea.201104233](https://doi.org/10.4152/pea.201104233)
 22. J.R. Macdonald and E. Barsoukov, Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications, *History*, 2005, **1**, 1–13.
 23. A.I. Shcherbakov, I.G. Korosteleva, I.V. Kasatkina, V.E. Kasatkin, L.P. Kornienko, V.N. Dorofeeva, V.V. Vysotskii and V.A. Kotenev, Impedance of an Aluminum Electrode with a Nanoporous Oxide, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, 689–694. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-1-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-10)
 24. E. Kondoh ELLIPSHEET: Spreadsheet Ellipsometry (Excel Ellipsometer). EXCEL Worksheets for Basic Ellipsometry Calculation. https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~kondoh/ellips_e.html
 25. D.A. Shirley High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Physical Review B*, 1972, **5**.
 26. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, D.S. Kuznetsov, I.V. Tsvetkova, O.S. Makarova, D.M. Sudorgin, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Screening of individual organic compounds as chamber corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, 1, 257–265. doi: [10.17675/2305-6894-2021-11-1-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-11-1-14)
 27. L.I. Antropov, Formal theory of the action of organic corrosion inhibitors, *Zashch. Met.*, 1977, **13**, 387–399.
 28. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев: Техніка. 1981, 183 с.
 29. Laure Caracciolo, Lénaïc Madec, Hervé Martinez. XPS Analysis of K-based Reference Compounds to Allow Reliable Studies of Solid Electrolyte Interphase in K-ion Batteries. *ACS, Applied Energy Materials*. 2021, **4**, 10, 11693–11699. doi: [10.1021/acsaem.1c02400](https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02400)

CHAMBER PROTECTION OF ZINC BY INDIVIDUAL COMPOUNDS. ETHYLHEXANOIC ACID

**A.Yu. Luchkin, O.S. Makarova, O.Yu. Grafov, I.A. Kuznetsov,
O.A. Goncharova 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: n.andreev@mail.ru*

Abstract

Chamber protection is a promising and rapidly developing method of vapor-phase protection of metals from atmospheric corrosion by inhibitors. Corrosion screening of individual organic inhibitors has shown that chamber treatment (CT) with 2-ethylhexanoic acid (EHA) efficiently inhibits the initiation of zinc corrosion.

A set of accelerated corrosion, electrochemical and physical methods was used to study the specific features of zinc chamber protection and mechanisms of EHA action. It was shown that: – as the temperature of zinc CT increases, the EHA efficiency first increases and then decreases. The growth of the protective effect is associated with an increase in the inhibitor's vapor pressure that favors adsorption. The descending branch of the temperature dependence is due to a decrease in adsorption as the adsorbent (zinc) is heated. The optimal temperature of zinc CT with EHA is 100°C.

– the efficiency of EHA increases as the CT time is increased to 1 hour. This is the optimal duration for this system. Longer CT does not provide a positive effect and is inexpedient.

– CT of zinc under the optimal conditions results in the formation of surface adsorption films of EHA up to 100 nm thick. The acid reacts with the metal and the surface oxide to form the $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-COO-Zn-OH}$ basic salt. Once zinc is removed from the chamber and exposed to open air, the basic salt is dehydrated and converted to a compound with the formula $\text{CH(C}_2\text{H}_5\text{)-COO-Zn-O-Zn-OOC-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C}_4\text{H}_9$ that is responsible for metal protection. This process determines the growth in the protection efficiency during the first day of metal exposure outside the chamber at room temperature.

– the surface layers formed on zinc during CT followed by exposure to air passivate the metal and stabilize its passive state. Their action is associated with both shielding of the surface from the corrosive environment and inhibition of corrosion processes on the active metal surface.

The EHA efficiency in zinc protection was confirmed by field tests.

Keywords: *zinc, atmospheric corrosion, chamber corrosion protection, chamber inhibitors, ethylhexanoic acid*

УДК 620.193.2

Влияние предварительной модификации поверхности органосиланами на атмосферную коррозию металлов

**М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева*, Т.А. Юрасова, А.А. Рыбкина,
Е.В. Терехова**

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

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

Аннотация

Разработаны способы предварительной модификации поверхности конструкционных металлов композициями на основе органосиланов. Композиции состояли из растворов как индивидуальных органосиланов, так и двухкомпонентных смесей, состоящих из двух органосиланов или из органосилана и органического ингибитора коррозии. В результате такой модификации на поверхности металла формируется самоорганизующийся силоксановый полимерно/олигомерный наноразмерный слой, способный менять физико-химические свойства поверхности металла, в частности, снижать склонность металла к коррозионному разрушению. В настоящей работе представлены результаты одногодových натурных коррозионных испытаний конструкционных металлов: стали, меди, цинка, поверхность которых модифицирована композициями на основе органосиланов.

Показано, что предварительная модификация поверхности металлов этими композициями приводит к ингибированию, как равномерной, так и локальной коррозии металлов. Наибольшее ингибирующее действие продемонстрировали двухкомпонентные модифицирующие композиции: смеси винил- и аминосилана, винилсилана и бензотриазола. Рассмотрен механизм ингибирования коррозии слоями, сформированными в результате модификации поверхности двухкомпонентными смесями.

Ключевые слова: *органосиланы, поверхность металла, самоорганизующиеся силоксановые полимерные слои, атмосферная коррозия, натурные коррозионные испытания, ингибирование коррозии, локальная коррозия.*

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

Введение

Металлы в настоящее время остаются основным конструкционным материалом, однако при всех достоинствах они имеют очень существенный недостаток – подвергаются разрушению под действием окружающей среды, Борьба с коррозией металлов является важной и актуальной научно-технической проблемой. Значительная часть металлических сооружений и конструкций эксплуатируется в условиях открытой атмосферы, поэтому атмосферная коррозия является наиболее распространенным видом разрушения металлов [1]. Под атмосферной коррозией понимают разрушение металлов в воздушных средах с физико-химическими параметрами, присущими реальной атмосфере [2]. Проблема атмосферной коррозии приобрела в последние десятилетия первостепенное значение. Трудно найти отрасль промышленности, в которой не было бы проблемы защиты оборудования или изделий от атмосферной коррозии. Этому виду коррозионного разрушения, с которым человечество встречалось уже на начальных стадиях развития цивилизации, подвержены практически все металлические конструкции, эксплуатируемые в природных средах. К ним относятся наземные и гидротехнические сооружения, горно-шахтное оборудование, промышленные изделия, радиоэлектронное оборудование, инженерные сооружения, такие, как верхние надстройки кораблей, мосты, средства связи, эстакады морских нефтепромыслов, оборудование химических и металлургических заводов, подвижной состав железнодорожного транспорта, автомобильный и авиационный транспорт, военная техника, сельскохозяйственные машины и пр. Огромное количество машин, изделий, приборов, инструментов, запасных частей, хранящихся на складах или транспортируемых по морю и железной дороге, также подвергаются в той или иной мере атмосферной коррозии. Мировые расходы на атмосферную коррозию превышают 100 млн. долларов в год [3]. Особенно актуально ингибировать коррозию самого распространенного конструкционного металлического сплава – углеродистой стали, но не менее важно снижать скорость коррозии таких цветных металлов, как медь и цинк, поскольку вынос ионов прокорродировавшего металла в окружающую среду может наносить непоправимый вред экологии планеты [3].

Таким образом, разработка эффективных способов борьбы с атмосферной коррозией является важной и актуальной научно-технической, экономической и экологической задачей.

Органические силаны общей формулы $R_nSi(OR')_{4-n}$ – это соединения, способные адсорбироваться на поверхность металла, прочно связываясь с ней посредством связей $Me-O-Si$ [4–6] и формировать на металле тонкие поверхностные полимерные самоорганизующиеся кремнийорганические слои, которые могут менять свойства поверхности, в частности ингибировать коррозию таких металлов, как железо и сталь [7–9], цинк [10] и медь [11, 12]. Более того, полагают, что кремнийорганические поверхностные слои, получаемые в результате адсорбции органосиланов на металле

способны заменить токсичные и запрещенные к использованию хроматные покрытия [5, 13]. В связи с вышеизложенным, можно ожидать, что такие поверхностные слои будут препятствовать протеканию процессов атмосферной коррозии металлов.

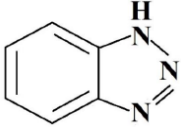
Целью настоящей работы было изучить влияние кремнийорганических поверхностных слоев на атмосферную коррозию металлов.

1. Методика эксперимента

Натурные коррозионные испытания проводили на металлических образцах прямоугольной формы, размером 100×50 мм в соответствии с [14, 15], изготовленных из углеродистой холоднокатаной стали (марка 08пс, [16] массовое содержание С = 0,05–0,11%), цинка (марка Ц0 [17], массовое содержание Zn = 99,975%) и меди (марка М1 [18], массовое содержание Cu = 99,96%). Предварительная подготовка образцов перед экспозицией заключалась в механической зачистке поверхности на шлифовальном станке (маркировка наждачной бумаги Р 1000, размер зерна шлифовальной шкурки 14–20 мкм) и обезжиривании этиловым спиртом.

В Таблице 1 представлены соединения, использованные в работе для модифицирования поверхности металлов.

Таблица 1. Соединения–модификаторы, использованные в работе.

№	Условное обозначение	Название	Химическая формула
1	ВС	Винилтриметоксисилан	$CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$
2	АС	γ -Аминопропилтриэтоксисилан	$NH_2(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$
3	ДАС	Аминоэтиламинопропилтриметоксисилан-диаминсилан	$NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
4	МС	γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан	$CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
5	БТА	1,2,3-бензотриазол	

Модифицирование поверхности образцов проводили путем полного погружения металлических пластин в водный или органический раствор модификаторов (Таблица 2) на 10 минут.

Таблица 2. Состав растворов, используемых для модифицирования поверхности металлических образцов.

№	Модифицирующие соединения		Растворитель
	1–ый компонент	2–ой компонент	
1	0,01% ВС	–	H ₂ O
2	0,1% ВС	–	H ₂ O
3	1% ВС	–	H ₂ O
4	2% ВС	–	H ₂ O
5	3% ВС	–	H ₂ O
6	5% ВС	–	H ₂ O
7	0,01% АС	–	H ₂ O
8	0,1% АС	–	H ₂ O
9	1% АС	–	H ₂ O
10	2% АС	–	H ₂ O
11	1% ДАС	–	H ₂ O
12	1 мМ БТА	–	H ₂ O
13	10 мМ БТА	–	H ₂ O
14	1% МС	–	C ₂ H ₅ ОН
15	1% ВС	1% АС	H ₂ O
16	1% ВС	1 мМ БТА	C ₂ H ₅ ОН
17	1% ВС	10 мМ БТА	C ₂ H ₅ ОН

После модификации образец погружали в растворитель на 1 мин для удаления избытка модификатора и затем сушили на воздухе. В работе использовали как моно-, так и бикомпонентные системы: однокомпонентные растворы: 1% ВС, 3% ВС, 1% АС, 2% АС, 1% ДАС в воде; однокомпонентные растворы 1% МС, 1 мМ БТА, 10 мМ БТА в этиловом спирте; двухкомпонентные: раствор смеси [1% ВС+1% АС] в воде и раствор смеси [1% ВС+1 мМ БТА] в этиловом спирте.

Все растворы готовили из реактивов марки “х.ч.” на дистилляте.

Натурные коррозионные испытания проводили в соответствии с [15, 19] на испытательной площадке Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН, расположенной на юго-западе Москвы. В соответствии с [20] категория коррозивности атмосферы на испытательной площадке по отношению к таким металлам, как углеродистая сталь, цинк и медь – СЗ (средняя). Испытания проводили в жалюзийной будке. Образцы закрепляли на испытательных стендах согласно

[15, 19]. Было поставлено на испытания по 5 образцов каждой системы. По окончании годовых испытаний, коррозию оценивали гравиметрически. Перед взвешиванием удаляли продукты коррозии, используя стандартные методы [21].

Скорость коррозии металла после натурных испытаний – K (мм/год) определяли по формуле (1):

$$K = \frac{\Delta L}{\tau} \quad (1)$$

где ΔL – изменение толщины образца, рассчитанное по (2) [22], τ – продолжительность испытаний (год)

$$\Delta L = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (2)$$

где ρ – плотность металла (г/мм³), Δm – потеря массы образца на единицу площади (г/мм²), определяемая по (3) [22]:

$$\Delta m = \frac{(m_0 - m_1)}{S} \quad (3)$$

где m_0 - масса образца до испытаний (г), m_1 - масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии (г), S - площадь поверхности образца (мм²).

Эффективность ингибирования коррозии металла оценивали по величине коэффициента торможения (ингибирования) [23]:

$$\gamma = \frac{K}{K_{\text{ing}}} \quad (4)$$

где K – коррозия (скорость коррозии) металла без ингибирования, K_{ing} – коррозия металла при использовании ингибиторов коррозии. Чем выше γ , тем эффективнее ингибирование коррозии.

После окончания натурных испытаний, снятия образцов с экспозиции и удаления продуктов коррозии, количество коррозионных дефектов на единицу площади поверхности и их геометрические размеры определялись с помощью метода оптической микроскопии. В работе использовали оптический микроскоп Carton SPZT50 (увеличение $\times 200$). Увеличенное изображение участка поверхности фиксировали при помощи цифровой CMOS видеокамеры Амоуса АС-300, подключенной к окуляру через переходник. Разрешение камеры в пикселях составляет 2048×1536 . Данные с камеры передавались на персональный компьютер и обрабатывались в графическом редакторе Corel PHOTO-PAINT X3.

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro MF. Образцы после зачистки наждачной бумагой марки “0” дополнительно отмывались в ультразвуковой ванне “Сапфир-0,8 ТЦ” в смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{C}_7\text{H}_8\text{OH}=1:1$ в течение 25 мин. С целью

исключения влияния краевых эффектов на торцах образца после модифицирования и высушивания на воздухе в течение 120 мин образец покрывали химически стойким лаком, оставляя “открытое окно” так, что площадь рабочей поверхности электрода составляла 1 см². Измерения проводили в боратном буферном растворе (0,4 М Н₃ВО₃+0,1 М Na₂B₄O₇·10 Н₂O), рН 6,7, с добавкой 0,1 М NaCl. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод площадью 1,2 см², а потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Все приведенные значения потенциала даны относительно нормального водородного электрода (н.в.э.).

2. Результаты и обсуждение

Известно [24], что величина потенциала коррозии металла ($E_{кор}$) может указывать на изменения состояния поверхности образца, в частности, смещение потенциала в анодную область может свидетельствовать о переходе металла в пассивное состояние, поэтому влияние модифицирования на состояние поверхности металла можно оценивать по изменению потенциала коррозии. Изучая влияние поверхностных полимерных кремнийорганических слоев на электрохимическое поведение металлов, мы, в первую очередь, обращали внимание на изменение величины потенциала коррозии.

В Таблице 3 приведены значения $E_{кор}$ образцов металлов, обработанных модифицирующими составами. Стабилизация значения $E_{кор}$ происходила в течение 60 секунд после погружения образца в раствор, в дальнейшем изменение значения $E_{кор}$ не превышало 0,05 мВ/мин.

Таблица 3. Значения потенциала коррозии ($E_{кор}$) образцов металлов без предварительной обработки поверхности и модифицированной композициями на основе органосиланов. Боратный буферный раствор (рН 6,7) с добавкой 0,1 М NaCl.

№	Состав модифицирующего раствора	$E_{кор}$, В (н.в.э.)		
		медь	цинк	сталь
1	без модификации	–0,020	–0,835	–0,405
2	1% ВС	–0,027	–0,834	–0,137
3	3% ВС	–0,083	–0,770	–0,098
4	1% ВС+1% АС	0,048	–0,796	–0,078
5	1% ВС+1 мМ БТА	0,001	–0,830	–0,116

Полученные результаты показали, что предварительная модификация поверхности металлов композициями на основе органосиланов приводит к смещению

$E_{\text{кор}}$ в положительную сторону, что в условиях кислородной деполяризации может указывать на ингибирование коррозии металлов кремнийорганическими поверхностными слоями [24]. Ускоренные коррозионные испытания, проведенные ранее и описанные в [25], показали снижение скорости коррозии углеродистой стали после модифицирования ее органосиланами.

Для оценки влияния поверхностных кремнийорганических слоев на атмосферную коррозию на Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН были проведены длительные натурные испытания образцов цветных металлов и углеродистой стали, модифицированных композициями на основе органосиланов.

