

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.2. Камерные ингибиторы коррозии ...* 1

И. Мерими, А. Битар, И. Каддоури, Н. Резки, М. Мохамед, Р. Тоузани, Б. Хаммоути *Ингибирование коррозии металла триазолами. Обзор* 17

В.А. Лучкина, Д.Б. Вершок, А.А. Чиркунов *Модификация поверхности магния в растворах органических ингибиторов коррозии послойным методом* 37

Г.Е. Горностаева, Г.В. Редькина *Коррозионное поведение низкоуглеродистой стали в средах сульфата аммония в зависимости от температуры* 51

Т.М. Тиен, Д.Д. Чунг, В.Н. Серед, В.А. Карпов *Корреляция между методами климатических испытаний и прогнозирование срока служб лакокрасочных систем* 64

О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев, В.А. Мамонов *Об эффективности некоторых ЛИК в условиях интенсивной конденсации влаги* 77

Н.П. Андреева *Применение эллипсометрии для изучения адсорбции ингибиторов коррозии на металлах из водных растворов и паровой фазы* 88

А.М. Семилетов *Защита алюминиевых сплавов АМг6 и Д16 от атмосферной коррозии водными растворами ингибиторов* 102

УДК 620.197.3

Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.2. Камерные ингибиторы коррозии

Ю.И. Кузнецов* и Н.Н. Андреев

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

*E-mail: yukuzn@gmail.com

Аннотация

Публикация продолжает обзор литературы по парофазной защите металлов ингибиторами. Основное внимание уделяется ингибиторам, способным необратимо адсорбироваться на поверхности и обладающим за счет этого антикоррозионным последствием. Анализируются особенности т.н. камерной защиты металлов, заключающейся в кратковременной обработке изделий в парах малолетучих при обычных условиях ингибиторов, в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре. Показано, что камерная обработка – перспективный метод временной защиты металлов, обладающий существенными преимуществами перед традиционной парофазной защитой летучими ингибиторами. Установлено, что повышенная температура в камере не только обеспечивает достаточную для парофазной защиты летучесть ингибиторов, но и благоприятствует их хемосорбции.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, защита от коррозии, камерные ингибиторы коррозии, хемосорбция.

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

1. Введение

В первой части этого обзора [1] мы рассмотрели летучие ингибиторы коррозии (ЛИК), которые формируют на поверхности металла или сплава тонкие защитные слои, предотвращающие его коррозию при условии надежно замкнутого упаковочного пространства. Это легко выполняется, когда защищаемые изделия представляют собой различные герметично закрываемые емкости или используется упаковочный материал (полимерные пленки, металлическая фольга или др.), через который ЛИК не способен диффундировать. Надежная упаковка изделий для временной защиты от атмосферной коррозии ЛИК, особенно в условиях влажной атмосферы и периодической конденсации влаги на поверхностях металлов и сплавов, очень важна [1–3]. Однако на практике часто, например, во время транспортировки

металлического изделия происходит нарушение герметичности барьерной упаковки, влекущее за собой коррозию.

Еще одно важное условие, необходимое для успешного действия ЛИК, – его прочная адсорбция, являющаяся первой стадией формирования защитного покрытия [1–3]. При этом предпочтение отдается соединениям, способным хорошо адсорбироваться не только на самом металле, но и на оксидной пленке, образующейся при контакте его поверхности с воздухом. Прочной связью с защищаемой поверхностью отличается хемосорбция – разновидность адсорбции, при которой происходит химическая реакция между поверхностью и адсорбатом, образующая на поверхности адсорбента новые химические связи [4, 5]. ЛИК. Ее роль в ингибировании коррозии рассматривалась в большом количестве публикаций [6–10].

Образование химических связей обеспечивает определенную необратимость адсорбции и, по крайней мере, существенно затрудняет десорбцию ингибитора, предотвращая или замедляя коррозию.

Тем не менее, недостатком многих ЛИК является отсутствие длительного защитного последдействия (ЗПД), которое сказывается при нарушении герметичности упаковки и быстром удалении паров ингибиторов из её пространства. Скорость этого нежелательного процесса зависит от летучести самого ЛИК, поэтому не следует использовать химические соединения с высокой величиной равновесного давления его паров (p^0). В связи с этим желательно, а порой необходимо, отдать предпочтение ЛИК, способным хемосорбироваться на металлах, благодаря чему сформированные ими тонкие наноразмерные покрытия обладают относительно длительным ЗПД.

Еще в 1961 году В. Маху отметил, что обратимая физическая адсорбция ингибитора коррозии значительно уступает в эффективности защиты, хемосорбции [11]. Хотя в отдельных случаях замечалось ЗПД органических ЛИК на металлах после удаления их из окружающей среды, целенаправленных исследований влияния химической структуры на устойчивость его практически не проводилось. Удивительно, что даже в монографиях и обзорных статьях [2, 3, 11–19], где защите металлов от атмосферной коррозии с помощью ЛИК уделено большое внимание, сама зависимость ЗПД от природы ЛИК даже не упоминается.

Эта проблема, по-видимому, впервые была рассмотрена в [20], к сожалению, лишь применительно к ЛИК типа аминов, в том числе гетероалкилированных. Оказалось, что низшие амины не показывают продолжительное ЗПД на стали и цинке, но высшие амины склонные гидрофобизировать поверхность металла, т.е. вытеснять с нее молекулы воды могут более прочно адсорбироваться. Переход к гетероалкилированным аминам создает возможность образовывать на металле циклические структуры благодаря наличию в молекулах ЛИК, по меньшей мере, двух активных групп, взаимодействующих с защищаемым металлом. Кроме того, такие азотсодержащие ЛИК менее летучи, чем обычные амины, что должно уменьшать их склонность к десорбции.

На примере N,N-диэтиламинопропионитрила с помощью РФЭС и эллипсометрии показано, что состав защитных пленок, формируемых на железе из раствора или паровой фазы идентичны [21]. Они состоят из хемосорбционного слоя на поверхности металла, и физически адсорбированных на нем молекул ЛИК. При этом пленка, образованная адсорбцией ЛИК из паровой фазы толще, чем пленка, сформированная в водном растворе этого ингибитора. Эллипсометрическими измерениями доказан полимолекулярный характер пленки, полученной после 300 ч выдержки железа в парах ЛИК, хотя уже через 180 ч она перестает расти, достигая толщины (d) 4,2 нм. После удаления паров ЛИК из ячейки происходит его небольшая десорбция и после 5 суток $d \approx 3,0$ нм. Это подтверждает наличие на железе хемосорбционного слоя, способного обеспечить существенное ЗПД.

Интересные результаты получены при коррозионных испытаниях образцов низкоуглеродистой стали и меди, предварительно выдержанных в парах ЛИК, а затем перенесенных в атмосферу со 100%-ной относительной влажностью (без насильственной конденсации воды на образцах) [20]. Среди рассмотренных в этой статье ЛИК класса аминов наиболее длительный ЗПД обнаружен для 1-диэтиламино-2-метил-бутанона-3. Экспозиция стали в парах этого ЛИК обеспечила появление незначительных коррозионных поражений образцов во влажной атмосфере лишь через 3 месяца, на меди же признаки коррозии за такое время даже не были обнаружены. На цинке ЗПД значительно короче и коррозионные поражения наблюдаются уже после первого месяца экспозиции.