Результаты годовых натурных испытаний показали, что предварительная модификация поверхности металла композициями на основе органосиланов приводит к ингибированию коррозии металлов в городской атмосфере. На Рисунках 1–4 представлены данные по скоростям коррозии металлов после годовой экспозиции металлических образцов, полученные гравиметрическим методом. Из рисунков можно видеть уменьшение скорости атмосферной коррозии металлов, предварительно модифицированных композициями на основе органосиланов. Наиболее эффективно ингибируют коррозию поверхностные слои, сформированные при модификации поверхности растворами двухкомпонентных (BC–AC и BC–БТА) композиций (Таблица 2). Поскольку скорость коррозии рассчитывали на основании гравиметрических данных, можно утверждать, что поверхностные кремнийорганические слои ингибируют равномерную коррозию металлов. Ранее [26] было показано, что модификация полимерного покрытия смесью (BC+AC) обеспечивала эффективное ингибирование коррозионного растрескивания трубной стали.

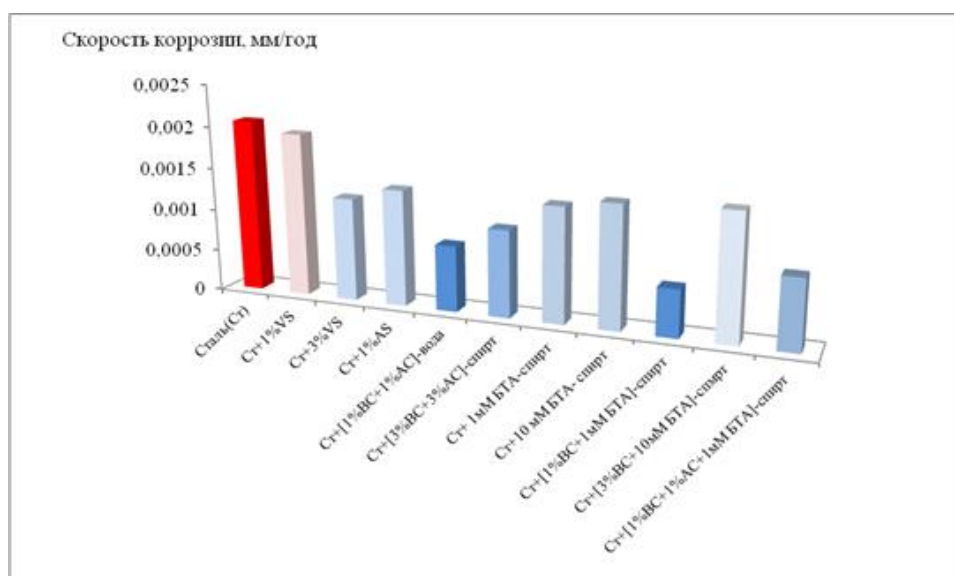


Рисунок 1. Влияние предварительной модификации поверхности металла композициями на основе органосиланов на атмосферную коррозию углеродистой стали.

Натурные коррозионные испытания, городская атмосфера, Московская коррозионная станция, жалюзийная будка. Продолжительность испытаний – 1 год.
Оценка коррозии – гравиметрия.

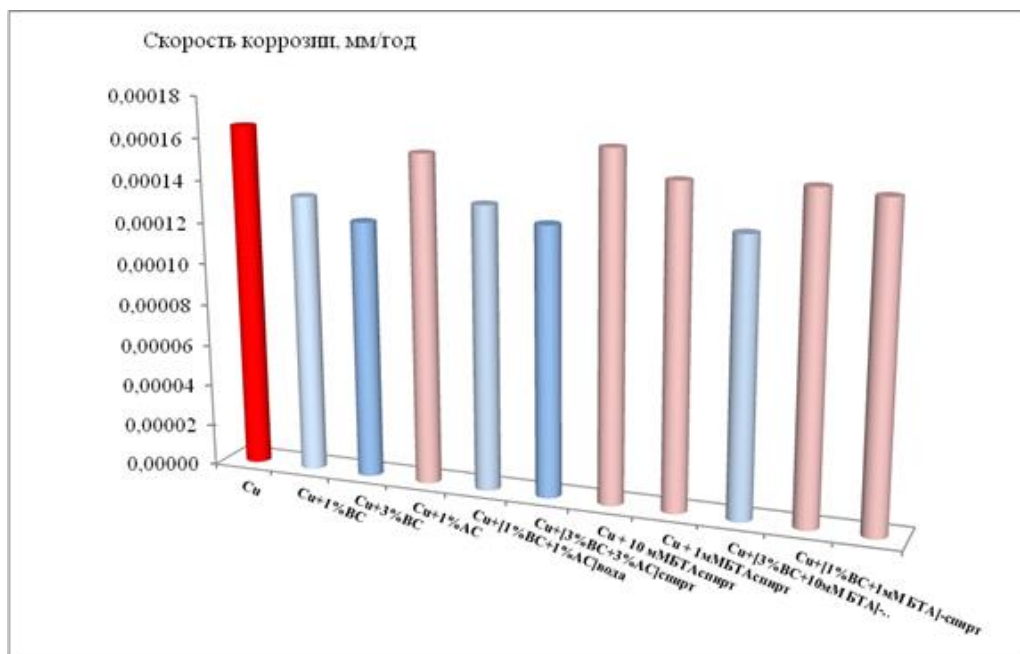


Рисунок 2. Влияние предварительной модификации поверхности металла композициями на основе органосиланов на атмосферную коррозию меди. Натурные коррозионные испытания, городская атмосфера, Московская коррозионная станция, жалюзийная будка. Продолжительность испытаний – 1 год.
Оценка коррозии – гравиметрия.

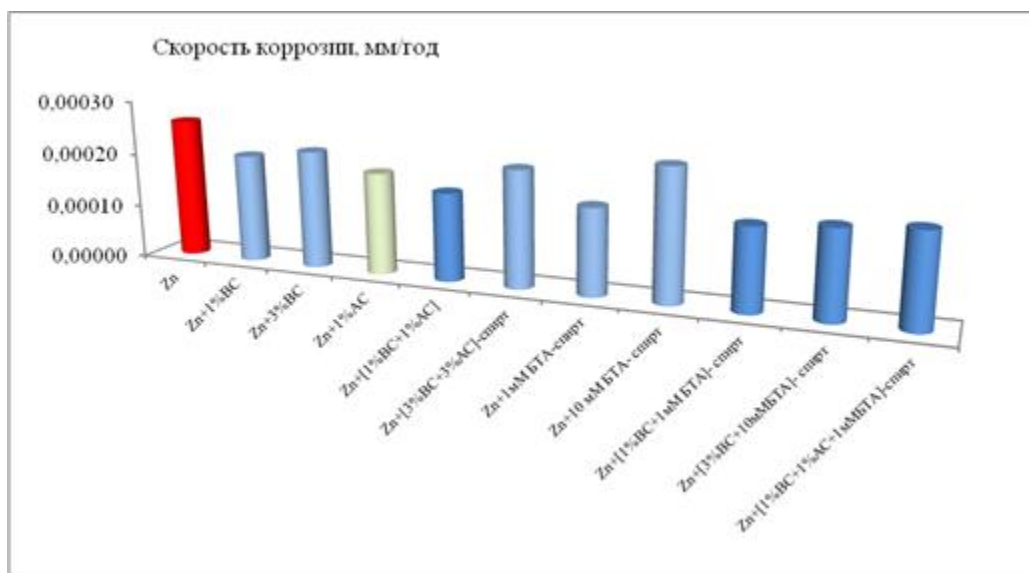


Рисунок 3. Влияние предварительной модификации поверхности металла композициями на основе органосиланов на атмосферную коррозию цинка. Натурные коррозионные испытания, городская атмосфера, Московская коррозионная станция, жалюзийная будка. Продолжительность испытаний – 1 год. Оценка коррозии – гравиметрия.

По результатам натурных атмосферных коррозионных испытаний установлено, что предварительная модификация поверхностей конструкционных металлов композициями на основе органосиланов приводит к ингибированию равномерной коррозии металлов. В Таблице 4 приведены величины коэффициентов торможения атмосферной коррозии металлов, модифицированных органосилановыми композициями. Из таблицы видно, что модификация поверхности растворами индивидуальных силанов незначительно ингибирует коррозию. Величина коэффициента торможения в случае использования для модифицирования 1% раствора органосилана, варьируется от 1,44 (для стали) до 1,79 (для меди). Увеличение концентрации модифицирующего раствора до 3% приводит к незначительному повышению коэффициента торможения (Таблица 4). Более существенное ингибирование наблюдали в случае использования смесевых модифицирующих композиций. Для смеси винилсилана и БТА коэффициент торможения повышался до величины 4,46 (медь). Еще более эффективное ингибирование наблюдали в случае смеси винил- и аminosиланов: величина γ увеличивалась до 5,1 (медь).

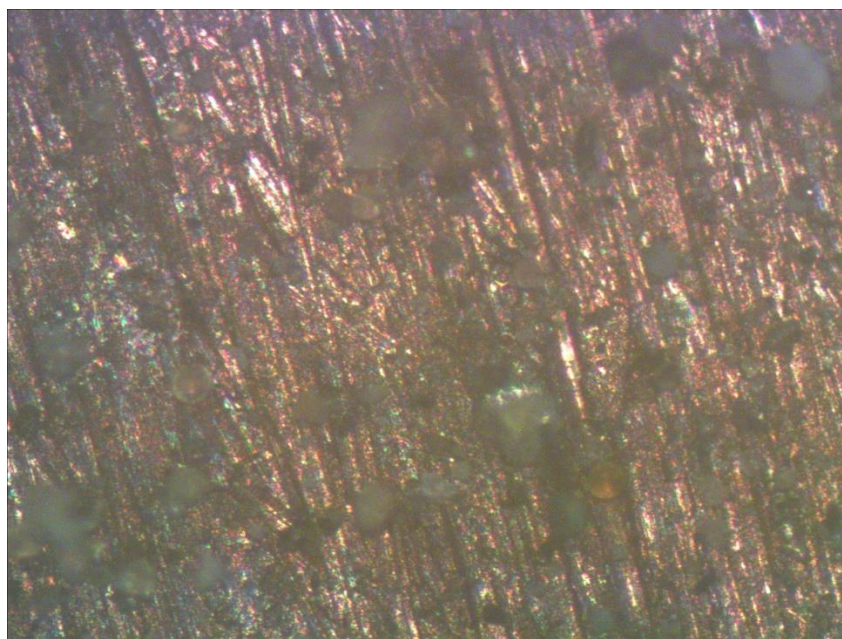
Таблица 4. Коэффициент торможения равномерной атмосферной коррозии (γ) металлов после модификации их поверхности композициями на основе органосиланов.

Модифицирующий раствор	Коэффициент торможения равномерной коррозии γ (гравиметрические данные)		
	медь	цинк	сталь
Без обработки поверхности	1,00	1,00	1,00
1% раствор ВС в воде	1,79	1,52	1,44
3% раствор ВС в воде	1,88	1,43	1,76
1% раствор АС в воде	1,82	1,34	1,57
спиртовой раствор смеси: [1% ВС+1 мМ БТА]	4,46	2,53	3,09
водный раствор смеси: [1% ВС+1% АС]	5,10	3,80	3,79

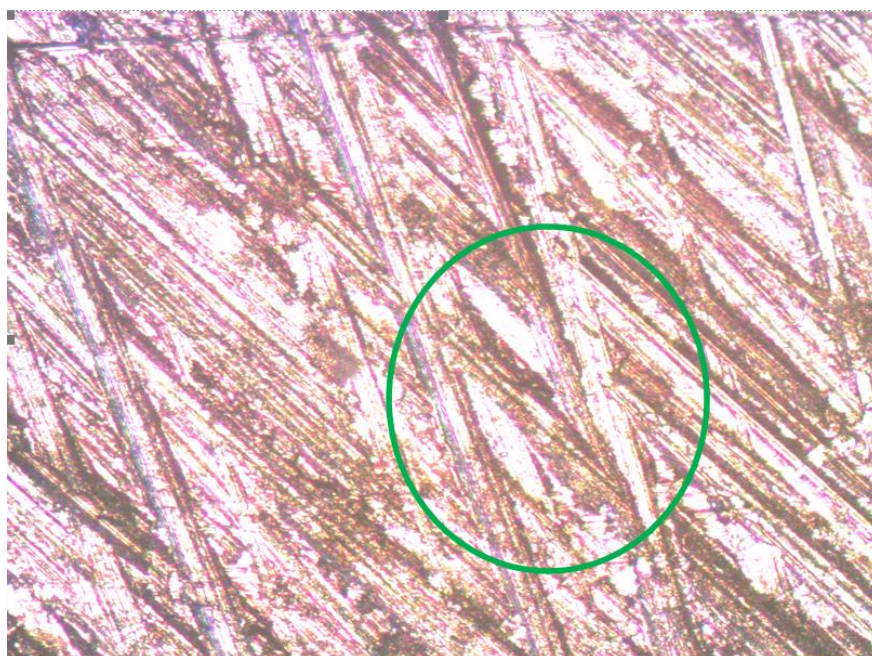
Оптико-микроскопическое исследование образцов металлов после годовых натурных испытаний показало, что коррозия металлов имеет локальный характер: на поверхности металла имеются дефекты двух типов (каверны и питтинги).

На микрофотографии участка поверхности меди после 1 года испытаний (рис. 4, а) можно видеть, что поверхность металла равномерно покрыта плотным слоем продуктов коррозии. После удаления продуктов коррозии на поверхности наблюдались “линии зачистки”, т.е. следы, образовавшиеся на поверхности после ее полировки (при подготовке образцов к испытаниям) и коррозионные дефекты – питтинги. На немодифицированной поверхности меди мелкие дефекты сосредоточены внутри “линий зачистки”, плотно заполняя их. Более крупные дефекты наблюдали и на условно гладких областях между “линиями зачистки” (рис.4, б). Величина среднего диаметра таких дефектов составляла около 4,5 мкм. Осмотр образцов меди, предварительно модифицированных 1% раствором ВС, показал, что и в этом случае металл корродирует локально. Вся поверхность образца была покрыта мелкими дефектами, средний диаметр которых не превышал 3 мкм. Таким образом, предварительная модификация поверхности меди 1% раствором ВС приводит к ингибированию атмосферной коррозии меди, однако ингибирующий эффект невелик (Таблица 4). Увеличение концентрации ВС до 3% и использование для модифицирования аminosилана не препятствовало протеканию локальной коррозии меди. Осмотр образцов, модифицированных 3% раствором ВС, показал наличие питтингов на поверхности. Причем более мелкие располагались на “линиях” зачистки, более крупные – на “гладкой” поверхности (между линиями) образца.

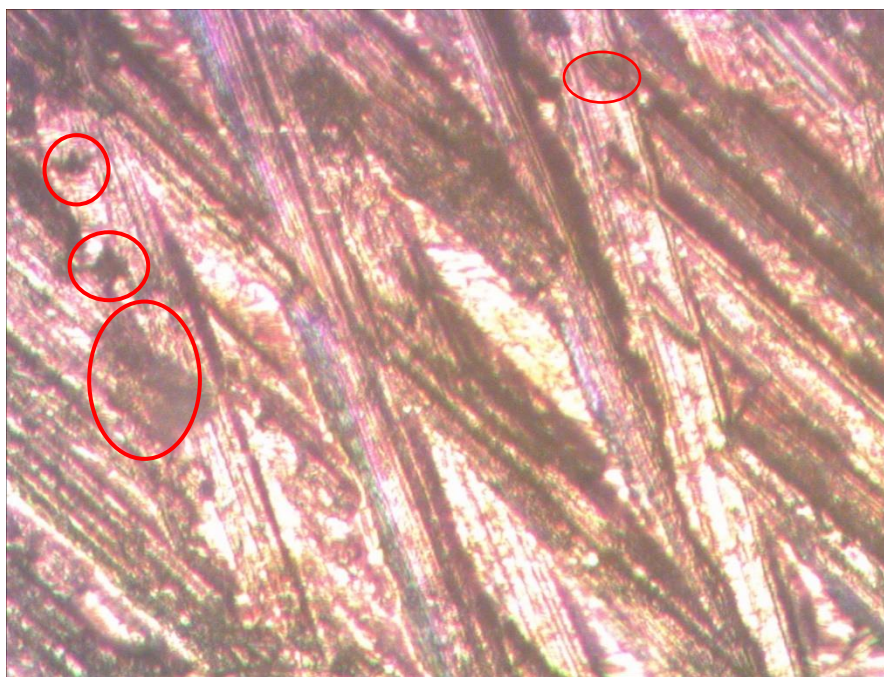
Величина среднего диаметра питтинга составила 3,5 мкм. Осмотр образцов, модифицированных растворами на основе аminosилана (АС) показал, что после годовых испытаний поверхность была покрыта питтингами, средний диаметр которых составил около 4 мкм, причем дефекты были расположены и на “линиях зачистки”, и на “гладкой” поверхности.