Таким образом, продолжительность ЗПД зависит не только от химической структуры ЛИК, но и природы металла. Кроме того, замечено, что необратимость адсорбции 1-диэтиламино-2-метил-бутанона-3 и повышение ЗПД могут быть связаны с химическими превращениями ЛИК, продукты которых менее летучи. Имеется и более эффективный способ снизить опасность быстрой десорбции молекул ЛИК, он уже рассмотрен нами в [1] и заключается в совместном применения ЛИК с силаном, который гидролизует парами воды. Образующиеся при этом молекулы силанола, вступая в реакцию конденсации, формируют практически нелетучую силоксановую сетку, которая препятствует десорбции ЛИК.

Как отмечалось в [20], высшие амины существенно менее летучи, чем их низшие гомологи. В связи с этим, например октадециламин $C_{18}H_{37}NH_2$ (ОДА) с $p^0 \approx 10^{-4}$ мм рт.ст., не может хемосорбироваться при обычных температурах, и, поэтому, не обладает ЗПД при испытаниях в условиях, имитирующих конденсацию атмосферной влаги на поверхности низкоуглеродистых сталей [22]. Однако ОДА широко используется в пароконденсатных системах энергетических установок, в которых его молекулы прочно связываются с поверхностью низкоуглеродистых сталей при температуре (t) выше $75^\circ C$ и плотно упаковываются в пленке, что придает ей гидрофобные свойства [23, 24].

Следовательно, снижения десорбции ЛИК можно достигнуть и в отсутствие силана, при этом надо учитывать тот важный факт, что хемосорбция является процессом относительно медленным. Именно поэтому мы еще в [25] подчеркнули важность повышения t для ее ускорения применительно к консервации металлических изделий. Для того, чтобы её ускорить следует повысить t среды, из которой происходит адсорбция, что к тому же повысит равновесную величину p^0 . Следовательно, этот простой прием открывает возможность использовать ЛИК с низкой величиной p^0 , т.е. малолетучее химическое соединение. В обычных условиях он будет медленнее десорбироваться с поверхности металла, а в случае нарушения герметичности упаковки ЗПД будет более длительным. В связи с этим был разработан метод защиты металлов парами малолетучих ингибиторов коррозии, при котором металлические изделия помещаются в замкнутый объём (камеру) с повышенной t , чтобы создать благоприятные условия для относительно быстрого формирования парами камерного ингибитора (КИН) на металлах тонкого покрытия с существенным эффектом последействия. С экологической точки зрения КИН находится только в рабочей камере, что дают ему определенные преимущества перед ЛИК [26].

2. Камерные ингибиторы

ОДА в отличие от обычных t способен при 120°C за 1,0 ч сформировать на поверхности низкоуглеродистой стали Ст3 тонкое защитное покрытие. Для придания этому КИН защитных свойств по отношению и к цветным металлам ОДА исследовался и в смеси с БТА (при соотношении по массе 1:1) [26]. В связи с возможной гидрофобизацией поверхности Ст3 после её выдержки в парах этих КИН и остывания образцов до комнатной t (через 1,0 сутки) измеряли краевой угол смачивания водой их поверхности (Θ_c). Как видно из результатов испытаний в Таблице 1, первые признаки коррозии появились на образцах через разное время ($\tau_{кор}$), зависящее от продолжительности камерной обработки и химической природы паров органических ингибиторов коррозии (ОИК).

Таблица 1. Влияние продолжительности формирования адсорбционных пленок на Ст3 при $t=120^\circ\text{C}$ на $\tau_{кор}$ образцов, экспонируемых во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на металле.

Камерный ингибитор (КИН)	$\tau_{кор}$ (ч) при продолжительности обработки стали:			
	0,5 ч	1,0 ч	2,0 ч	4,0 ч
Без КИН	0,25	0,5	0,5	0,5
БТА	1,0	1,0	1,0	3,0
ОДА	96,0	96,0	96,0	96,0
БТА+ОДА	168,0	168,0	168,0	168,0

Даже ежесуточная конденсация влаги на стальных образцах после обработки их в парах КИН не может быстро разрушить защиту стали адсорбционным покрытием. Так, неразличимое невооруженным глазом покрытие, образующееся за 30 мин контакта с парами ОДА и его смеси с БТА увеличивает $\tau_{\text{кор}}$ соответственно в 384 и 672 раза. По-видимому, важным фактором для защиты стали является гидрофобизация поверхности, о чем свидетельствует возрастание Θ_c в случае ОДА до 85° , а его смеси – до 97° . Обработка же парами самого БТА на величину Θ_c фактически не влияла.

Защитные свойства КИН, как и технология самой обработки часто зависят от защищаемого металла. Например, камерная обработка Zn может проводиться при $t \leq 100^\circ\text{C}$. Как показано ускоренными коррозионными методами, а также электрохимическими и эллипсометрическими исследованиями, в парах нового КИН, представляющего смесь карбоновых кислот (СКК), на поверхности этого металла формируется тонкая защитная пленка с длительным ЗПД [27]. Так, если за критерий защиты принять величину γ :

$$\gamma = \frac{\tau_{\text{кор}}^{\text{инг}}}{\tau_{\text{кор}}^0}$$

где верхние индексы относятся к образцам, прошедшим камерную обработку и не подвергавшихся ей, то после 1 ч обработки парами КИН, уже при $t = 60^\circ, 80^\circ$ и 100°C γ достигает 700; 2850 и 3500, соответственно. Это означает, что пассивное состояние Zn после такой обработки может сохраняться до 70 суток, несмотря на ежедневную конденсацию влаги на образцах.

Смесь БТА с ОДА, хорошо зарекомендовавшая себя при защите стали, и с учетом, что БТА является ингибитором коррозии для Zn, представляет большой интерес. Оказалось, что в этом случае 1 ч обработки парами смеси, как и на стали, приводит к большей гидрофобизации поверхности Zn, чем ОДА или БТА [27]. Так, величина Θ_c повышается соответственно до $114^\circ, 112^\circ$ и 85° , при $t=120^\circ\text{C}$, 110° и 96° . Однако лучшая защита наблюдается для БТА, судя по величине $\gamma=16$, которая несколько выше смеси ($\gamma=12$) и в 2 раза превышает γ ОДА. К сожалению, эти результаты показывают, что ни сама смесь ОДА с БТА, ни её компоненты не обладают достаточным пассивирующим действием для надежной временной защиты Zn. В связи с этим авторы изучили возможность смеси СКК с БТА или уротропином, однако их лучшие результаты, хотя значительно опережают в защите Zn смесь ОДА с БТА, но заметно уступают самому СКК.

Разработка технологии межоперационной защиты Cu камерной обработкой в парах КИН с низким p^0 , способных к хемосорбции на поверхностях разных металлов является важной задачей, поскольку Cu часто применяется для изготовления узлов и деталей металлических изделий. Выше показано, что хотя БТА, выполнявший роль КИН, оказывал защитное действие, но оно оказалось недостаточным для надежной

временной защиты Zn. В связи с этим авторы [28] исследовали смесь ОДА с БТА и её компоненты в качестве КИН, предполагая, что в этом случае они будут более эффективны при защите Cu. После обработки образцов в горячих парах КИН оценивали ЗПД в испытаниях на коррозию Cu во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на образцах. Действительно, часовая обработка меди парами смеси при $t=100^{\circ}\text{C}$ существенно лучше повышает коррозионную стойкость Cu, чем Zn во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией воды (Рисунок 1). Пассивное состояние Cu в этих испытаниях сохраняется 50 суток, т.е. более, чем в 3 раза дольше, чем после обработки парами самого ОДА или БТА.