а



б



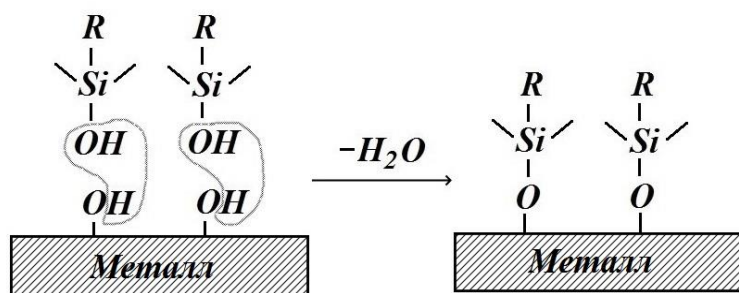
в

Рисунок 4. Микрофотография участка поверхности немодифицированного медного образца после проведения годовых натурных испытаний в городской атмосфере: а – до удаления продуктов коррозии; б – после удаления продуктов коррозии, увеличение $10\times$; зеленой окружностью отмечен участок с питтингами для более подробного рассмотрения; в – участок поверхности (выделенный на рис. 4, б), увеличение $20\times$. Красными окружностями или овалами выделены коррозионные дефекты (питтинги).

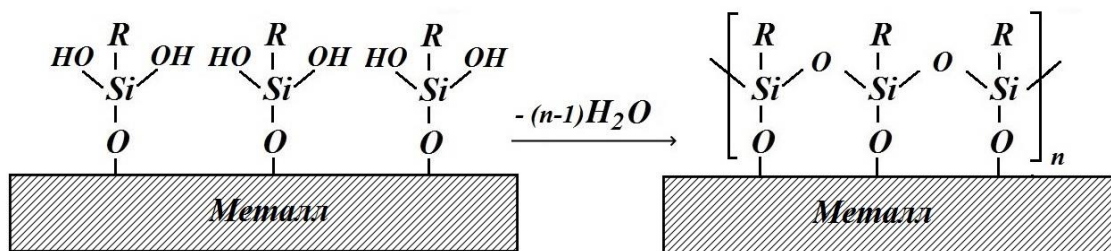
Таким образом, модификация поверхности меди однокомпонентными растворами композиций приводит к незначительному ингибированию атмосферной коррозии меди. Наиболее эффективным из использованных оказался модифицирующий раствор 1% винилсилана, однако ингибирующий эффект невелик и уступает эффекту традиционно используемых органических ингибиторов коррозии [27].

Как отмечалось выше, кроме однокомпонентных модифицирующих растворов, использовали и обработку поверхности растворами двух компонентов. Проведение оптико-микроскопического исследования поверхности меди, модифицированной растворами двухкомпонентных смесей, после годовых натурных коррозионных испытаний показало, что на поверхности имеются питтинги, однако количество их значительно меньше, чем в случае немодифицированного металла и однокомпонентных модифицирующих растворов. Кроме того, после модифицирования раствором двухкомпонентной смеси питтинги были зафиксированы только на “линиях зачистки” и не наблюдались на “гладкой” поверхности. Средний диаметр питтинга был менее 2 мкм. По-видимому,

модификация смесью винил- и аминосодержащих силанов приводит к более прочному связыванию силанового слоя с поверхностью и формированию более плотно сшитого поверхностного слоя, поскольку считается, что аминосоединения являются катализаторами следующих реакций [5, 28]: гидролиза органосиланов с образованием органосиланолов ($R-Si(OH)_3$) (реакция (5)), конденсации молекул силанов с поверхностными гидроксильными группами [5, 28] (реакция (6)), конденсации (полимеризации) соседних адсорбированных молекул, содержащих силанольные группы (реакция (7)) [5, 27, 28]. Более того, аминосодержащие силаны, в частности, аминоприпилтриэтоксисилан, являются самокатализаторами при связывании с гидроксильированной поверхностью [28].



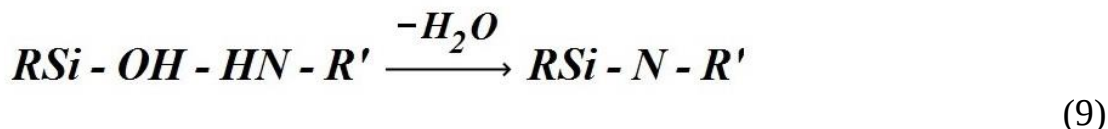
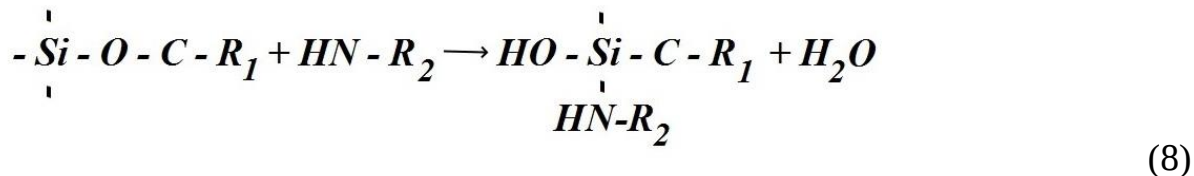
(6)



(7)

Что касается использования двухкомпонентной смеси, состоящей из винилсилана (ВС) и бензотриазола (БТА), то в последние десятилетия в литературе, посвященной ингибиторам коррозии, обозначилась тенденция использования смесевых ингибирующих композиций [8, 26, 29], поскольку они часто демонстрируют синергетическое действие. В частности, при использовании смесей органических ингибиторов коррозии с органосиланами [8, 12, 29, 30], отмечается, что в смеси эффективность ингибитора коррозии значительно повышается. Соединения класса триазолов являются эффективными ингибиторами коррозии цветных металлов [31]. Для изучения влияния смесей органосиланов и ингибиторов коррозии на атмосферную коррозию использовали смесь винилсилана с бензотриазолом (БТА). В этом случае наблюдали увеличение эффективности ингибитора коррозии, поскольку можно предполагать формирование более плотно сшитого поверхностного слоя за

счет протекания реакции конденсации силанольных и аминогрупп [8] с образованием связей Si–N (реакция (8) и (9)) в объеме поверхностного слоя.



Реакция (8) протекает параллельно с реакцией (7), приводя к образованию большего числа поперечных (сшивающих) связей в поверхностной пленке. В результате на поверхности образуется кремний–азольный слой с более высокой степенью сшивки, чем в случае однокомпонентной композиции (где протекает только реакция (7)). Этот слой препятствует проникновению агрессивных компонентов среды к поверхности, имеет улучшенные блокировочные характеристики и способен более эффективно ингибировать коррозию.

Как и ожидали, смесь ВС с БТА ингибирует локальную коррозию меди. Так, после годовой экспозиции, средний диаметр питтингов на меди, модифицированной раствором смеси ВС и БТА, уменьшался почти в 3 раза, по сравнению с немодифицированной медью, и почти в 2 раза, по сравнению с модификацией раствором ВС.

Таким образом, модифицирование поверхности меди раствором двухкомпонентной смеси на основе органосиланов приводит к ингибированию питтинговой атмосферной коррозии меди.

На Рисунке 3 представлены результаты гравиметрических измерений скоростей коррозии цинка после года натурных коррозионных испытаний в городской атмосфере. Из рисунка можно видеть, что предварительная модификация поверхности композициями составов, способствует ингибированию атмосферной коррозии цинка. Максимальная эффективность ингибирования достигалась, как и в случае меди, после модифицирования растворами двухкомпонентных смесей (Таблица 4).

Оптико–микроскопическое исследование образцов после коррозионных испытаний показало, что цинк под действием городской атмосферы, также как и медь, корродирует локально. На поверхности немодифицированного цинка обнаружили крупные дефекты (от 10 до 30 мкм в количестве 20 шт/мм²) (Рисунок 5).

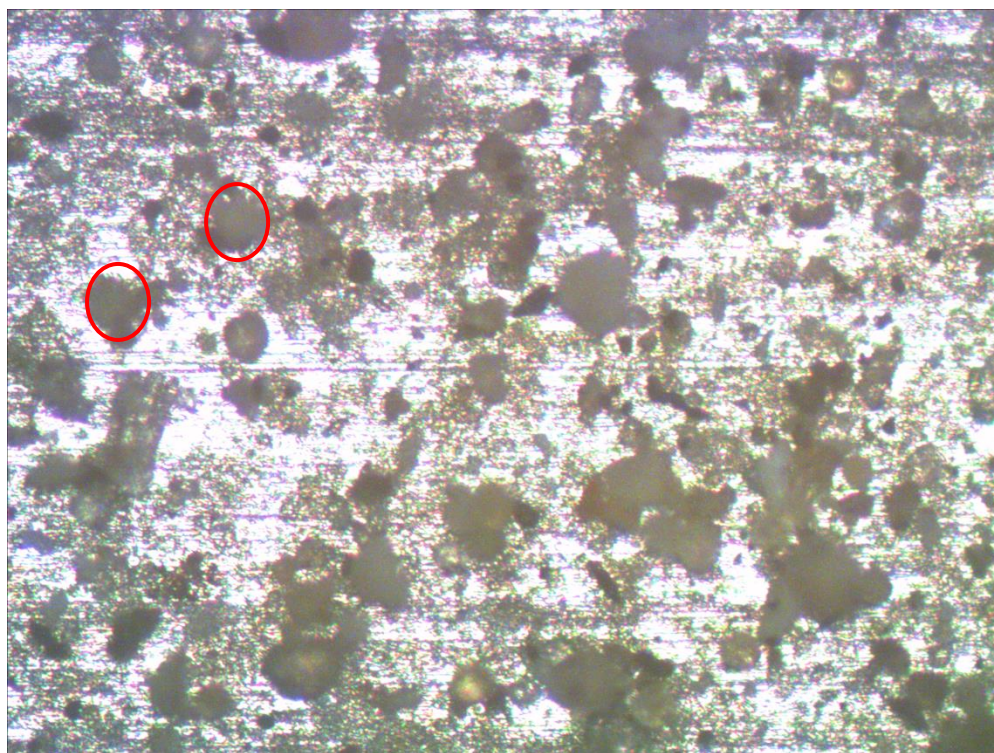


Рисунок 5. Микрофотография участка поверхности немодифицированного образца цинка после проведения натурных испытаний в городской атмосфере (1 год) сразу после испытаний – до удаления продуктов коррозии, красными окружностями отмечены полусферические питтинги.

После удаления с поверхности продуктов коррозии, на ней наблюдались в основном следы каверн с геометрическими размерами от 10 до 30 мкм.

Оптико–микроскопическое исследование не выявило существенного влияния предварительной модификации однокомпонентными растворами силанов на локальную коррозию цинка. На Рисунке 6 приведены микрофотографии образцов цинка, предварительно модифицированных 1% водным раствором ВС, после 1 года натурных коррозионных испытаний. Так, после модификации поверхности цинка на ней наблюдали коррозионные дефекты (Рисунок 6), количество которых было сравнимо с немодифицированным образцом, а размер уменьшался всего на 30% по сравнению с немодифицированным металлом. После удаления продуктов коррозии были обнаружены следы коррозионных каверн, геометрические размеры которых варьировались от 5 до 20 мкм.

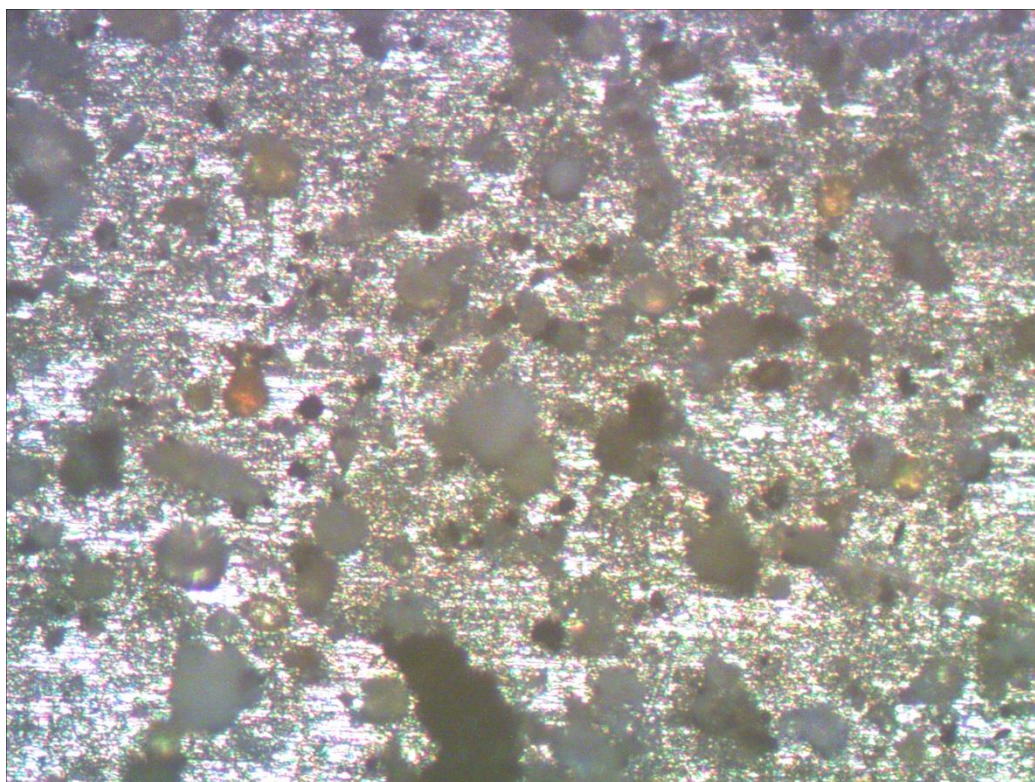


Рисунок 6. Микрофотография участка поверхности образца цинка, предварительно модифицированного 1% раствором ВС, после проведения натурных испытаний в городской атмосфере (1 год).

После испытаний образцов цинка, предварительно модифицированных 3% раствором ВС, на поверхности также обнаруживались следы коррозионных дефектов (питтингов и каверн) (Рисунок 7). Геометрические размеры дефектов, обнаруженных на поверхности после удаления продуктов коррозии, варьировались от 10 до 20 мкм.

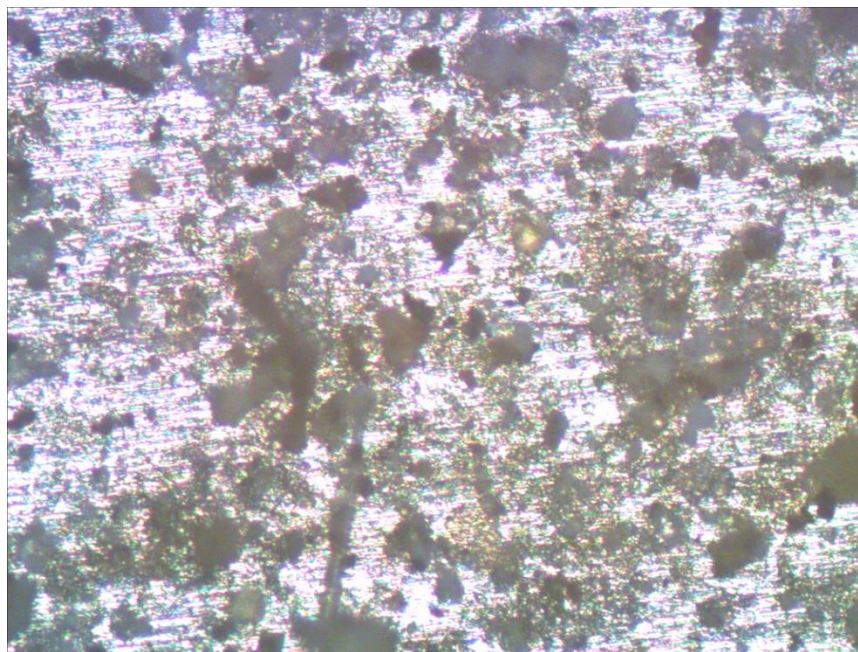
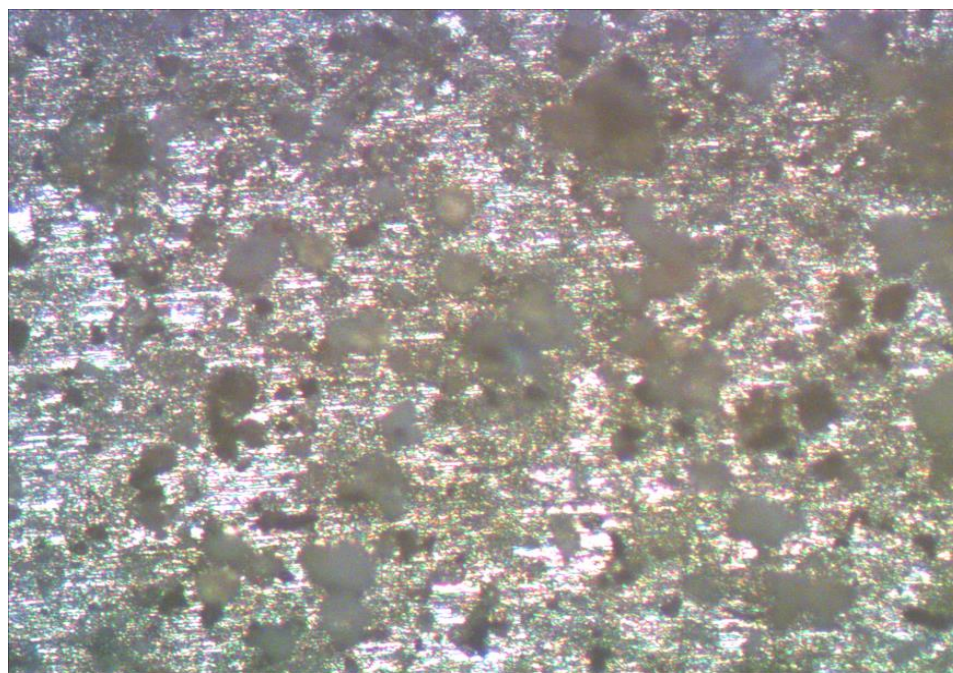


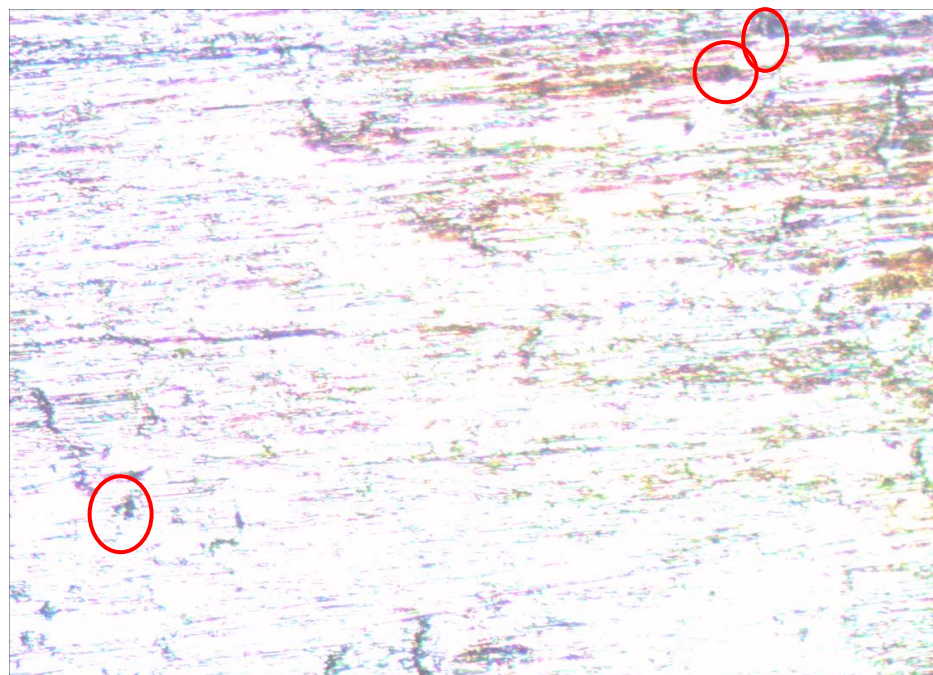
Рисунок 7. Микрофотография участка поверхности образца цинка, предварительно модифицированного 3% раствором ВС, после проведения натурных испытаний в городской атмосфере.

Оптико–микроскопическое исследование образцов цинка, предварительно модифицированного растворами 2-х компонентной смеси на основе органосиланов показало, что при использовании раствора смеси (1% ВС и 1% АС) после годовых натурных испытаний на поверхности цинка обнаружены только редкие ассоциации мелких питтингов (Рисунок 8, а).

После снятия продуктов коррозии с образца на поверхности наблюдали наличие мелких дефектов (Рисунок 8, б), размер которых варьировался в пределах от 3 до 5 мкм, то есть, геометрические размеры образовавшихся дефектов в этом случае были в несколько раз меньше, чем для немодифицированного металла или для образцов, модифицированных однокомпонентным раствором. Количество дефектов также было значительно меньше.



а



б

Рисунок 8. Микрофотография участка поверхности образца цинка, предварительно модифицированного раствором, содержащим смесь [1% ВС+1% АС], после проведения натуральных испытаний в городской атмосфере. а) сразу после испытаний – до удаления продуктов коррозии, б) – после удаления продуктов коррозии, увеличение 10×, красным выделены дефекты.

Изучение образцов цинка, предварительно модифицированных раствором двухкомпонентной смеси (ВС+БТА), показало, что после годовых коррозионных испытаний поверхность покрыта слоем продуктов коррозии, под которым находятся коррозионные дефекты (питтинги диаметром 3–5 мкм и каверны диаметром 7–15 мкм) (Рисунок 9 а, б). Следы этих дефектов обнаружены на поверхности цинка после удаления продуктов коррозии, количество этих дефектов невелико, а их геометрические размеры лежат в интервале от 3–5 до 15 мкм. В случае предварительной модификации поверхности раствором двухкомпонентной смеси органосилана и ингибитора коррозии, на поверхности зафиксированы коррозионные дефекты, количество и размеры которых немного меньше, чем в случае экспозиции немодифицированного цинка или цинка, модифицированного однокомпонентным раствором органосилана, что указывает на ингибирование локальной атмосферной коррозии цинка.

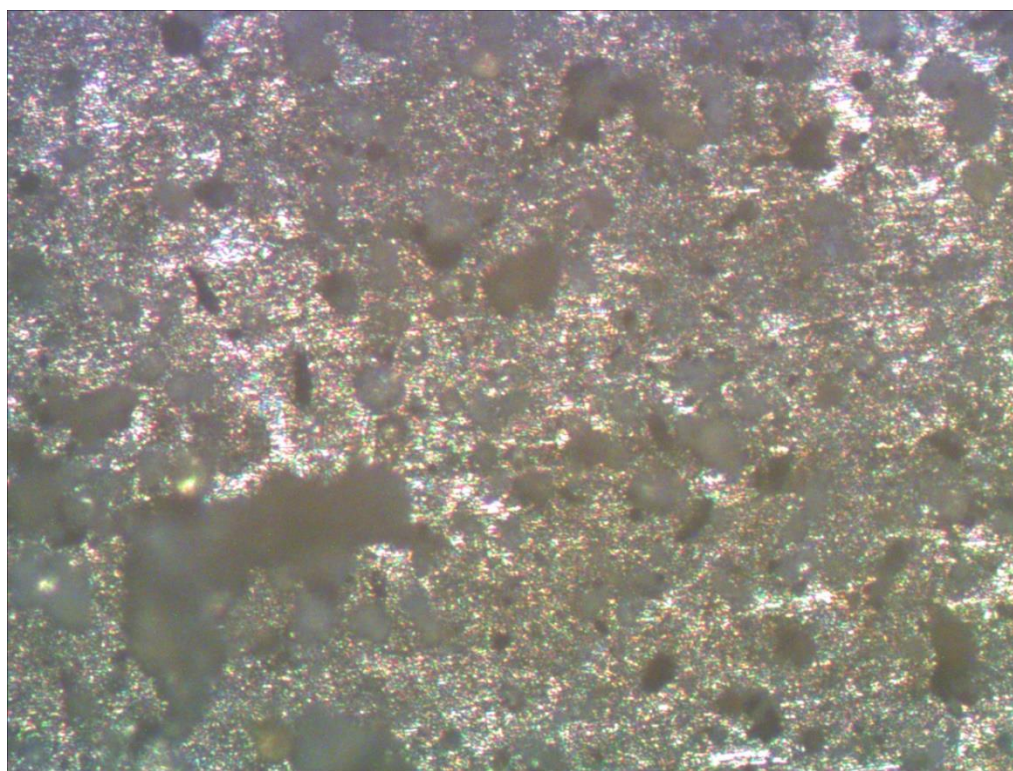


Рисунок 9. Микрофотография участка поверхности образца цинка, предварительно модифицированного раствором, содержащим смесь [1% ВС+1 мМ БТА], после проведения натурных испытаний в городской атмосфере. Увеличение 10×.

Исследование поверхности углеродистой стали после натурных испытаний показало, что кремнийорганический слой, сформированный при модификации металла раствором бинарной смеси, также, как и в случае меди и цинка, ингибирует локальную атмосферную коррозию. Поверхность немодифицированной углеродистой стали была подвержена равномерной коррозией, на фоне которой были обнаружены

глубокие дефекты, имеющие средний диаметр 15–20 мкм (Рисунок 10), глубиной 7–10 мкм. В случае модификации поверхности стали однокомпонентными растворами органосиланов (1% ВС, 3% ВС), а также смесью ВС+БТА наблюдали некоторое ингибирование локальной коррозии (Рисунок 11, 12). Так, усредненный диаметр питтингов уменьшался до 9–10 мкм, а их глубина – до 4 мкм.

Максимальный ингибирующий эффект наблюдали после модификации поверхности смесью винил- и аминосиланов (1% ВС+1% АС): на поверхности было зафиксировано минимальное количество локальных коррозионных дефектов (Рисунок 12). Ранее было установлено [27], что введение такой смеси в объем битумно–полимерного изоляционного покрытия обеспечивало ингибирование коррозионного растрескивания под напряжением трубной стали.

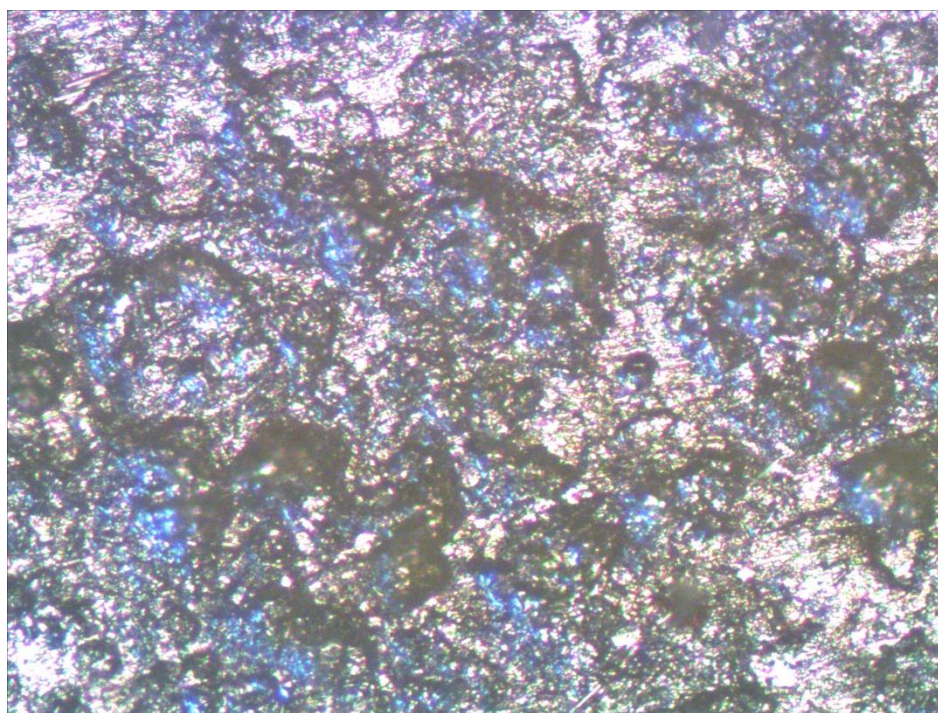


Рисунок 10. Микрофотография участка поверхности немодифицированного образца углеродистой стали после проведения натурных коррозионных испытаний в городской атмосфере.

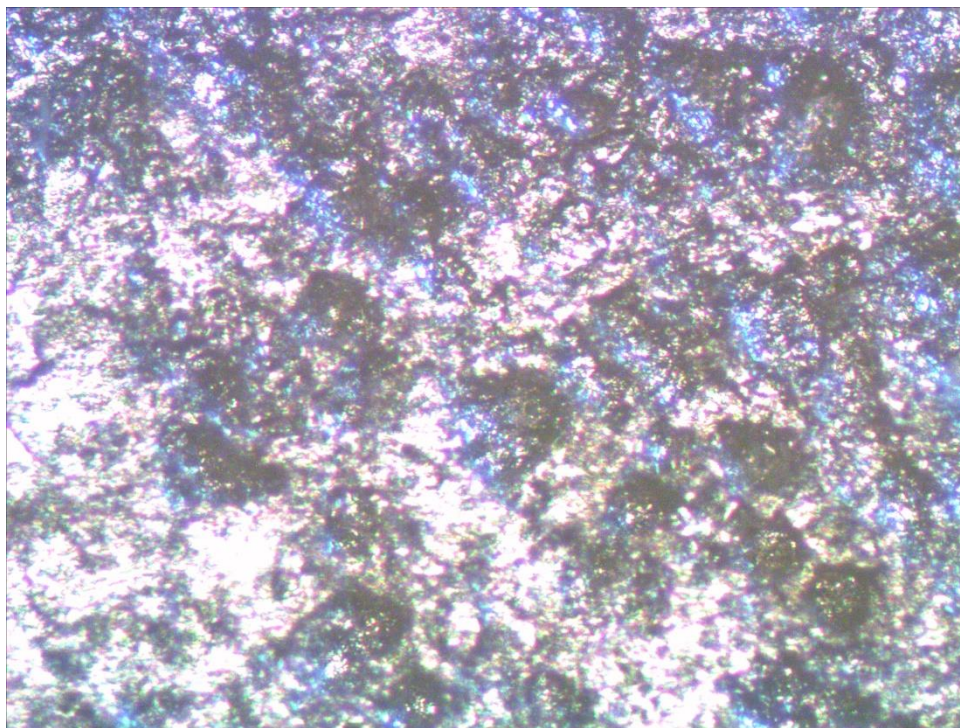


Рисунок 11. Микрофотография участка поверхности образца углеродистой стали, модифицированного раствором смеси [1% ВС+1 мМ БТА] после проведения натурных испытаний в городской атмосфере

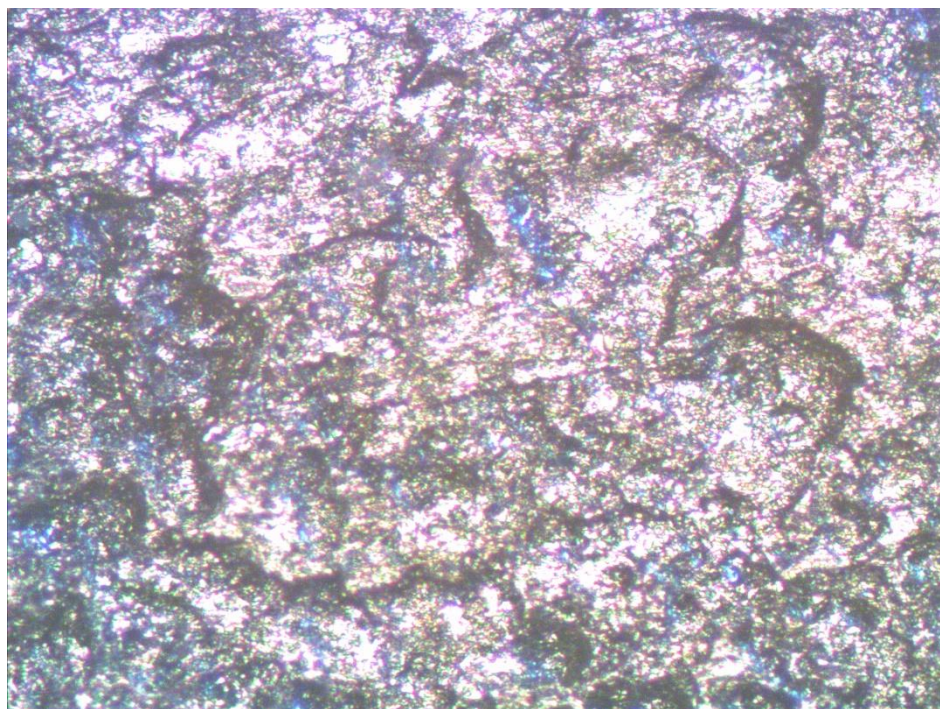


Рисунок 12. Микрофотография участка поверхности образца углеродистой стали, модифицированного раствором смеси [1% ВС+1 % АС] после проведения натурных коррозионных испытаний.

Таким образом, предварительная модификация металлов растворами двухкомпонентных смесей, а именно, смесями винилсилана с аминосиланом и винилсилана с бензотриазолом, приводит к ингибированию как равномерной, так и локальной коррозии, вызванной действием городской атмосферы.

Выводы

1. Натурные годовые коррозионные испытания конструкционных металлов (стали, меди, цинка) показали, что предварительная модификация поверхности металлов композициями на основе органосиланов приводит к ингибированию, как равномерной, так и локальной коррозии металлов.
2. Наибольшее ингибирующее действие продемонстрировали смесевые двухкомпонентные модифицирующие композиции: винил- и аминосилана, а также винилсилана и бензотриазола.