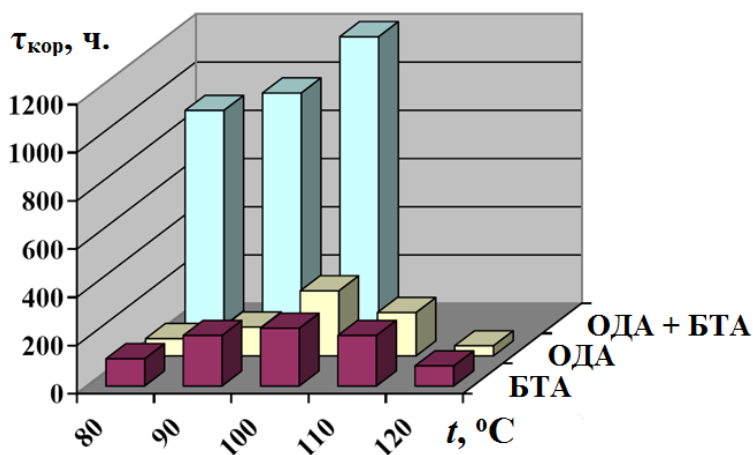


Рисунок 1. Влияние t камеры, в которой медные образцы обрабатываются 1 ч парами КИН, на $\tau_{\text{кор}}$ во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги.

Интересны результаты эллипсометрических измерений толщин пленок на Cu до и после камерной ее термообработки. Так, d оксида, образованного воздухом на Cu, составляла 1 нм, а после 1 ч обработки образца при 100°C в отсутствие КИН она повышалась до 4,5–5,0 нм. Толщина адсорбционных пленок сформированных на оксиде в присутствии паров КИН зависит от t и составила 1,0–2,5 нм в случае БТА, 3,0–4,5 для ОДА и 2,5–5,5 нм для смеси ОДА с БТА. Все исследованные КИН замедляли рост оксида во время термообработки, его d не превышала 1,5–2 нм. В отличие от стали и Zn поверхность Cu после 1 ч камерной обработки становилась гидрофобной не только от контакта с парами ОДА и смеси его с БТА, но и самого БТА, хотя компоненты смеси добивались меньшего $\Theta_c \approx 100^{\circ}$, чем сама смесь $\Theta_c \approx 115^{\circ}$.

Попытка найти КИН класса триазолов, более эффективный, чем сам БТА была предпринята в [29]. С этой целью комплексом физико-химических и коррозионных методов были изучены свойства тонких пленок, сформированных на Cu при $t=100^{\circ}\text{C}$ камерным методом из паров БТА, 1H-1,2,4-триазола и их замещенных. Показано, что после 1 ч камерной обработки Cu парами этих КИН на ней образуются наноразмерные

гидрофобные пленки, которые подавляют рост оксидов. Однако они, в первую очередь БТА и его замещенные, стабилизируют пассивное состояние Cu , т.е. повышают ЗПД. Поскольку установлено, что за 1,0 ч обработки Cu в камере с парами КИН при 100°C на ней не успевают сформироваться равновесные адсорбционные пленки, проводили более длительную камерную обработку парами замещенных БТА. Среди них заслуживает внимания 5-хлор-БТА (Cl-БТА), который еще менее летуч, чем сам БТА, но превосходит его в эффективности при защите её в водных средах, например в растворе, имитирующем кислый дождь [30].

Авторами [31] были проведены сравнительные испытания БТА, Cl-БТА и толилтриазола. Наиболее эффективным КИН из них при испытаниях, проводимых в камере соляного тумана, проявил себя Cl-БТА, о чем свидетельствует более длительное сохранение им пассивности Cu ($\tau_{\text{кор}}=49$ ч), чем после аналогичной обработки БТА или толилтриазолом.

В [31] была изучена структура и свойства поверхностного слоя, сформированного на Cu парами Cl-БТА. Присутствие в камере паров Cl-БТА вызывает образование на поверхности меди комплекса КИН с Cu (I), защитные свойства которого значительно превосходят свойства оксида. Он замедляет образование Cu_2O , а его d немного увеличивается до t в камере 100°C (даже при 60°C поверхность Cu покрывается монослоем комплекса с Cl-БТА). Показано, что его защитное действие значительно выше, чем оксида меди, что обусловлено наличием пленки комплекса Cl-БТА толщиной до 4 нм. К тому же она, по-видимому, имеют низкую дефектность в диапазоне t камерной обработки от 40 до 100°C . Это значительно увеличивает стойкость Cu к общей коррозии и локальной депассивации, что отчетливо показывают анодные поляризационные кривые. Дальнейшее увеличение t обработки камеры (до 110°C) приводит к росту неоднородности поверхностных слоев и снижению их защитных свойств.

Высокое ЗПД тонкого покрытия, сформированного за 1 ч при 100°C в парах Cl-БТА, оценивали в естественных условиях в городской промышленной атмосфере. Образцы Cu помещали на стеллаже внутри кабины со стенками из жалюзи, которая располагалась на Московской коррозионной станции. Первые признаки коррозии на образцах Cu , не подвергавшихся камерной обработке парами Cl-БТА появились спустя 3 недели с начала эксперимента. Спустя 14 месяцев (на момент отправки статьи в печать) авторы не наблюдали никаких признаков коррозии на образцах Cu , обработанных 1 ч в камере парами Cl-БТА при $t=100^\circ\text{C}$. Таким образом, такой метод может быть рекомендован для временной защиты медных изделий сроком, как минимум, до 1 года.

Используя набор физико-химических методов, а также электрохимических и коррозионных измерений изучалась возможность применения камерной обработки сплавов Al парами малолетучего ингибитора для их временной защиты от атмосферной коррозии. Так, авторы [32] сформировали за 1,0 ч тонкие адсорбционные

покрытия на сплаве алюминия АМг6 камерным методом в парах некоторых аминов, гетероциклических соединений, карбоновых кислот и их солей. Они также оценили защитное действие 20 соединений и 4 солей карбоновых кислот при обработке образцов из сплава АМг6, варьируя t в камере от 80° до 160°С. Коррозионные испытания проводили при 100%-ной влажности воздуха и ежесуточной конденсации влаги на образцах. Подавляющее большинство потенциальных КИН было отбраковано по результатам 100°-ной обработки из-за низкой эффективности защиты ими сплава. Наиболее перспективными КИН оказались 3 карбоновые кислоты: олеиновая, неodeкановая и карбоновая кислота А, соль которой с триэтаноламином также заслуживает внимания (Таблица 2). Хотя оптимальной t камерной обработки, по-видимому, является 140°С, при которой присутствие паров ККА в 5 раз увеличивает устойчивость пассивного состояния, в коррозионных испытаниях, можно ограничиться и 120°С.

Таблица 2. Влияние t на образование адсорбционных пленок на результаты коррозионных испытаний в камере тепла и влаги при ежесуточной конденсации влаги.

Камерный ингибитор (КИН)	$\tau_{\text{кор}}$ (сут) при t камерной обработки:			
	80°С	100°С	120°С	140°С
Без КИН	5	5	6	10
Карбоновая кислота А (ККА)	9	11	30	50
Олеиновая кислота (ОЛК)	9	9	18	24
Неодекановая кислота (НДК)	10	18	18	33
Соль ККА и триэтаноламина	9	12	27	22

Одночасовая обработка сплава парами указанных кислот при этих t образует на сплаве АМг6 тонкие адсорбционные покрытия, которые обладают длительным ЗПД, но не гидрофобизируют поверхность. Однако не вызывает сомнения, что в дальнейших исследованиях на их основе будут созданы более эффективные КИН.

Недавно китайские исследователи [33] изучили возможность защиты от коррозии алюминиевого сплава АА 6061 пленками, сформированными из парогазовой фазы известным КИН, содержащим ОДА и ВТА. Они рассматривают способность этого КИН формировать на поверхности сплава самособирающиеся слои (self-assembled monolayers, SAM), обеспечивающие лучшую антикоррозионную защиту по сравнению с компонентами, взятыми отдельно. В проводимых ими опытах образцы сплава помещали в верхней части 0,5 л стеклянного сосуда, на дне которого распылялся 0,5 г ОДА, либо ВТА или их смесь. Прямой контакт образцов с ингибиторами не допускался. Опыты проводили при 25° и 50°С, продолжительность выдержки образцов в парах КИН составляла 48 ч. Поскольку авторы придавали

важное значение последовательности сборки ОДА и БТА в формировании различных сложных SAM, проводились несколько комбинаций таких опытов.

Оказалось, что коррозионная стойкость и гидрофобный эффект сложных пленок, сформированных при последовательной сборке, выше, чем при одновременной сборке. Авторы пришли к выводу, что SAM ОДА–БТА придает сплаву не только наилучшую коррозионную стойкость, но и больший гидрофобный эффект. Причина этого заключается в том, что ОДА, адсорбирующийся на сплаве имеет длинные углеводородные цепи, которые ориентируются перпендикулярно к поверхности. На следующей стадии молекулы адсорбирующегося БТА располагаются между длинными алкилами ОДА, что может улучшить барьерные свойства покрытия.

Самоорганизация КИН играет важную роль и при защите других металлов, в частности сплавов Mg. Так, авторы [34], изучая свойства наноразмерных покрытий, сформированных Cl–БТА из парогазовой фазы на сплаве МА8 (состав в масс. %: 96,84–98,55 Mg; 1,3–2,2 Mn; <0,3 Zn; <0, Al; <0,1 Si) с ростом времени выдержки образцов на воздухе повышается их защитное действие, т.е. проявляется способность к самоорганизации.

Перед камерной обработкой образцы (или электроды) тщательно шлифовали, обезжиривали и высушивали, затем их помещали в герметичные стеклянные сосуды емкостью 0,5 литра с навеской Cl–БТА 0,5 г. Сосуды помещали в нагретый до необходимой $t=20^{\circ}\text{--}180^{\circ}\text{C}$ сушильный шкаф на разный период времени (от 5,0 до 360 мин). После извлечения сосуда из шкафа образцы, выдерживали при комнатной температуре 24 ч, но в отдельных опытах и более.

ЗПД покрытия Cl–БТА оценивали по $\tau_{\text{кор}}$ на образцах МА8 во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией на них влаги. Оказалось, что за 1 ч даже при $t=100^{\circ}\text{C}$ влияние паров КИН отсутствует, но при повышении t до 110° , 120° , 140° и 150°C величина $\tau_{\text{кор}}$ увеличивается соответственно в 4,0; 6,0; 8,0 и 18 раз. При уменьшении времени камерной обработки с 1,0 ч до 30 мин при 150°C величина $\tau_{\text{кор}}$ уменьшается в 1,5 раза. Выбор оптимальных условий камерной обработки МА8 (150°C , 1 ч) подтверждается измерениями Θ_c , который указывает на появление гидрофобности поверхности при t камерной обработки 100°C и медленное возрастание её с $\Theta_c=90^{\circ}$ до 102° при 150°C . Упомянутая выше способность Cl–БТА к самоорганизации позволяет при 96 ч выдержке уже обработанных при оптимальных условиях образцов увеличить дополнительно $\tau_{\text{кор}}$ в 2 раза, т.е. первые очаги коррозии в жестких условиях конденсации влаги на них появляются через 18 ч.

Результаты РФЭС исследований привели авторов к выводу, что ЗПД камерной обработки парами Cl–БТА на сплаве МА8 является следствием формирования на оксидно-гидроксидного слоя наноразмерных хемосорбционных пленок КИН.

Отметим, что, хотя метод камерной обработки металлов относительно нов, на его основе разработано несколько запатентованных технологических решений по защите металлов атмосферной коррозии [35–37].

В связи с поиском эффективных КИН следует обратить внимание на исследования Ишизаки с соавт. [38], изучавших адсорбцию высших карбоновых кислот: стеариновую, СК и изостеариновую (ИСК), а также п-октилфосфоновую $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{--PO}(\text{OH})_2$ (ОФК) и фосфоновых кислот: 2-(перфторгексил)этил фосфоновую $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ (ПФЭФК) из паровой фазы при повышенной температуре (423 К) на магниевом сплаве AZ31. Продолжительность выдержки образцов сплава в парах изученных соединений составляла 3–72 ч.

Коррозионную стойкость необработанного и модифицированного SAM сплава оценивали по результатам спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в 5%-ном растворе NaCl. Диаграммы Найквиста были аналогичны, но с разными диаметрами полукругов, что свидетельствует о различиях в скоростях коррозии сплава. Судя по емкостным петлям защитные свойства сплавов, модифицированных SAM фосфоновой кислоты, выше, чем у сплавов, модифицированных СК или ИСК.

Измерения величин Θ_c показали, что гистерезис угла смачивания водой поверхности сплава, модифицированного карбоксилатным SAM намного больше, чем в случае фосфонатных SAM. Хотя СК и ИСК имеют одинаковые карбоксильные группы, которые прочно адсорбируются на поверхности сплава, плотность их упаковки в адсорбционном слое существенно отличаются. Исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что плотность упаковки молекул ОФК выше, чем для ПФЭФК. Пики РФЭ–спектра O1s более вероятно указывают на сочетание моно-, би- или тридентатного связывания SAM фосфоновой кислоты с оксидной или гидроксидной поверхностью сплава. Химическая стабильность модифицированного SAM магниевом сплава была исследована с помощью измерений контактного угла. Химическая стойкость модифицированных SAM фосфоновых кислот магниевых сплавов была намного выше, чем для исследованных карбоновых кислот. Молекулярная плотность ОФК и ПФЭФК на магниевом сплаве выше, чем в случае СК или ИСК. Авторы предположили, что использование организованных монослоев для получения неорганического монослоя с группой фосфоновой кислоты был бы эффективной стратегией для улучшения антикоррозионных свойств различных технических материалов.

Рассматривая получение и свойства тонких защитных покрытий, сформированных на разных металлах из парогазовой фазы, нельзя не отметить один из весьма перспективных современных методов, решающих вопрос о повышении эффективности пассивации металлов. Он заключается в супергидрофобизации (СГФ) поверхности металла, поскольку его часто и успешно применяют при формировании тонких покрытий из органических или водно-органических растворов. Недавно этот метод был применен в работе [39], в которой для создания поверхностного слоя с иерархической шероховатостью была использована наносекундная лазерная обработка сплава МА8.