Список литературы

1. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко, Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов, Издательство Р.В. Паршина, 2016, 554 с.
2. Ю.Н. Михайловский, *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты*, Москва, Металлургия, 1989, 101 с.
3. C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T. Graedel, *Atmospheric corrosion*, New Jersey, USA, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2016, 380 p.
4. B. Arkles, *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, 3rd Edition, Gelest, Inc. Morrisville, PA, USA, 2014, 75 p.
5. М.А. Petrunin, Gladkikh N.A., М.А. Maleeva, L.B. Maksaeva, T.A. Yurasova, The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 882–907. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-6)
6. *Handbook of Adhesion Technology*, L.F.M. da Silva, A. Ochsner, R.D. Adams Eds., Berlin Heidelberg, Springer–Verlag, 2011, 243 p. doi: [10.1007/978-3-642-01169-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-01169-6)
7. М.А. Петрунин, Н.А. Гладких, М.А. Малеева, Л.Б. Максаева, Ю.В. Костина, А.В. Шапагин, Т.А. Юрасова, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе, Формирование самоорганизующихся кремнийорганических слоев на поверхности углеродистой стали и их влияние на электрохимическое и коррозионное поведение металла, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2019, **55**, no. 5, 538–545. doi: [10.1134/S0044185619050206](https://doi.org/10.1134/S0044185619050206)
8. N. Gladkikh, Yu. Makarychev, M. Maleeva, M. Petrunin, L. Maksaeva, A. Rybkina, A. Marshakov, Yu. Kuznetsov, Synthesis of thin organic layers containing silane coupling agents and azole on the surface of mild steel. Synergism of inhibitors for corrosion protection of underground pipelines, *Prog. Org. Coat.*, 2019, **132**, 481–489. doi: [10.1016/j.porgcoat.2019.04.004](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.004)

-
9. A. Nazarov, M. Petrunin, L. Maksaeva, T. Yurasova, P. Traverso, A. Marshakov, Vapour phase deposition of thin siloxane coatings on the iron surface. The impact of the layer structure and oxygen adsorption on corrosion stability, *Coatings*, 2021, **11**, 1217 p. doi.: [10.3390/coatings11101217](https://doi.org/10.3390/coatings11101217)
 10. М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, Н.А. Гладких, Е.Н. Наркевич, Т.А. Юрасова, А.А. Рыбкин, Е.В. Терехова, В.А. Котенев, Е.Н. Каблов, А.Ю. Цивадзе, Влияние винилсилоксановых нанослоев на коррозионное поведение цинка, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2018, **54**, no. 5, 457–465. doi: [10.1134/S0044185618050303](https://doi.org/10.1134/S0044185618050303)
 11. М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, Т.А. Юрасова, Е.В. Терехова, В.А. Котенев, Е.Н. Каблов, А.Ю. Цивадзе, Направленное формирование и защитное действие самоорганизующихся винилсилоксановых нанослоев на поверхности меди, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2012, **48**, no. 6, 554–563. doi: [10.1134/S2070205112060081](https://doi.org/10.1134/S2070205112060081)
 12. N. Gladkikh, Yu. Makarychev, A. Chirkunov, A. Shapagin, M. Petrunin, L. Maksaeva, M. Maleeva, T. Yurasova, A. Marshakov, Formation of polymer-like anticorrosive films based on organosilanes with benzotriazole, carboxylic and phosphonic acids. Protection of copper and steel against atmospheric corrosion. *Prog. Org. Coat.*, 2020, **141**, 105544 p. doi: [10.1016/j.porgcoat.2020.105544](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105544)
 13. W.J. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J.A. Lamar, M. Stacy, Overview: The Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries, *Silicon Chem.*, 2006, **3**, 11–30. doi: [10.1007/s11201-005-4407-6](https://doi.org/10.1007/s11201-005-4407-6)
 14. ASTM G50-20. *Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals*, PA, USA, ASTM International, West Conshohocken, 2020, 6 p. doi: [10.1520/G0050-20](https://doi.org/10.1520/G0050-20)
 15. ГОСТ 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования, Москва, Стандартинформ, 2007, 18 с.
 16. ГОСТ 1050-2013: Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия, Москва, Стандартинформ, 2014, 32 с.
 17. ГОСТ 3640-94: Цинк. Технические условия, Москва, Стандартинформ, 2011, 6 с.
 18. ГОСТ 859-2014: Медь марки, Москва, Стандартинформ, 2015, 9 с.
 19. ГОСТ Р 9.906-83. Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования, Москва, Издательство стандартов, 2004, 18 с.
 20. International standart ISO 9223. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation, Second edition 2012-02-01, ISO, Switzerland, 2012, 15 p.

-
21. ГОСТ Р 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний, Москва, Стандартинформ, 2007, 17 с.
 22. ГОСТ Р 9.907-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости, Москва, ИПК Издательство стандартов, 1999, 15 с.
 23. С.М. Решетников, Т.Г. Круткина, М.В. Бурмистр, О взаимосвязи адсорбционных и защитных свойств ингибиторов кислотной коррозии, *Защита металлов*, 1980, no. 2, 173-176.
 24. Н.Д. Томашев, Г.П. Чернова, *Пассивность и защита металлов от коррозии*, Москва, Наука, 1965, 208 с. doi: [10.1007/978-1-4684-1728-9](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1728-9)
 25. М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, А.А. Рыбкина, Т.А. Юрасова, Н.А. Гладких, А.В. Шапагин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе, Особенности коррозионного поведения металлов в присутствии на их поверхности кремнийорганических нанослоев, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2022, **58**, no. 5, 503–520. doi: [10.31857/S0044185622050199](https://doi.org/10.31857/S0044185622050199)
 26. М.А. Maleeva, V.E. Ignatenko, A.V. Shapagin, A.A. Sherbina, L.B. Maksaeva, A.I. Marshakov, M.A. Petrunin, Modification of bituminous coatings to prevent stress corrosion cracking of carbon steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no 3, 226–234. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-3-226-234](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-3-226-234)
 27. Ю.И. Кузнецов, Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах, *Успехи химии*, 2004, **73**, no. 1, 79–93. doi: [10.1070/RC2004v073n01ABEH000864](https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000864)
 28. E.P. Plueddemann, *Bonding Through Coupling Agents. In Molecular characterization of composite interfaces*, H.Ishida, G.Kumar Eds, Springer Science+Business Media, New York, 1985, 13–24. doi: [10.1007/978-1-4899-2251-9_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2251-9_2)
 29. M. Petrunin, L. Maksaeva, N. Gladkikh, Yu. Makarychev, M. Maleeva, T. Yurasova, A. Nazarov, Thin benzotriazole films for inhibition of carbon steel corrosion in neutral electrolytes, *Coatings*, 2020, **10**, 362–373. doi: [10.3390/coatings10040362](https://doi.org/10.3390/coatings10040362)
 30. А.М. Семилетов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева, Об усилении пассивации стали водными растворами [3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилана], *Журнал физической химии*, 2015, **89**, no. 12, 1915–1922.
 31. Ю.И. Кузнецов, Л.П. Казанский, Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов, *Успехи химии*, 2008, **77**, no. 3, 227–241. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)

Influence of preliminary surface modification with organosilanes on atmospheric corrosion of metals

**M.A. Petrunin, L.B. Maksaeva*, T.A. Yurasova, A.A. Rybkina,
E.V. Terekhova**

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

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

Abstract

Methods for preliminary modification of the surface of structural metals with compositions based on organosilanes have been developed. The compositions consisted of solutions of both individual organosilanes and two–component mixtures consisting of two organosilanes or an organosilane and an organic corrosion inhibitor. As a result of this modification, a self–assembled siloxane polymeric/oligomeric nanoscale layer is formed on the metal surface, which is capable of changing the physicochemical properties of the metal surface, in particular, reducing the tendency of the metal to corrosion destruction. This paper presents the results of one–year full–scale corrosion tests of structural metals: steel, copper, zinc, the surface of which is modified with compositions based on organosilanes. It is shown that the preliminary modification of the surface of metals by these compositions leads to inhibition of both uniform and local corrosion of metals. The greatest inhibitory effect was demonstrated by two–component modifying compositions: mixtures of vinyl- and aminosilane, vinylsilane and benzotriazole. The mechanism of corrosion inhibition by layers formed as a result of surface modification with two–component mixtures is considered.

Keywords: *organosilanes, metal surface, self–assembled siloxane polymer layers, atmospheric corrosion, full–scale natural corrosion tests, corrosion inhibition, localized corrosion.*

УДК 620.193.2

Эволюция электрохимических свойств и цифровое моделирование композиционных полимерных защитных покрытий в агрессивных средах

В.А. Головин* и С.А. Добриян

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

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

Аннотация

Рассмотрены вопросы эволюции электрохимических свойств многослойных полимерных композиционных покрытий и составляющих их грунтовочных и инертных изолирующих слоев на различных металлических подложках в хлоридных средах. Показано, что электрохимические модели для типичных функциональных слоев покрытия (изолирующего и грунтовочного) могут претерпевать существенные изменения в процессе экспозиции в агрессивных средах. Наименьшие изменения наблюдаются для изолирующего слоя с инертной полимерной основой и с инертными наполнителями, нанесенного на инертную (Pt) подложку: цифровая модель описывается простейшей эквивалентной схемой (ЭС) с одним характеристическим процессом релаксации во всем диапазоне времен экспозиции. Для того же покрытия на корродирующей стальной подложке подобная модель корректна только на начальной стадии экспозиции. В дальнейшем, по мере развития подпленочной коррозии, ЭС эволюционирует в систему с двумя релаксационными процессами. В грунтовочных покрытиях с коррозионно-активным металлическим наполнителем (Zn) ситуация усложняется и два релаксационных процесса фиксируются с начального периода экспозиции.

Для многослойных композиционных покрытий, содержащих пространственно разделенные слои с активными и инертными наполнителями, на корродирующей стальной подложке идентифицируются три характеристических времени релаксации. Это согласуется с моделью многофазных послойных объемно-наполненных полимерных композитов и обосновывает использование аддитивных ЭС Войта.

В рамках данного подхода были предложены цифровые модели эволюции электрохимических свойств для исследованных систем, включая инертные слои на стали и платине, тонкие и многослойные Zn-наполненные грунтовочные слои и многослойные покрытия из перечисленных материалов при разных температурах в хлоридных средах. Полученные результаты позволяют предложить методику неразрушающего EIS контроля физико-химических и коррозионных процессов в композиционных полимерных защитных покрытиях на разных стадиях экспозиции в агрессивных средах.

Ключевые слова: защита от коррозии, полимерные покрытия, подпленочная коррозия, спектроскопия электрохимического импеданса, эквивалентная схема.

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.; После доработки 06.04.2023 г.; Принята к публикации 06.04.2023 г.

1. Введение

Многослойные композиционные покрытия (Пк) являются эффективным средством противокоррозионной защиты [1]. Применение таких покрытий позволяет значительно упростить и удешевить защиту технологического оборудования из углеродистых сталей и является одной из альтернатив традиционному методу гуммирования.

Одним из направлений развития композиционных полимерных защитных покрытий является придание им адаптивных свойств и способности к локальному самовосстановлению. Эти свойства могут быть реализованы при использовании активных добавок различного типа [2, 3].

Однако механизм защитного действия и закономерности изменения электрохимических характеристик в агрессивных средах многослойных композиционных покрытий с активными противокоррозионными добавками изучены недостаточно и сформулированы фрагментарно [4–8].

Одной из причин является то, что активные добавки в композиционных Пк с верхними изолирующими слоями работают во внутренней агрессивной среде, состав которой отличается от состава внешнего раствора. Это меняет как термодинамику, так и кинетику электрохимических процессов.

Текущая ситуация в значительной степени также связана и с отсутствием неразрушающих методик, позволяющих комплексно исследовать электрохимические процессы как на защищаемой подложке, так и в грунтовочном слое, а также и в верхнем изолирующем лакокрасочном слое при длительной экспозиции в агрессивных средах.

Второй важной современной тенденцией, связанной с переходом к цифровому проектированию сложного оборудования и инженерных систем, является требование создания их цифровых моделей [9, 10]. Очевидно, что применительно к технологическому оборудованию, работающему в агрессивных средах, потребуются цифровые модели для всех составляющих системы, в том числе цифровые модели защитных покрытий.

Задачами данной работы являлись:

- оценка электрохимических и изолирующих свойств, как отдельных слоев, так и всего многослойного композиционного покрытия;
- выбор и проверка адекватных цифровых моделей для описания кинетики изменения электрохимических свойств покрытий в агрессивных средах;

- развитие методики спектроскопии электрохимического импеданса (EIS).

2. Объекты и методы

Объектами исследования являлись композиционные покрытия, состоящие из промышленной Zn–протекторной грунтовки МЕТАКОР-01 (М-01) ТУ 2312–003–11490792–99 и эпоксидного покрытия РОКОР-5095 (Р-5095) ТУ 2312–042–11490792–09 и индивидуальные покрытия только из грунтовочного и эпоксидного покрытий.

В работе исследовано поведение покрытий при длительной экспозиции в 3% растворе NaCl (3% NaCl) на инертной (платиновой, Pt) и корродирующей (стальной, Ст3) подложках при температурах от 20 до 60°C.

Основным методом исследований являлся метод спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) [11–14] в сочетании с методом потенциометрии. Площадь рабочего электрода (образца с покрытием) составляла 6,2 см².

Исследования импеданса проводили с помощью анализатора FRA-1 производства ИФХЭ РАН по методике ИСО, рекомендованной для полимерных покрытий [15], в диапазоне частот (100 кГц–0,1 Гц). Площадь вспомогательного платинового электрода составляла 16,9 см², что является достаточным и подтверждается тем, что ее уменьшение не сказывалось на результатах измерений. Параметры эквивалентной электрической цепи рассчитывали по полученным спектрам в программе DCS.

Измерение потенциала подложек с нанесенными покрытиями проводили непосредственно в ячейке для измерения импеданса относительно хлорсеребряного электрода с использованием цепи: исследуемый образец\рабочий раствор\KCl насыщенный\AgCl\Ag с платиновым вспомогательным электродом. Все значения потенциалов приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

3. Результаты и их обсуждение

Как известно, многослойные композиционные покрытия включают в себя несколько слоев различного состава, в том числе металлонаполненные грунты и верхние слои из инертных композиций.

С точки зрения системного подхода при изучении составных систем целесообразно вначале рассмотреть эволюцию электрохимических свойств отдельных слоев композиционных покрытий на инертной и корродирующей подложках [16].

3.1. Эволюция свойств индивидуальных покрытий на различных металлических подложках

3.1.1. Эпоксидные покрытия с инертными оксидными наполнителями на платине и стали

Вначале проведем сравнительный анализ поведения инертного покрытия на инертной платиновой (Pt) и корродирующей стальной (Ст3) подложках.

Ниже приведены диаграммы электрохимического импеданса в координатах Найквиста и Бодэ для эпоксидной эмали Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на Pt (Рисунки 1 и 2) и Ст3 подложках (Рисунки 3 и 4) в процессе выдержки в 3% NaCl, результаты их обсчета по эквивалентным схемам (Таблица 1).

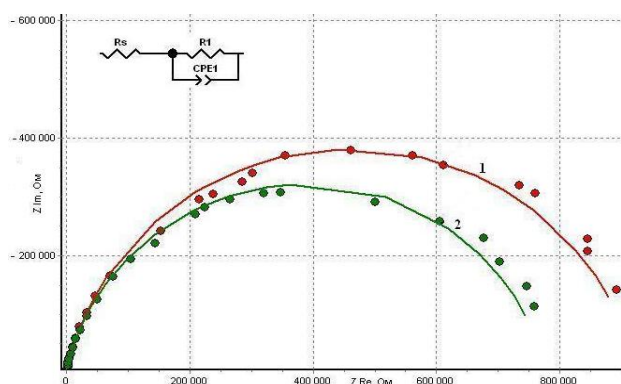


Рисунок 1. Диаграммы Найквиста покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на платиновой подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 30 суток (1) и 160 суток (2). (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС).

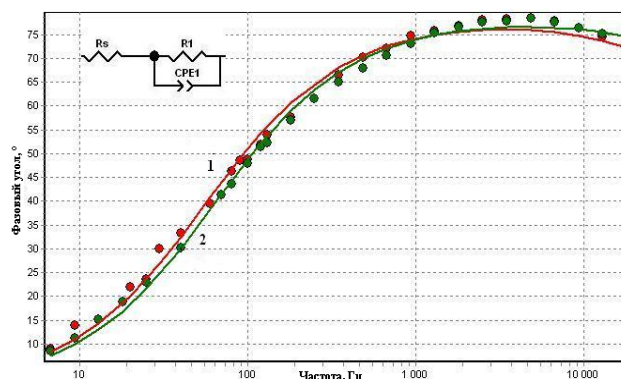


Рисунок 2. Диаграммы Бодэ покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на платиновой подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 30 суток (1) и 160 суток (2). (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС).