Лазерную обработку проводили в лабораторных условиях при влажности воздуха 40–50% и t 20–25°C. После лазерной обработки образцы сплава тщательно промывали деионизированной водой для удаления с их поверхности разных частиц, затем в течение 40 мин использовали УФ–очиститель “Bioforce” для улучшения адсорбции гидрофобного агента (ГФА). В качестве его применяли фтортриметоксисилан $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. СГФ поверхности образцов сплава проводили в парах ГФА в герметичной ячейке при $t_{\text{ко}} = 105^\circ\text{C}$.

После проведения лазерной обработки сплава, адсорбция молекул ГФА на поверхности с лазерной текстурой устанавливалось СГФ состояние с высокими Θ_c (170,7–171,5) и наименьшим углом скатывания капли $2,5^\circ$. Скорость коррозии сплава при погружении в раствор 0,5 М NaCl сильно зависит от режима лазерной обработки. Кроме того, авторы, используя разные параметры лазера, обеспечивающие наилучшие гидрофобные и антикоррозионные свойства, впервые проанализировали влияние нагрева образца при длительной лазерной обработке на электрохимические свойства, морфологию, смачиваемость и комплексный элементный состав поверхностного слоя для металлических полос. Они также заключили, что капиллярное отталкивание агрессивной среды от гидрофобных стенок пор и трещин сводит к минимуму контакт твердого вещества с жидкостью, отрицательно заряженные гидрофобные поверхности отталкивают анионы Cl^- , молекулы ГФА блокируют активные центры поверхности, что препятствует адсорбции хлоридов.

3. Заключение

Предложен новый метод временной защиты от коррозии металлов, преимущественно применяемый для её предотвращения при хранении и транспортировке металлических полуфабрикатов или изделий. Он основан на использовании малолетучих ингибиторов в обработке металлов при повышенной температуре, что повышает их летучесть и ускоряет хемосорбцию на металлах из паровой фазы. Это открывает возможность использовать в качестве парофазных ингибиторов для обработки поверхностей металлов в камере, соединения даже с относительно низкой в обычных условиях летучестью. Рассмотрены примеры эффективной защиты низкоуглеродистой стали, Cu, сплавов Al (AA 6061) и даже Mg (AZ31, MA8) этим способом.

Заслуживает внимания, что SAM, полученные из фосфоновых кислот (октилфосфоновая и 2-(перфторгексил)этилфосфоновая), обладают лучшей защитной способностью на Mg сплаве по сравнению с SAM, производных алкилкарбоновых кислот (стеариновая, СК и изостеариновая, ИСК). Молекулярная плотность тонкого покрытия фосфоновых кислот на сплаве Mg выше, чем у СК и ИСК. Организованные фосфоновыми кислотами монослои могут быть эффективными для улучшения антикоррозионных характеристик различных технических материалов. Кроме того, перспективна реализация супергидрофобизации поверхности сплава Mg путем ее

обработки в горячих парах фторотриметоксисилана после предварительного получения лазерной полимодальной текстуры на сплаве.

4. Список литературы

1. Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев, Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.1. Летучие ингибиторы коррозии, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, no 1, 1–15.
2. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*, М.: Наука, 1985, 277 с.
3. P.D. Donovan, *Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986, 228 p.
4. *Химическая энциклопедия*, М.: Научное изд-во: «Большая химическая энциклопедия» 1998, 5, 564 с.
5. Б. Трепнел, *Хемосорбция*, М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958, 326 с.
6. A. Kokalj, Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?, *Corros. Sci.*, 2022, **196**, 109939. doi: [10.1016/j.corsci.2021.109939](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109939)
7. M.M. Antonijevic and M.B. Petrovic, Copper corrosion inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, no 1, 1–28. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
8. W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson and B. Kinsella, Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, no 5, 1751. doi: [10.1149/1.1391837](https://doi.org/10.1149/1.1391837)
9. S.H. Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei and M.R. Shishesaz, Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes –A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, **1**, no 4, 652–657. doi: [10.1016/j.jece.2013.09.019](https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019)
10. P. Wang, J. Cai, X. Cheng, L. Ma, Y. Yang, X. Xia and X. Li, Fabrication of chemisorbed film on ultrafine-grained steels for corrosion inhibition in saline solution, *Thin Solid Films*, 2023, 766, 139657. doi: [10.1016/j.tsf.2022.139657](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139657)
11. W. Machu, Über die bedeutung von filmwiderständen, polarisationen und kapazitäten für den reactions mechanismus voninhibitoren, *Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion*, Ferrara, 1961, 183–203.
12. C. Fiaud, Theory and practice of vapour phase inhibitors, In: *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*, The Institute of Materials: London, 1994, 1–11.
13. A. Subramanian, M. Natesan, V.S.Muralidharan, K. Balakrishnan and N Vasudevan, An Overview: Vapor Phase Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 2000, 144–155.
14. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile corrosion inhibitors: a review, *AntiCorros. Meth. Mater.* 2005, **52**, 71–77. doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
15. A.I. Altsybeeva, V.V. Burlov, N.S. Fedorova, T.M. Kuzinova and G.F. Palatik, Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. I. Physical and chemical aspects of selection of starting reagents and synthetic routes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, **1**, no. 1, 51–64. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-1-051-064](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-051-064)

-
16. A.I. Altsybeeva, V.V. Burlov, N.S. Fedorova, T.M. Kuzinova and G. F. Palatik. Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. II, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, **1**, no. 2, 99–106. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-2-099-106](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-2-099-106)
 17. 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**, no. 2, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
 18. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Beltran, Technological applications of volatile corrosion inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, **36**, no. 3 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
 19. 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)
 20. 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.
 21. Н.П. Андреева, А.М. Дорфман, Ю.И. Кузнецов и А.М. Ляхович, Об адсорбции летучего ингибитора коррозии N,N-диэтиламинопропионитрила на железе, *Защита металлов*, 1996, **32**, no. 4, 403–406.
 22. I.L. Rozenfeld, V.P. Persiantseva, M.N. Polteva, P.B. and Terentyev, Investigation of the mechanism of protection of metals from corrosion by the means of volatile inhibitors, *In Proceed. of I Eur. Sympos. on Corros. and Scale Inhib.*; Univ. Ferrara: Italy, 1961, 329.
 23. П.А. Акользин. *Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования*. М.: Энергоиздат, 1982, 304 с.
 24. А.П. Акользин. *Противокоррозионная защита стали пленкообразователями*. 1989. М.: Металлургия, 1989, 192 с.
 25. Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова и А. В. Агафонкин. О защите металлов от коррозии при конденсации на них влаги летучими ингибиторами. *Коррозия: материалы, защита*, 2009, no 10, 25–29.
 26. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Защита стали обработкой парами октадециламина, 1,2,3-бензотриазола и их смеси при повышенной температуре, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, no 12, 20–26.
 27. 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, no 3, 340–351. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-5)
 28. 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 vapors of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole, and their mixtures, *Mater. Corros.*, 2019, **70**, no 1, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366)