Годографы импеданса для инертной изолирующей эмали Р-5095 на инертной Pt подложке для всех времен экспозиции в 3% NaCl в области частот от 25 кГц до 6 Гц представляют собой полукруг со смещенным центром. По мере увеличения времени экспозиции форма годографов импеданса (Рисунок 1) и характеристики частотной зависимости угла потерь на диаграмме Бодэ (Рисунок 2) практически не меняются. Это соответствует наличию в частотном диапазоне до 6 Гц одного релаксационного процесса с характеристической частотой около 5 кГц.

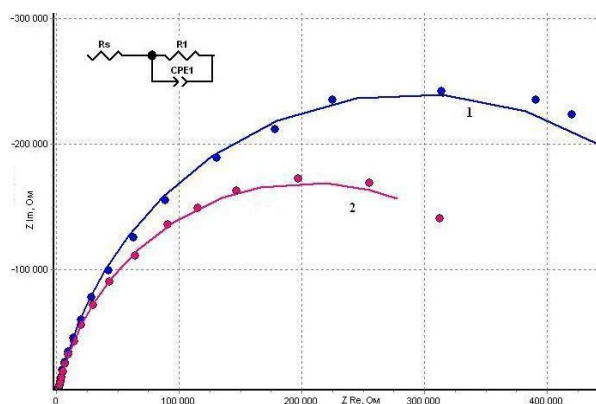


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 14 суток (1) и 30 суток (2). (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС).

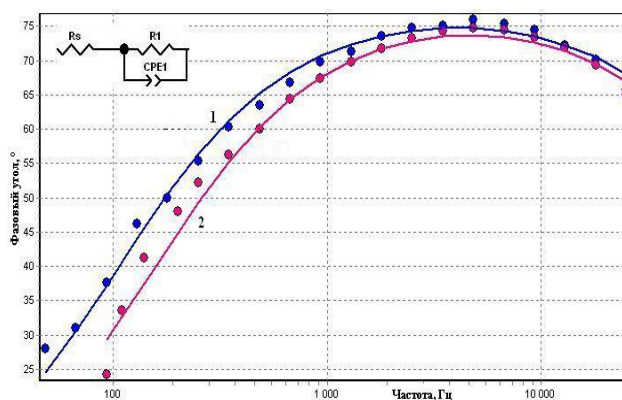


Рисунок 4. Диаграммы Бодэ покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 14 суток (1) и 30 суток (2). (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС).

Для этого же покрытия на стальной (Ст3) подложке EIS кинетика усложняется и становится двухстадийной. В начальный период экспозиции, как видно из данных (Рисунок 3), для рассматриваемого диапазона частот EIS характеристики качественно близки к зависимостям на инертной Pt подложке, хотя абсолютные значения импеданса на Ст3 несколько меньше. При этом частотная зависимость угла потерь на диаграмме Бодэ для Ст3 и Pt практически идентичны по величине. Это можно рассматривать как свидетельство отсутствия активного подпленочного коррозионного процесса Ст3 под покрытием Р-5095 в начальный период экспозиции (до 30 суток).

При больших временах экспозиции форма годографа на Ст3 приобретает более сложный вид (Рисунок 5). Анализ EIS спектров позволяет выделить в рассматриваемом диапазоне частот (без учета импеданса Варбурга) два релаксационных процесса (Рисунок 6) – высокочастотный (ВЧ) и среднечастотный (СЧ).

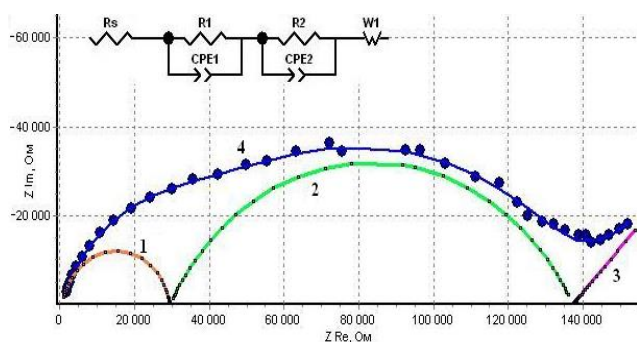


Рисунок 5. Диаграмма Найквиста покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 160 суток. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС: 1 – ВЧ процесс, 2 – СЧ процесс, 3 – импеданс Варбурга, 4 – интегральная зависимость).

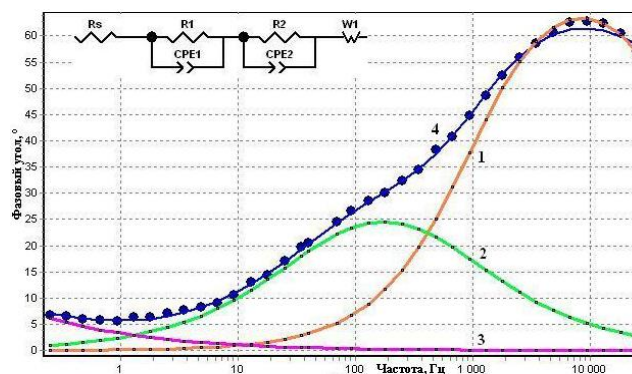


Рисунок 6. Диаграмма Бодэ покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 160 суток. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС: 1 – ВЧ процесс, 2 – СЧ процесс, 3 – импеданс Варбурга, 4 – интегральная зависимость).

Параметры регистрируемых релаксационных процессов и значения элементов ЭС для покрытия Р-5095 на Pt и Ст3 в зависимости от времени экспозиции приведены ниже.

Обращает на себя внимание то, что потенциал Ст3 подложки под покрытием в процессе выдержки в 3% NaCl, в отличие от Pt подложки, падает (Таблица 1), но даже при максимальном времени экспозиции существенно превышает потенциал коррозии незащищенной Ст3, равный -500 мВ.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о влиянии типа подложки (инертная или корродирующая) и продуктов коррозии стальной подложки на весь комплекс электрохимических характеристик системы подложка/инертное покрытие.

Из качественного обсуждения первичных EIS данных и количественных результатов их обработки на основе ЭС могут быть предложены адекватные цифровые модели эволюции электрохимических свойств индивидуальных полимерных инертных защитных покрытий на различных металлических подложках.

Таблица 1. Эволюция электрохимических параметров покрытия Р-5095 на Рt и Ст3 при выдержке в 3% NaCl при 25°C для ЭС (Рисунок 3 и Рисунок 5) по результатам обработки первичных данных EIS.

Характеристики системы покрытие/подложка	Время экспозиции, сутки				
	7	30	60	130	160
Рt подложка					
R1, Ом	$8,2 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^5$	$9,4 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^5$
CPE–T1, Ф	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$
Характеристическая частота ВЧ процесса, Гц	3500	5000	3500	5000	5000
Потенциал (НВЭ) подложки, мВ	310	365	420	590	560
Характеристики системы покрытие/подложка	Время экспозиции, сутки				
	7	30	60	100	160
Ст3 подложка					
R1, Ом	$7,4 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$
CPE–T1, Ф	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Характеристическая частота ВЧ процесса, Гц	5000	5000	9000	9000	9000
R2, Ом	–	–	$2,7 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$
CPE–T2, Ф	–	–	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Характеристическая частота СЧ процесса, Гц	–	–	20	70	180
Потенциал (НВЭ) подложки, мВ	90	–35	–90	–	–100

3.1.2. Покрытия с активными твердофазными наполнителями на платине и стали

Так же как для инертного покрытия, вначале рассмотрим грунтовочный слой М-01 на инертной некорродирующей Рt подложке (Рисунки 7 и 8). Как отмечалось выше, рассматриваемый грунт является Zn–наполненным составом на эпоксидно-кремнийорганической основе.

Как видно, на Рt подложке тонкий Zn–наполненный грунтовочный слой при выдержке в 3% NaCl уже на начальном этапе проявляет два релаксационных максимума: ВЧ (5–10 кГц) и НЧ (0,8–5 Гц).

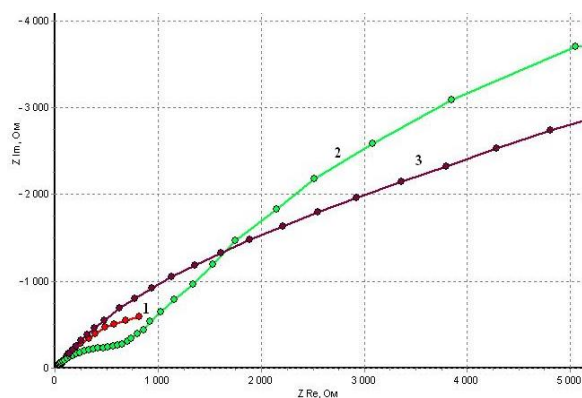


Рисунок 7. Диаграммы Найквиста тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на платиновой подложке после выдержки в 3% NaCl в течение: 1 – 3 суток, 2 – 30 суток, 3 – 100 суток.

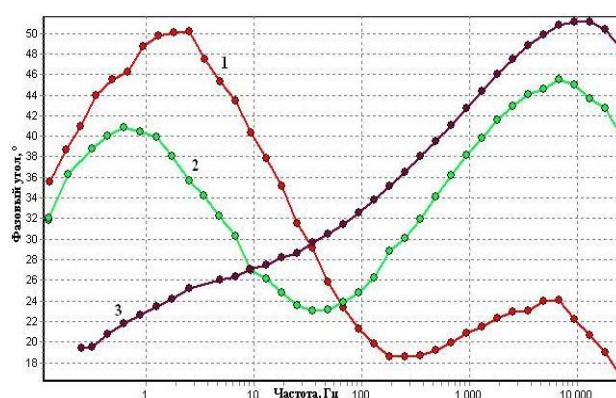


Рисунок 8. Диаграммы Бодэ тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на платиновой подложке после выдержки в 3% NaCl в течение: 1 – 3 суток, 2 – 30 суток, 3 – 100 суток.

Результаты расчета EIS данных показывают, что при небольших временах экспозиции (до 30 суток) наблюдается удовлетворительная аппроксимация при использовании ЭС Мансфелда [17] для пористых покрытий, в то время как ее модифицированный вариант (Таблица 3) обеспечивает аппроксимацию во всем исследованном временном интервале (Таблица 2).

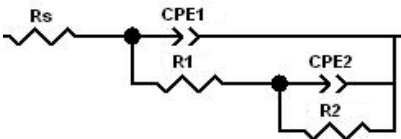
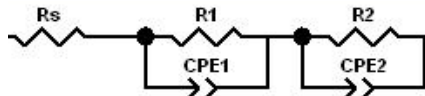
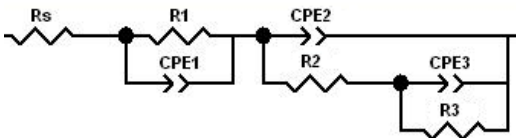
Более сложный вариант эволюции можно ожидать для этого же Zn-наполненного грунтового слоя М-01 на корродирующей стальной (Ст3) подложке, т.к. такую систему покрытие/подложка следует рассматривать уже как систему с двумя растворяющимися компонентами. Однако активизация и затухание окислительных процессов наполнителя и подложки с большой долей вероятности будет наблюдаться не одновременно. Так, на начальной стадии экспозиции в агрессивной среде должна преимущественно происходить коррозия Zn-протекторной добавки и маловероятно развитие коррозии стальной подложки. На заключительной стадии, по мере расходования Zn, его вклад в протекторную защиту подложки должен снижаться, что потенциально создает условия для проявления процесса подпленочной коррозии стальной подложки.

Данные обстоятельства усложняют выбор универсальной ЭС. В этой связи нами были рассмотрены аппроксимации EIS данных по нескольким альтернативным ЭС (Таблица 3).

Таблица 2. Значения элементов ЭС для грунта М-01, толщиной 30 мкм на Pt подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток.

Элементы ЭС	Эквивалентная схема Войта–Мансфельда			
	3 суток	30 суток	65 суток	100 суток
R1, Ом	8	270	310	1025
CPE–T1, Ф	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Характеристическая частота процесса, Гц	5000	7000	13000	9000
R2, Ом	40	550	750	2570
CPE–T2, Ф	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$
Характеристическая частота процесса, Гц	1300	180	700	700
R3, Ом	2160	11770	19000	28130
CPE–T3, Ф	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Характеристическая частота процесса, Гц	2,5	1,0	2,0	7,0
Ошибка, %	1,33	1,40	2,08	1,40

Таблица 3. Эквивалентные схемы для описания электрохимических свойств тонких протекторных грунтов на стальной подложке при больших временах выдержки в 3% NaCl при 25°C.

Наименование ЭС	Схема
Схема Мансфельда [17] для пористых покрытий	
Схема Войта для объемных малопористых композитов [14]	
Гибридная схема Войта–Мансфельда [16]	

Ниже (Рисунки 9–11, Таблица 4) приведены результаты аппроксимации годографов и частотных зависимостей по различным схемам.

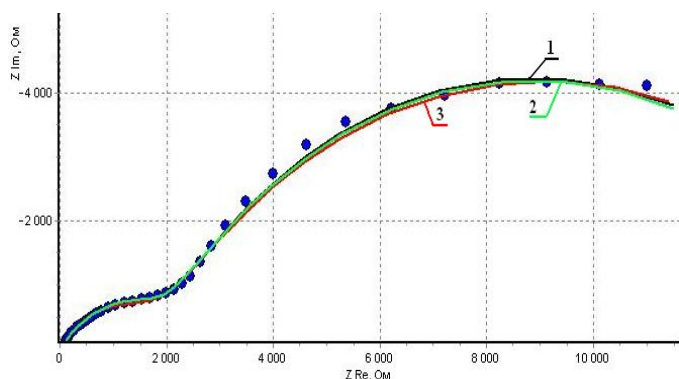


Рисунок 9. Диаграмма Найквиста тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток. (Точки – эксперимент, линии – аппроксимация по ЭС Мансфельда (1), Войта–Мансфельда (2) и Войта (3)).

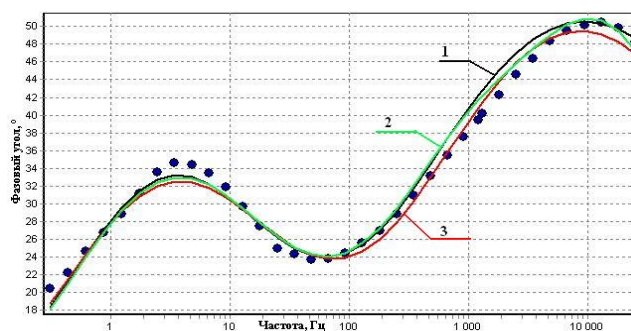


Рисунок 10. Диаграмма Бодэ тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток. (Точки – эксперимент, линии – аппроксимация по ЭС Мансфельда (1), Войта–Мансфельда (2) и Войта (3)).

Результаты расчета компонентов ЭС импеданса тонкого Zn-протекторного грунта на Ст3 различными схемами приведены ниже (Таблица 4).

Как видно из данных таблицы, ошибки аппроксимации по всем трем схемам близки (1,45–1,98%), но наименьшая ошибка (1,45%) получена при использовании гибридной схемы Войта–Мансфельда. Впрочем, такой результат вполне ожидаем, т.к. эта схема содержит большее (+2) количество элементов. Дополнительные аргументы в пользу предпочтительного выбора могут быть получены при изучении Zn-протекторных грунтовочных слоев различной толщины.

3.1.3. Оценка корректности моделей для пористого и сплошного покрытия с активными твердофазными наполнителями на Ст3 подложке

Нанесение слоев полимерного защитного покрытия, как правило, осуществляется в несколько проходов, что приводит к перекрытию сквозных дефектов [18].

В таких системах некоторые частицы Zn являются легко доступными для агрессивной среды, а другие временно блокированы, т.к. лежат в глубинных слоях. Это приводит к неравномерному развитию коррозионного процесса, что должно отражаться на EIS характеристиках и усложняет выбор ЭС.

В этой связи проверку корректности и общности выбора модели для слоев, наносимых в несколько проходов, целесообразно осуществлять по моделям пористого и сплошного (малопористого) грунта.

Таблица 4. Значения элементов ЭС для грунта М-01, толщиной 30 мкм на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток, рассчитанные по различным схемам.

Элементы ЭС	Эквивалентная схема		
	Мансфельда	Войта	Войта–Мансфельда
R1, Ом	$2,3 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^2$
CPE–T1, Ф	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
Характеристическая частота процесса, Гц	9000	9000	9000
R2, Ом	$1,4 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^3$
CPE–T2, Ф	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Характеристическая частота процесса, Гц	3,5	3,5	1800
R3, Ом	–	–	$1,4 \cdot 10^4$
CPE–T3, Ф	–	–	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Характеристическая частота процесса, Гц	–	–	3,5
Ошибка, %	1,88	1,98	1,45

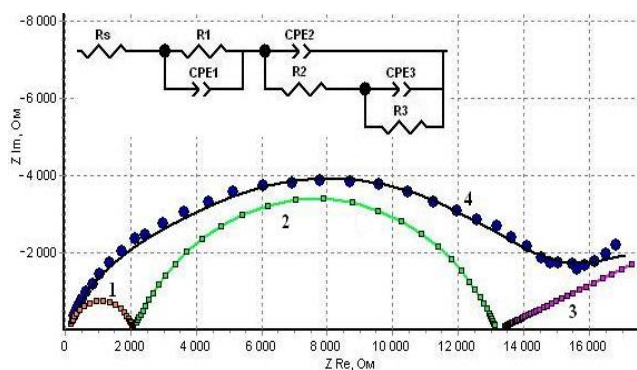
Таковыми моделями могут быть рассмотренная выше гибридная модель Войта–Мансфельда, которая показала наименьшую ошибку аппроксимации для тонких слоев, и модель многослойного объемно-наполненного композита, т.н. «3-х фазная модель Войта».

Последняя модель исходит из представления о Zn–протекторном грунтовочном слое в процессе эксплуатации как о 3-х фазной системе с объемно или послойно распределенными фазами, которые различаются по своим диэлектрическим свойствам. Таковыми фазами являются:

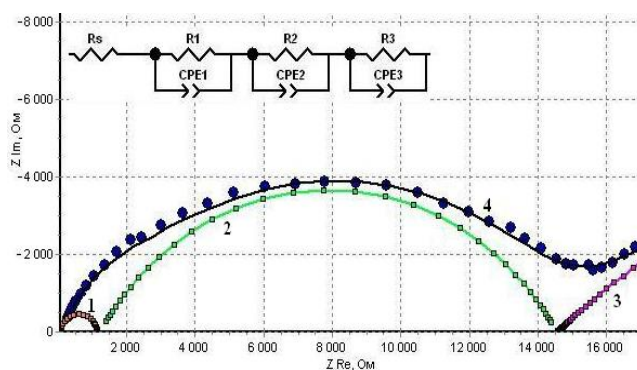
- полимерная матрица;
- изначально введенные в ее состав частицы Zn порошка;
- частицы гидратированных оксидов Zn, которые образуются в процессе его окисления при воздействии агрессивной среды.

Эта модель является весьма гибкой, т.к. изначально жестко не связывает релаксационные явления с определенными процессами, например, с капиллярным переносом, который может сильно изменяться при многослойном нанесении Пк.

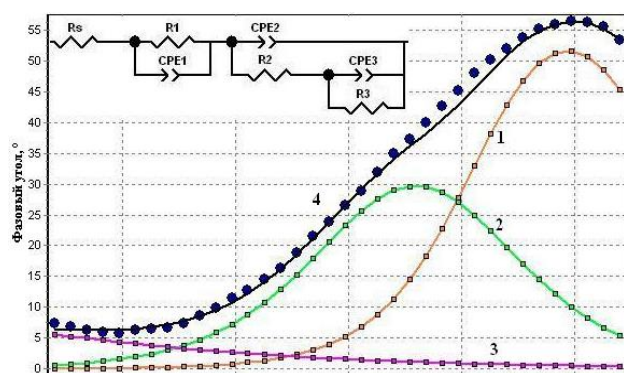
Результаты аппроксимации двумя рассматриваемыми схемами приведены ниже (Рисунки 11 и 12, Таблица 5).



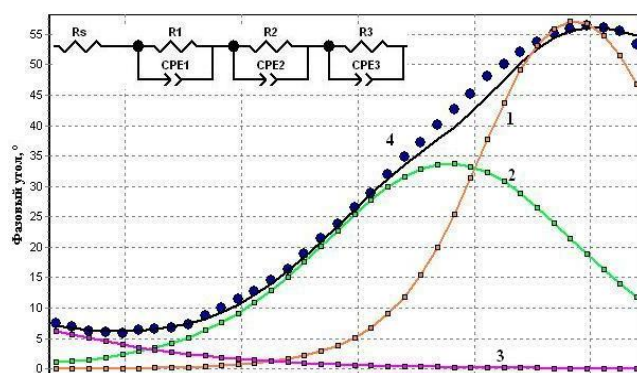
А



А



Б



Б

Рисунок 11. Диаграмма Найквиста (А) и диаграмма Бодэ (Б) многослойного (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток и ее аппроксимация по схеме Войта–Мансфелда для пористых ПК (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

Рисунок 12. Диаграмма Найквиста (А) и диаграмма Бодэ (Б) многослойного (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток и ее аппроксимация по 3-х фазной схеме Войта для сплошных ПК (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

Таблица 5. Результаты расчета компонентов ЭС для грунта М-01 при многослойном нанесении слоем повышенной толщины (100 мкм) после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток.

Параметры ЭС	Эквивалентная схема	
	Войта–Мансфельда	3-х фазная модель Войта
R1, Ом	$1,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
CPE–T1, Ф	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
CPE–Ph1	0,83	0,92
Характеристическая частота процесса, Гц	9000	7000
R2, Ом	$1,1 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$
CPE–T2, Ф	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
CPE–Ph2	0,70	0,64
Характеристическая частота процесса, Гц	500	700
R3, Ом	$1,6 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^4$
CPE–T3, Ф	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
CPE–Ph3	0,25	0,44
Характеристическая частота процесса, Гц	0,25	0,25
Ошибка, %	2,39	1,13

Как видно, аппроксимация, как годографа, так и частотной зависимости возможна любой из двух схем, при этом среднеквадратичные ошибки между расчетными и экспериментальными зависимостями для обеих ЭС кардинально не различаются (2,39 и 1,13). Однако при использовании гибридной схемы Войта–Мансфельда наблюдается явное расхождение в области низкочастотных процессов (Рисунок 12, А), а также расчетные значения ряда компонентов ЭС теряют физический смысл (R3 и CPE–Ph3 в Таблице 5).

Это позволяет заключить, что для толстослойных грунтовочных покрытий, наносимых в несколько проходов, лучшая аппроксимация при сохранении физически обоснованных значений компонентов ЭС возможна в рамках 3-х фазной модели Войта с хорошо разделимыми тремя характеристическими частотами.

Следует отметить, что при использовании модели Войта не накладываются формальные ограничения на характер расположения составляющих композиционного материала. Это может быть как объемно-наполненный композит, так и послойно-неоднородный композит. Именно поэтому рассматриваемая модель достаточно

корректно описывает многослойные покрытия из объемно-наполненных полимерных материалов.

Представляется, что данный подход может быть применен и для других типов многослойных противокоррозионных композиционных полимерных покрытий.

3.2. Эволюция электрохимических свойств композиционных покрытий на Ст3 подложке

Как отмечалось выше, особый интерес для обеспечения противокоррозионной защиты представляют многослойные покрытия со специализированными слоями различного состава и свойств. Результаты исследования таких Пк, нанесенных на Ст3 подложку, имеют большее практическое значение.

Исходя из рассмотренных выше EIS результатов и проведенной оценки оптимальных ЭС для индивидуальных слоев композиционного покрытия, ожидается, что возможная ЭС для многослойного покрытия аддитивна.

Вместе с тем предположение о полной аддитивности импеданса композиционного покрытия требует проверки, т.к. состав внутреннего раствора электролита в полимерах может отличаться от состава внешнего раствора [19] и, следовательно, нижний грунтовочный слой будет работать уже в других условиях. Ниже приведены первичные данные EIS кинетики (Рисунки 13 и 14) и результаты обработки для композиционного покрытия М-01 (60 мкм)+Р-5095 (100 мкм) на стальной подложке в процессе экспозиции в 3% NaCl в течение 344 суток при температуре 20°C и 7 суток при 60°C.

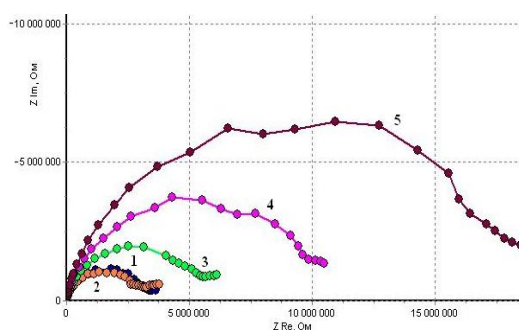


Рисунок 13. Диаграммы Найквиста композиционного Пк М-01 (60 мкм)+Р-5095 (100 мкм) на стальной подложке в процессе экспозиции в 3% NaCl в течение: 1 – 30 суток, 2 – 100 суток, 3 – 200 суток, 4 – 344 суток, 5 – 350 суток.

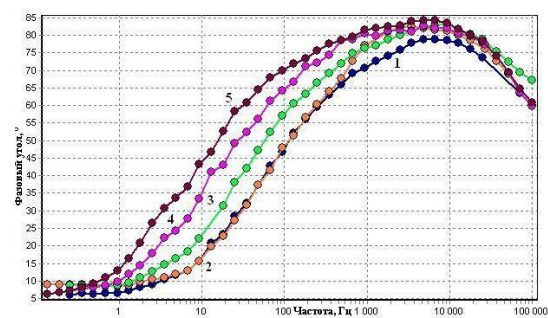


Рисунок 14. Диаграммы Бодэ композиционного Пк М-01 (60 мкм)+Р-5095 (100 мкм) на стальной подложке в процессе экспозиции в 3% NaCl в течение: 1 – 30 суток, 2 – 100 суток, 3 – 200 суток, 4 – 344 суток, 5 – 350 суток.

3.2.1. Оценка корректности моделей EIS для композиционных покрытий (КПК)

Как следует из представленных результатов, и формы годографа, и частотные зависимости Бодэ являются сложносоставными для всех времен экспозиции. Особенно ярко это проявляется при больших временах выдержки в агрессивной среде.

Следует отметить, что при больших временах экспозиции регистрируется НЧ процесс с характеристической частотой в диапазоне 1–5 Гц, что может быть связано с развитием электрохимического процесса окисления Zn.

Экспериментальные данные для композиционного покрытия М-01 (60 мкм) + Р-095 (100 мкм) и их аппроксимация по различным ЭС, представленным в таблице (Таблица 3), в частности гибридной схемой Войта–Мансфелда и 3-х фазной схемой Войта, приведены ниже (Рисунки 15–18, Таблица 6).

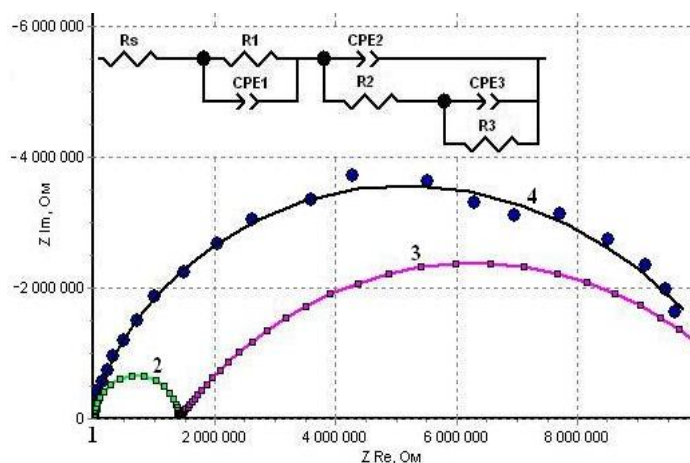


Рисунок 15. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20°C) и ее аппроксимация по гибридной схеме Войта–Мансфелда (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

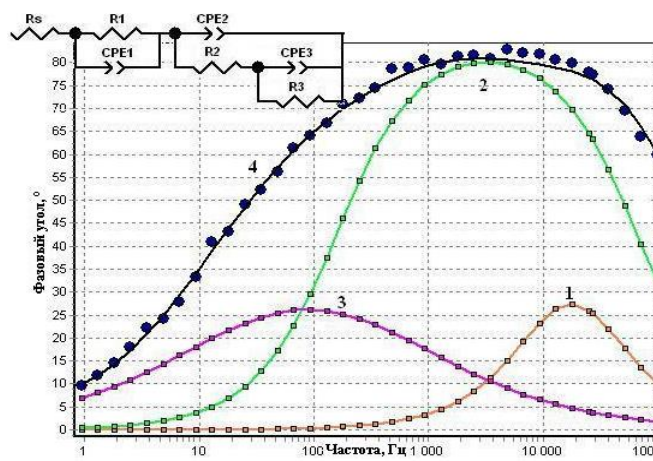


Рисунок 16. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20°C) и ее аппроксимация по гибридной схеме Войта–Мансфелда (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

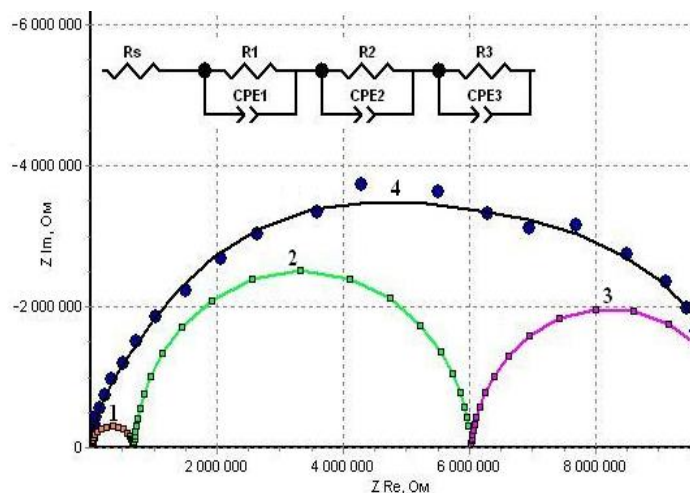


Рисунок 17. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20°C) и ее аппроксимация по 3-х фазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

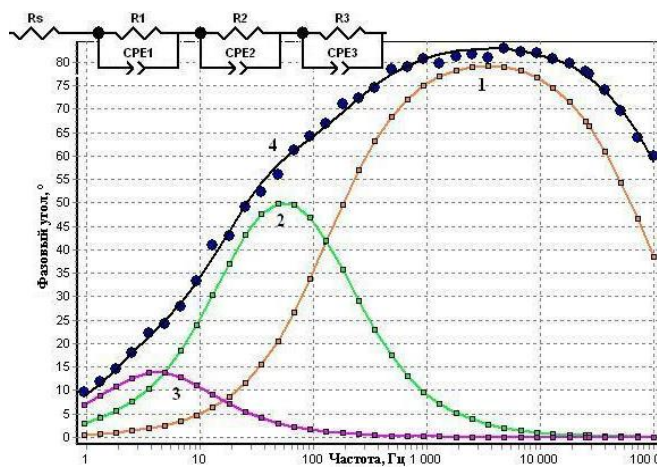


Рисунок 18. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20°C) и ее аппроксимация по 3-х фазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

Как видно из результатов (Рисунки 15 и 16), гибридная ЭС Войта–Масфелда, также как и в случае многослойного грунтовочного покрытия (Таблица 5), не позволяет удовлетворительно описать экспериментальные результаты (R_1 , $CPE-Ph1$ и характеристические частоты в Таблице 6).

В тоже время ЭС Войта для 3-фазных композитов, так же как и для многослойных грунтовочных покрытий, обеспечивает корректное описание во всем временном диапазоне, в том числе и при больших временах экспозиции, и, что также важно, при различных температурах в диапазоне 20–60°C (Рисунки 19–24, Таблица 7).

Таким образом, при использовании ЭС Войта для 3-фазных композитов может быть проведено корректное описание EIS данных и выделение релаксационных процессов во всем диапазоне времен экспозиции и температур.

Таблица 6. Результаты расчета элементов ЭС для композиционного покрытия (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) толщиной (60 и 100 мкм соответственно) после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток при температуре 20–25°C.

Элементы ЭС	Эквивалентная схема	
	Войта–Мансфельда	3-х фазная модель Войта
R1, Ом	$2,8 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^5$
CPE–T1, Ф	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$
CPE–Ph1	1,42	0,94
Характеристическая частота процесса, Гц	18000	3500
R2, Ом	$1,4 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^6$
CPE–T2, Ф	$9,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
CPE–Ph2	0,96	0,96
Характеристическая частота процесса, Гц	3500	50
R3, Ом	$9,7 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$
CPE–T3, Ф	$7,3 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
CPE–Ph3	0,58	0,94
Характеристическая частота процесса, Гц	90	3,5
Ошибка DCS, %	3,92	1,77

Обобщая, можно заключить, что применительно к рассматриваемым защитным толстослойным полимерным покрытиям наиболее универсальным должно быть описание, базирующееся на представлении о них как о многофазных послойных объемно-наполненных композитах. Таким способом удалось адекватно обработать EIS данные для всех исследованных нами систем, включая инертные слои на Ст3 и Pt, тонкие и многослойные Zn–наполненные грунтовочные слои и многослойные покрытия из перечисленных слоев, при разных температурах.