-
29. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Chamber protection of copper from atmospheric corrosion by compounds of the triazole class, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, 56, 1276–1284. doi:[10.1134/S2070205120070072](https://doi.org/10.1134/S2070205120070072)
30. A.T. Simonović, Ž.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, no 22, 12832–12841. doi: [10.1021/acsomega.0c00553](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00553)
31. 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, *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)
32. O.A. Goncharova, D.S. Kuznetsov, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Chamber inhibitors of corrosion of AMg6 aluminum alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, 56, 1293–1299. doi: [10.1134/S2070205120070072](https://doi.org/10.1134/S2070205120070072)
33. H.L. Zhang, D.Q. Zhang, L.X. Gao, Y.Y. Liu, H.B. Yan, S.L. Wei, 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)
34. O.A. Goncharova, N.N. Andreev, L.P. Kazansky, I.A. Arkhipushkin, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, 5-chloro-1,2,3-benzotriazole as a chamber corrosion inhibitor for the MA8 magnesium alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, 57, 1319–1327 doi: [10.1134/S2070205121070108](https://doi.org/10.1134/S2070205121070108)
35. Патент [2736196](https://patent.ru/patent/2736196), RU, IPC C23F15/00; C23F17/00, *Камерный ингибитор коррозии*, Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU), Опубликовано: 12.11.2020, Бюл. 32.
36. Патент [2741028](https://patent.ru/patent/2741028), RU, IPC C23F15/00; C23F17/00, *Способ обработки поверхностей металлов с многомодальной шероховатостью для придания им супергидрофобности и антикоррозионных свойств*, Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU), Опубликовано: 22.01.2021, Бюл. 3.
37. Патент [2759721](https://patent.ru/patent/2759721), RU, IPC C23F11/02, *Камерный ингибитор коррозии черных и цветных металлов*, Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU), Опубликовано: 17.11.2021, Бюл. 2.
38. T. Ishizaki, M. Okido, Y. Masuda, N. Saito and M. Sakamoto, Corrosion resistant performances of alkanolic and phosphonic acids derived self-assembled monolayers on magnesium alloy AZ31 by vapor–phase method, *Langmuir*, 2011, 27, 6009–6017. doi: [10.1021/la200122x](https://doi.org/10.1021/la200122x)

-
39. K.A. Emelyanenko, A.G. Domantovsky, E.V. Chulkova, A.M. Emelyanenko and L.B. Boinovich, Thermally induced gradient of properties on a superhydrophobic magnesium alloy surface, *Metals*, 2021, **11**(1), no 41, 41–55. doi: [10.3390/met11010041](https://doi.org/10.3390/met11010041)

Protection of metals from corrosion in the vapor phase. Overview. Part 2. Chamber 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

This publication continues the review of the literature on the vapor-phase protection of metals by inhibitors. The main attention is paid to inhibitors that are capable of irreversible adsorption on the surface and, owing to this, possess an anticorrosive aftereffect. The specific features of the so-called chamber protection of metals are analyzed, namely, protection is performed by short-term treatment of items in a closed space (chamber) at elevated temperature in vapors of inhibitors that are low-volatile under normal conditions. It is shown that chamber treatment is a promising method for temporary protection of metals that has significant advantages over traditional vapor-phase protection with volatile inhibitors. It is found that an elevated temperature in the chamber not only provides sufficient volatility of inhibitors for vapor phase protection but also favors their chemisorption.

Keywords: *atmospheric corrosion, corrosion protection, chamber corrosion inhibitors, chemisorption.*

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА ТРИАЗОЛАМИ: ОБЗОР

**И. Мерими,¹ А. Битари,² И. Каддоури,³ Н. Резки,⁴ М. Мохамед,¹
Р. Тоузани¹ и Б. Хаммоути^{1,5*}**

¹LCAE, Fac Sci, University Mohammed Premier, B.P. 724, 60000 Oujda, Morocc

²Laboratory of Bioresources, Biotechnologies, Ethnopharmacology and Health,
Department of Biology, Faculty of Sciences, University Mohammed Premier, Oujda,
Morocco

³Laboratory of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki,
P.O. Box 55, FI-00014 Helsinki, Finland

⁴Chemistry Department, Taibah University Al Madinah Munawarah P.O.Box 30002, Saudi
Arabia

⁵Centre de Recherche (CREHEIO), Ecoles des Hautes Etudes d'Ingénierie, EHEI, 60000
Oujda, Morocco

*E-mail: b1.hammouti@ump.ac.ma

Аннотация

Коррозия металлов и перспективы ингибирования этого процесса вызывают большой интерес со стороны общества и научных исследователей. Ежегодный глобальный ущерб от коррозии составляет 2,5 триллиона долларов США, что эквивалентно примерно 3,4% мирового валового внутреннего продукта. Внедрение передовых методов предотвращения коррозии может привести к глобальной экономии от 15 до 35% этих затрат. Многочисленные исследования, посвященные соединениям на основе триазолов, были проведены и показали, что они являются эффективными ингибиторами коррозии (ИК) различных металлов в агрессивных средах. Их уникальная электронная структура, обладающая сопряженными π -связями и не поделенными парами электронов на атомах азота, облегчает адсорбцию на металлических поверхностях. Таким образом, происходят физические и химические взаимодействия между активными центрами триазолов и d -орбиталями металлических материалов с образованием пленки на их поверхности. Природа ингибиторной активности раскрывается посредством поляризационных исследований (ИК катодного, анодного или смешанного типа). Набор различных заместителей в триазольном кольце обеспечивает широкий диапазон ингибирующих эффектов. Влияние температуры и концентрации ИК также необходимо учитывать при оценке параметров активации коррозии и адсорбции, что дополнительно подтверждается квантово-химическими расчетами, такими как DFT и моделированием молекулярной динамики (МД). В настоящем обзоре рассмотрены несколько примеров использования различных соединений, на основе замещенных триазолов в качестве эффективных ИК различных металлов в разных агрессивных средах.

Ключевые слова: коррозия, ингибирование, металлы, триазолы, моделирование.

1. Введение

Несмотря на наличие большого количества ингибиторов коррозии (ИК), существует острая потребность в эффективных ИК для защиты металлов от коррозии в разных агрессивных средах [1–3]. ИК – это соединение, которое при низких концентрациях ($C_{ин}$) добавляется в коррозионный раствор для того, чтобы снизить и/или минимизировать скорость коррозии металла [4, 5]. Этот эффект связывают с адсорбцией частиц ИК на поверхности металла, приводящей к образованию защитного слоя [6]. В различных агрессивных средах широко изучено влияние различных органических и неорганических веществ на сохранность металла [7, 8]. Наиболее эффективными ИК коррозии являются органические соединения, содержащие гетероатомы (такие как N, S, P, O), называемые гетероциклическими соединениями, особенно те, которые содержат гидроксигруппы, $COOH$ – и NH_2 –группы. Сообщается, что они являются отличными ИК в кислых и/или щелочных средах. Среди них триазолы представляют собой ароматические азотсодержащие пятичленные гетероциклические соединения, также известные как пирродиазолы и имеющие молекулярную формулу $C_2H_3N_3$. Они имеют два изомера (Рисунок 1). Первый незамещенный триазол был впервые синтезирован Фишером в 1878 г. [9].



Рисунок 1. Позиционные изомеры триазола.

Прогресс в химии за последнее столетие оказал большое влияние на разработку, синтез и исследование новых ИК, что вызвало большие изменения в промышленности, которые влияют на все аспекты защиты металлов в различных средах. В настоящее время замещенные триазолы разработаны и синтезированы для получения четко определенных структур, включающих ненасыщенность, последовательность атомов азота в молекуле и функциональные группы. Тем не менее, определение эффективности защиты металлов ИК остается сложной задачей. Таким образом, замещенные триазольные ядра привлекли большой интерес в качестве перестраиваемых гибких лигандов из-за их универсального координационного поведения по отношению к широкому спектру металлов.