Логичной также является эволюция ЭС в процессе выдержки в агрессивной среде. При этом ключевым физико-химическим параметром при прогнозировании эволюции схем является изменение фазового состава материала слоев полимерного защитного покрытия при воздействии агрессивной среды. Вторым фактором при переходе от модельных систем к реальным покрытиям является снижение пористости при многослойном нанесении композита.

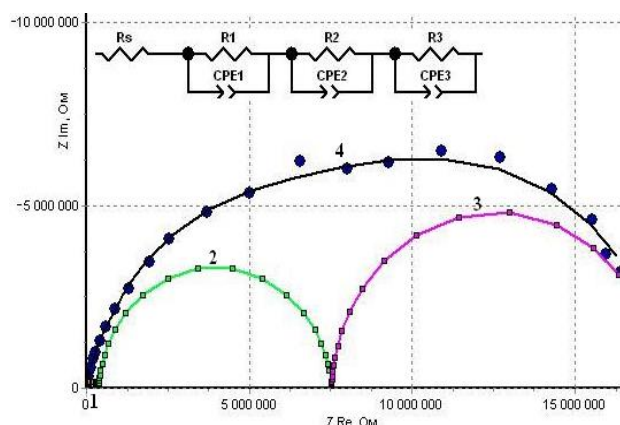


Рисунок 19. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 20°C.

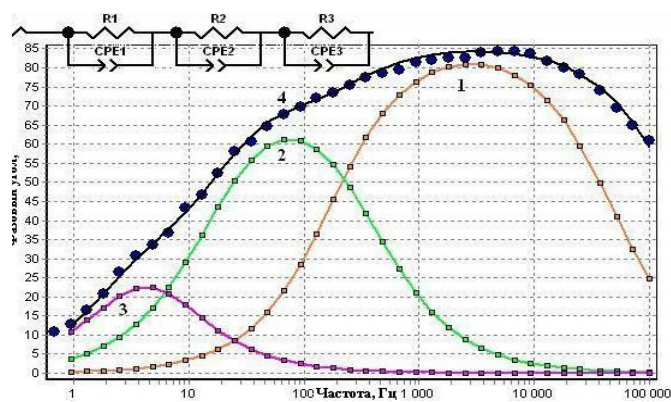


Рисунок 20. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-0+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 20°C.

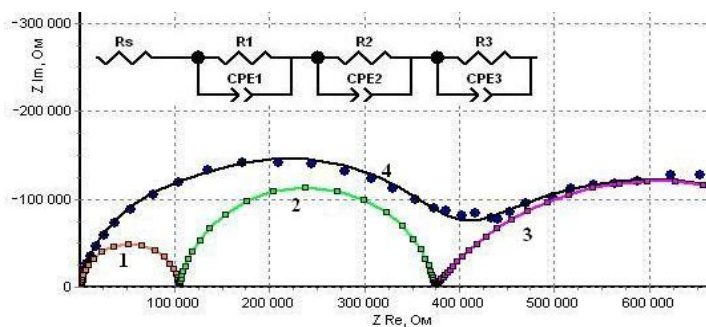


Рисунок 21. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 40°C.

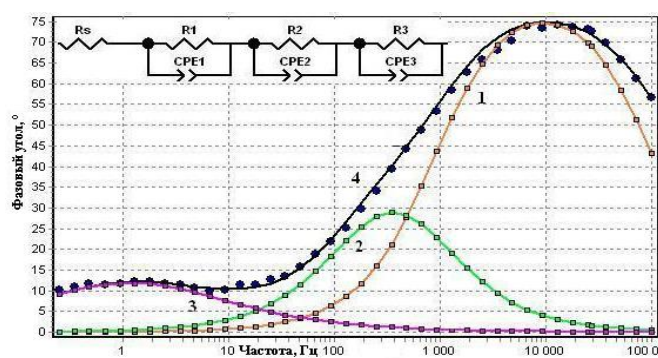


Рисунок 22. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 40°C.

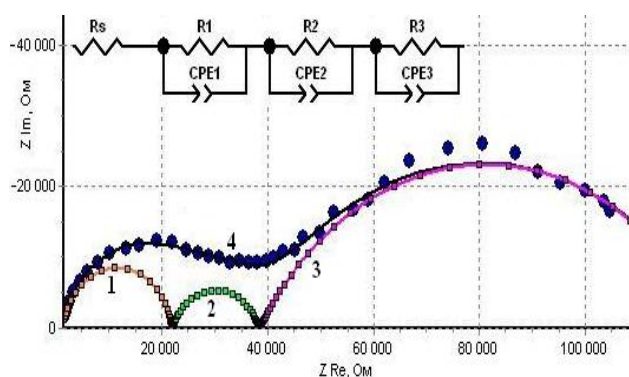


Рисунок 23. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 60°C.

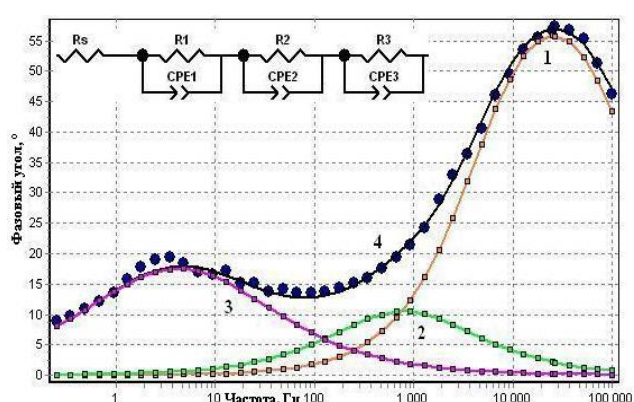


Рисунок 24. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 60°C.

Таблица 7. Значения элементов ЭС, рассчитанных по 3-х фазной схеме Войта, для композиционного покрытия (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после экспозиции в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C) и 6 суток (при 60°C).

Элементы ЭС	Температура измерения, °C		
	20	40	60
R1, Ом	$3,6 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^4$
CPE–T1, Ф	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$
Характеристическая частота процесса, Гц	3500	9000	25000
R2, Ом	$7,2 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$
CPE–T2, Ф	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Характеристическая частота процесса, Гц	70	350	700
R3, Ом	$1,0 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^4$
CPE–T3, Ф	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Характеристическая частота процесса, Гц	5	1,5	5

Таким образом, ЭС на основе комбинации элементов Войта корректно аппроксимирует EIS результаты во всем диапазоне времен экспозиции, а также при переходе от тонких покрытий к многослойным конструкциям.

3.3. Эффективная энергия активации при температурно-временных циклах экспозиции в агрессивной среде

Существенным преимуществом использования схем Войта является также упрощение выделения характеристических частот для релаксационных процессов. Выделены 3 группы процессов:

- ВЧ – присутствует для всех исследованных систем, как на Pt, так и на Ст3 подложке, как с инертным, так и с корродирующим (Zn) наполнителем. Диапазон от 3,5 кГц до 9,0 кГц. При повышении температуры частота ВЧ процесса растет до 25 кГц.
- СЧ – присутствует только в системах, содержащих корродирующий компонент: или Zn, или Ст3. Диапазон частот от 50 до 700 Гц. С повышением температуры частота СЧ процесса растет.
- НЧ – появляется в многослойных системах при больших временах выдержки в агрессивной среде. Диапазон частот от 0,25 до 90 Гц. С повышением температуры частота НЧ не меняется.

Вместе с тем остается открытым вопрос о поиске дополнительных критериев соотнесения максимумов поглощения на диаграммах Бодэ (ВЧ, СЧ, НЧ) к тем или иным физико-химическим процессам, происходящим в такой сложной системе как композиционное покрытие.

Нам представляется, что для идентификации процессов необходимы испытания при дополнительных воздействиях, в которых вклады процессов в EIS будут меняться. Таким дополнительным воздействием может быть изменение температуры, которая по-разному влияет на процессы диффузии и коррозии.

Принципиально возможно проведение испытаний при различных температурных режимах экспозиции и измерения. При этом более информативным является проведение измерений EIS при разных температурах после экспозиции в одинаковых условиях. В качестве критерия природы процесса могут быть использованы значения эффективных энергий активации.

Как отмечалось выше для композиционных покрытий, состоящих из грунтовочного слоя с активным Zn наполнителем и верхнего инертного слоя, на стальной подложке выделены три основных релаксационных процесса. Значения эффективных энергий активаций для процессов, рассчитанных по величинам активных сопротивлений (R_1 , R_2 , R_3) в Арениусовских координатах для 3-х фазной схемы Войта, приведены ниже (Таблица 8).

Таблица 8. Энергии активации и частоты характеристических процессов, рассчитанные по 3-х фазной схеме Войта, композиционного полимерного покрытия (Zn–протекторный грунт М-01+ верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после экспозиции в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C) и 7 суток (при 60°C).

Параметры процесса	Диапазон частот характеристических релаксационных процессов, Гц		
	1–10	100–1000	5000–100000
Эффективная энергия активации, кДж/моль	67	112	75
Характеристическая частота процесса, Гц	2,5	500	25000

Как видно из результатов расчета, энергии активации НЧ (1–5 Гц) и ВЧ (25–5 кГц) процессов близки (~65–75 кДж/моль) и характерны для диффузии низкомолекулярных веществ, в том числе и воды (40–70 кДж/моль) в полимерах. В то время как процесс, регистрируемый в области СЧ (70–700 Гц) характеризуется существенно более высоким значением энергии активации (112 кДж/моль), характерным для химических реакций [20, таблица 36.3].

Учитывая, что подпленочный коррозионный процесс стальной подложки при использовании Zn–протекторных грунтов и композиционных покрытий после удаления покрытия не был выявлен, высказано предположение, что среднечастотный (СЧ) процесс является процессом коррозии активной твердофазной Zn добавки. Зарегистрированный диффузионный НЧ процесс, отсутствующий у инертных покрытий, но имеющий значения энергии активации, характерные для диффузии, может быть отнесен к диффузии продуктов коррозии Zn или воды в них.

4. Заключение

Рассмотрены вопросы эволюции электрохимических свойств многослойных полимерных композиционных покрытий и составляющих их грунтовочных и инертных изолирующих слоев на различных металлических подложках в хлоридных средах.

Показано, что электрохимические модели для типичных функциональных слоев покрытия (изолирующего и грунтовочного) могут претерпевать существенные изменения в процессе экспозиции в агрессивных средах.

Электрохимические модели также учитывают электрохимическую активность наполнителя, толщину и многослойность покрытия.

В рамках данного подхода были предложены цифровые модели эволюции электрохимических свойств для исследованных систем, включая инертные слои на стали и платине, тонкие и многослойные Zn–наполненные грунтовочные слои и

многослойные покрытия из перечисленных материалов при разных температурах в хлоридных средах.

Для многослойных композиционных покрытий, содержащих пространственно разделенные слои с активными и инертными наполнителями, на корродирующей стальной подложке идентифицируются три характеристических времени релаксации. На начальной стадии воздействия коррозионно-активной среды может быть использована модифицированная комплексная модель Мансфельда/Войта, учитывающая наличие исходной технологической дефектности [16]. При больших временах экспозиции для адаптивных покрытий предпочтительной является модель многофазных послойных объемно-наполненных полимерных композитов, т. н. 3-х фазная ЭС Войта.

Полученные результаты позволяют предложить методику неразрушающего EIS контроля физико-химических и коррозионных процессов в композиционных полимерных защитных покрытиях на разных стадиях экспозиции в агрессивных средах.

5. Литература

1. ISO 12944-5. ЛАКИ И КРАСКИ. Защита от коррозии стальных конструкций системами защитных покрытий. Часть 5: Комбинации защитных красок.
2. V.A. Golovin and S.A. Dobriyan, Effects of adaptation and self-healing of protective polymer coatings in corrosive media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 705–726. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-18)
3. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and A.K. Buryak, Polymer coatings' long-term adaptation and self-healing effects in corrosive media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1172–1190. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-16)
4. J.H.W. de Wit, D.H. van der Weijde, G. Ferrari, *Organic coatings of corrosion mechanisms in theory and practice, second edition*, Marcel, Dekker, 2002, **19**, 768 p. doi: [10.1201/9780203909188](https://doi.org/10.1201/9780203909188)
5. Т.Н. Останина, *Электрохимическое поведение и физико-химические свойства металлонаполненных покрытий*, диссертация на соискание степени д.х.н. по специальности 02.00.05 – электрохимия, Екатеринбург, 2003, 226 с.
6. V.A. Golovin., S.A. Dobriyan, V.A. Shchelkov and A.I. Shcherbakov, Electrochemical properties of Zn-rich primers and composite coatings on various metal substrates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **6**, no. 4, 56–73. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-1-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-4)
7. A. Meroufela and S. Touzain, EIS characterization of new Zinc-rich powder coatings. *Prog. Org. Coat.*, 2007, **59**, no. 3, 197–205. doi: [10.1016/j.porgcoat.2006.09.005](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.09.005)
8. J.R. Vilche, E.C. Bucharsky and C.A. Giudice, Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 6, 1287–1309. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00144-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00144-5)

-
9. K.T. Ulrich and S.D. Eppinger, *Product Design and Development*, Irwin Mc Graw-Hill, 2000, 358p.
 10. Е.И. Яблочников и Д.Д. Куликов, *Моделирование приборов, систем и производственных процессов*, ИТМО, Санкт-Петербург, 2008, 153 с.
 11. X. Liu, J. Xiong, Y. Lv and Y. Zuo, Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS, *Prog. Org. Coat.*, 2009, **64**, no. 4, 497–503. doi: [10.1016/j.porgcoat.2008.08.012](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.012)
 12. S. Shreepathi, A.K. Guin, S.M. Naik and M.R. Vattipalli, Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life, *J. Coat. Technol. Res.*, 2011, **8**, no. 2, 191–200. doi: [10.1007/s11998-010-9299-5](https://doi.org/10.1007/s11998-010-9299-5)
 13. F. Brambilla, E. Campazzi, D. Sinolli, P-J Lathiere, etc. Accelerated corrosion testing: a predictive tool, *Theses of The Annual Congress of the European Federation of Corrosion EUROCORR*, Cracow, Poland, 120935, 2018.
 14. Н.А. Поклонский и Н.И. Горбачук, *Основы импедансной спектроскопии композитов*, Мн.: БГУ, 2005, 130 с.
 15. ISO 16773(1–4), *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high – impedance coated specimens*, 2009. doi: [10.3403/BSENISO16773](https://doi.org/10.3403/BSENISO16773)
 16. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and V.E. Kasatkin, Spectroscopy of electrochemical impedance (EIS) of composite polymer coatings on metal substrates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 697–709. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-15)
 17. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coating, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, 187–202.
 18. P. Vertuest, Anti-corrosion properties of zinc powder paints using nano zinc metal powder, *China Coatings Journal*, 2009, July, 24–36.
 19. V.A. Golovin, A.B. Il'in, A.D. Aliev and V.A. Rabinkov, Mass transfer of phosphorus-containing corrosion inhibitors in epoxy protective coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2019, **55**, no. 7, 1–7. doi: [10.1134/S2070205119070050](https://doi.org/10.1134/S2070205119070050)
 20. *Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 2*, Под ред. А.А. Герасименко, М.: Машиностроение, 1987, 784 с.

Evolution of electrochemical properties and digital modeling of composite polymer protective coatings in aggressive environments

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

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences

*E-mail: golovin@rocor.ru

Annotation

Evolution of electrochemical properties of multilayer polymer composite coatings and their constituent primer and inert insulating layers on various metal substrates in chloride media are considered.

It is shown that electrochemical models for typical functional coating layers (insulating and priming) can undergo significant changes during exposure in aggressive environments.

The smallest changes are observed for an insulating layer with an inert polymer base and with inert fillers deposited on an inert (Pt) substrate: the digital model is described by the simplest equivalent circuit (ES) with one characteristic relaxation process over the entire exposure time range.

For the same coating on a corroding steel substrate, such a model is correct only at the initial stage of exposure. Later, as the under film corrosion develops, the ES evolves into a system with two relaxation processes. In primer coatings with a corrosive metal filler (Zn), the situation becomes more complicated and two relaxation processes are recorded from the initial exposure period.

For multilayer composite coatings containing spatially separated layers with active and inert fillers, three characteristic relaxation times are identified on a corroding steel substrate. This is in accordance with the model of multiphase layered bulk-filled polymer composites and justifies the use of additive Voigt ES.

Digital models of the evolution of electrochemical properties for all the studied systems were proposed, including inert layers on steel and platinum, thin and multilayer Zn-filled primer layers and multilayer coatings of the listed materials at different temperatures in chloride media. The obtained results also allow us to propose a method of non-destructive EIS control of physico-chemical and corrosion processes in composite polymer protective coatings at different stages of exposure in aggressive environments.

Keywords: *corrosion protection, polymer coatings, under film corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, equivalent circuit.*