Например, триазолы продемонстрировали фармакологическое действие [10–21], а отличительные свойства триазольного ядра привлекли особое внимание

исследователей при разработке новых триазольных соединений на основе каркаса с многообещающей биологической активностью [22], которые также продемонстрировали противогрибковую и противомикробную активность [23]. Они стали предметом значительных изобретений в связи с их использованием, например, наиболее исследованные наноматериалы SCO (спин-кроссовер) [24]. Они полезны в широком спектре промышленных применений. Многочисленные публикации, в основном патенты, показали их применение в сельском хозяйстве, медицине, красителях, фотографии и полимерах [25].

Из-за очевидной ароматичности, генерируемой π -электронами, эти производные азола часто использовались в качестве потенциальных органических ИК. Как следствие, мы представляем здесь всесторонний обзор, посвященный использованию органических соединений на основе триазольных фрагментов в качестве эффективных органических ИК в ряде сред, особенно HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ и NaCl.

2. Ингибирование коррозии производными триазола в среде HCl

Новые основания Шиффа на основе 1,2,4-триазольного ядра (1–4) были успешно синтезированы из 1-амино-1,2,4-триазол-3-тиона в качестве исходного материала (Рисунок 2). Эти триазолы были исследованы на предмет ингибирования кислотной коррозии мягкой стали с использованием экспериментальных и расчетных подходов. Полученные результаты показали, что целевой 1,2,3-триазол, несущий азометиновые связи, демонстрирует превосходное ингибирование, на которое влияет концентрация, а также природа заместителя в порядке: 1 (92,27%) > 2 (83,66%) > 3 (83,66%) > 4 (83,66%) [26, 27]. Моделирование DFT и MD коррелировало и соответствовало экспериментальным результатам [28]. Электрохимические исследования показали, что эти материалы действуют как ИК смешанного типа, а их адсорбция соответствует изотерме Ленгмюра. Результаты экспериментов согласуются с данными DFT и MD моделирования.

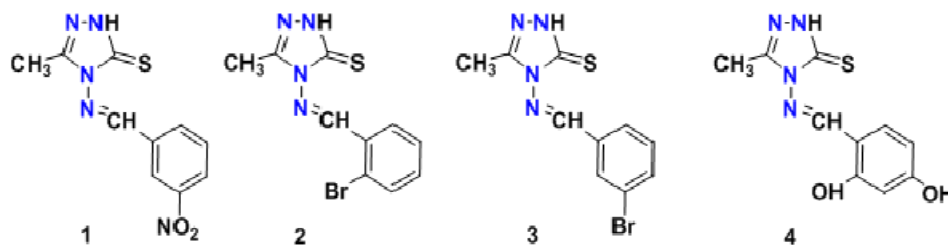


Рисунок 2. Структура некоторых триазолов, имеющих азометиновые связи Шиффа (1–4) [26–28].

Ингибирование коррозии 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазола (2-ТАТ) (5) (Рисунок 3) было изучено в [29]. Исследование проведено на углеродистой стали в растворе 1 моль/л HCl гравиметрическим и электрохимическим методами с целью изучения эффективности ИК и его адсорбции на металле. Результаты экспериментов

показали, что ингибирование увеличивается с ростом $C_{ин}$ для 2-ТАТ, достигая максимального ингибирования 91,3% при 20 мг/л, что соответствует изотерме Ленгмюра и представляет собой многообещающий антикоррозионный материал.

Кроме того, с использованием синтезированных 1-амино-1,2,3-триазола (6) (АТ) и 1,4-диамино-1,2,3-триазола (7) (ДАТ) исследовали синтез и ингибирование коррозии меди в среде 0,5 М НСl (Рисунок 4). Измерения потенциодинамической поляризации и потери массы были проведены для определения влияния $C_{ин}$ и показали хорошую его эффективность. Они действуют как ИК смешанного типа, подчиняющиеся изотерме адсорбции Ленгмюра, что поддерживается теоретическим моделированием [30].

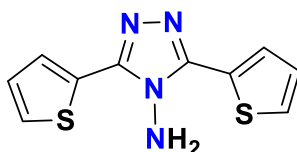


Рисунок 3. Строение 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазола (5) [29]

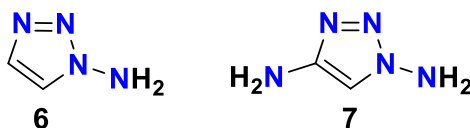


Рисунок 4. Строение 1,2,4-амино-1,2,3-триазола (6) (АТА) и 3,5-диамино-1,2,3-триазола (7) (ДАТА) [30].

Целенаправленная серия 5-замещенных-2-меркапто-1,2,4-триазолов (8–11) (Рисунок 5) была синтезирована как новый набор триазолов, включающий различные заместители и гетероатомы. Оценены их влияние на их коррозию и наводороживание мягкой стали в 1,0 М НСl на основе потери веса и электрохимических измерений. Эффективность ИК изменялась в ряду $8 > 9 > 10 > 11$. Поляризационные кривые показали, что все исследованные 1,2,4-триазолы 8–11 подавляют как анодные, так и катодные реакции на стали, что подтверждает их действие как ИК смешанного типа и согласовывалось с изотермой адсорбции Ленгмюра [31].

Анодные и катодные реакции, обуславливающие коррозию стали:

Катодная реакция: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$

Анодная реакция: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$

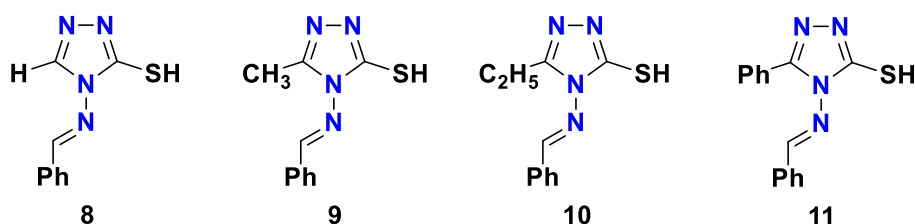


Рисунок 5. Структуры 5-замещенных-2-меркапто-1,2,4-триазолов (8–11) [31].

Три производных меркапто-1,2,4-триазола, содержащие различные азометиновые связи (12, 13), представленные на Рисунке 6, были синтезированы и описаны как многообещающие ИК с эффективностью более 98%. Оценка ингибирования коррозии проводилась для мягкой стали в условиях кипения в 15%-ной HCl с использованием методов потери массы стали и её потенциодинамической поляризации. Результаты подтвердили, что все изученные триазолы (12, 13) действуют как ИК смешанного типа, блокируя активные центры на поверхности металла, а их адсорбция соответствует уравнению изотермы Темкина [32].

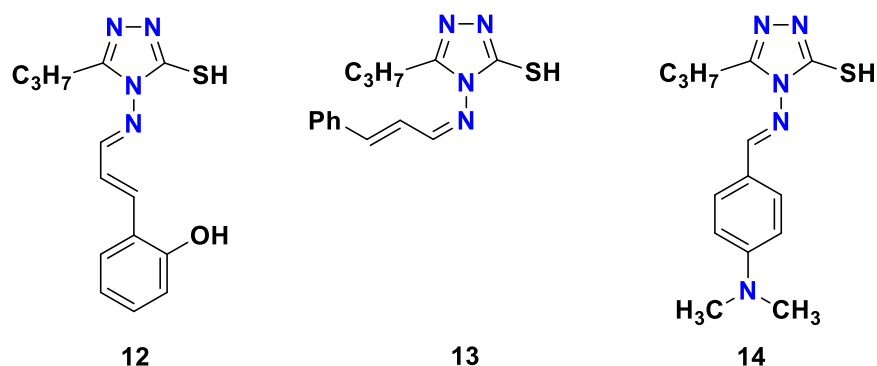


Рисунок 6. Структуры меркапто-1,2,4-триазол-связывающей азометиновой связи (12–14) [32].

При оценке ингибирования коррозии ими мягкой стали в растворе 1 моль/л HCl. 1,2,4-триазолы (15, 16) оказались мощными ИК с эффективностью защиты от 91,7% до 94% при 298 К и $C_{\text{ин}}=10^{-3}$ М. Исследование показало, что ингибирование ими коррозии увеличивается с ростом $C_{\text{ин}}$. Показано также, что их модель адсорбции соответствовала изотерме Ленгмюра, а величины свободной энергии адсорбции ($-\Delta G^0$) указывает на хемосорбционный характер адсорбции тестируемых ИК [33].

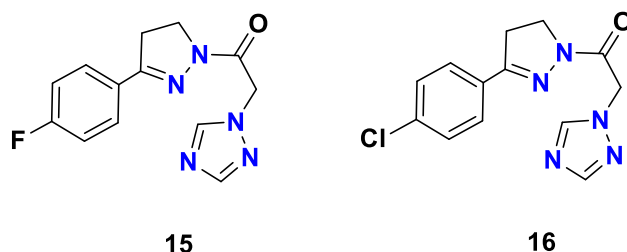


Рисунок 7. Структура замещенных молекулярных конъюгатов пиразол-1,2,4-триазола (15 и 16) [33].

Влияние синтезированных (1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метанола (БТМ) 17 и (1-(пиридин-4-илметил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метанол (ПТМ) 18, представленный на Рисунке 8, на предмет коррозии стали С38 в растворе HCl был исследован при температуре около 298 К методом потери веса. Два производных триазола 17 и 18 продемонстрировали величины эффективности ингибирования $>95\%$ при $C_{ин}=0,8$ мМ и соответствовали изотерме адсорбции Ленгмюра. В результате исследование спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) показало, что ПТМ 18 проявляет большую эффективность ингибирования коррозии, чем БТМ 17 при той же $C_{ин}$, что согласуется с результатами измерений потери массы. Чтобы понять разницу в эффективности ингибирования, обеспечиваемую двумя исследованными триазолами БТМ 17 и РТМ 18, и уточнить их взаимодействие с поверхностью железа, для теоретического исследования была использована теория функционала плотности (DFT). Исследование проведено с использованием модуля Dmol3 программного обеспечения Materials Studio 6.0. Дипольный момент ЕНОМО, ELUMO, ΔЕНОМО и μ параметры были рассчитаны и обсуждены для подтверждения результатов гравиметрических и электрохимических измерений [34].

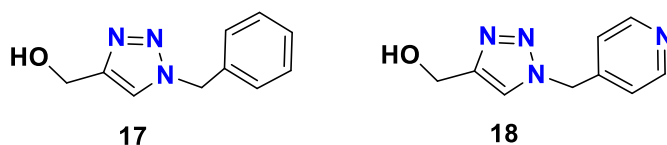


Рисунок 8. Строение соединений (17 и 18) [34].

Кроме того, антикоррозионная активность 1,4-дизамещенных-1,2,3-триазолов 19 и 20 для углеродистой стали изучена методами по потере массы и электрохимическими испытаниями в кислой среде и показала значительную ингибирующую эффективность ($>90\%$) даже при высоких температурах (298–343 К) [35]. Эффективность ингибирования возрастала с увеличением $C_{ин}$ триазолов в этой среде. Отмечено, что триазол 20 проявляет более высокую эффективность ингибирования, чем триазол 19. Таким образом, изотерма Ленгмюра подтвердила гипотезу, подтверждающую химическое взаимодействие, происходящее при адсорбции ингибиторов на поверхности углеродистой стали. Однако увеличение

энергии активации в присутствии ингибиторов позволяет предположить наличие процесса физической адсорбции при взаимодействии ИК с поверхностью углеродистой стали.

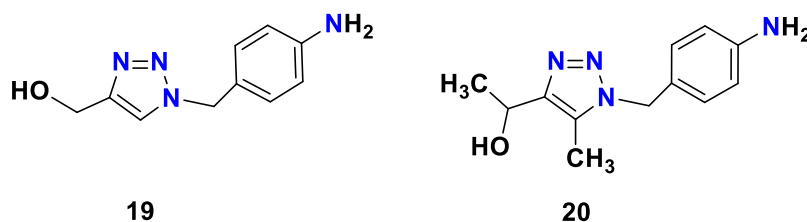


Рисунок 9. Строение 1,4-дизамещенных-1,2,3-триазолов (19 и 20) [35].

3. Ингибирование коррозии производными триазола в H_2SO_4

Медный электрод был изготовлен из прутка чистой меди с 99,9% Cu. Используя эпоксидную смолу, чтобы оставить открытую площадь $0,21 \text{ см}^2$, образцы стержней были заключены в тефлоновые держатели. Перед каждым экспериментом электрод сначала механически полировали наждачной бумагой разных марок (зернистостью до 1200), а затем подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне в течение 2 мин с последующим ополаскиванием в бидистиллированной воде. Использовали H_2SO_4 и HCl «х.ч.», а для зловонных растворов – бидистиллированную воду. Как сообщалось ранее, 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазол 5 [29] был синтезирован и исследован для электрохимических измерений с использованием классической трехэлектродной ячейки [36]. С помощью насыщенного каломельного электрода (SCE) измеряли величины потенциала меди, которые показали, что 2-TAT 5 является эффективным ИК меди в 1 М HCl и 0,5 М H_2SO_4 [36]. Кроме того, результаты поляризации меди показали, что 2-TAT 5 является ИК катодного в 1 М HCl и в 0,5 М H_2SO_4 смешанного типа, причем эффективность ингибирования возрастает с увеличением $C_{\text{ин}}$ 5 (Рисунок 3). Сообщалось, что добавка такого реагента, как 5 увеличивает энергию активации коррозии в 1 М HCl , оказывая при этом минимальное влияние на энергию активации в 0,5 М H_2SO_4 .

Новая серия замещенных N-фенилмеркапто-1,2,4-триазолов 21–24 (Рисунок 10) [37] была разработана и внедрена на практике благодаря их эффективности ингибирования коррозии (Z , %). Все испытанные триазолы 21–24 оказались мощными ИК коррозии в растворах до 3 N как HCl , так и H_2SO_4 . Величина Z , % для ИК была пропорциональна его $C_{\text{ин}}$, и большую роль в ней играла адсорбция на поверхности металла. Эти ИК пленкообразующего (т.е. адсорбционного) типа [37], для которых изотерма адсорбции описывается уравнением Темкина. В растворе 1 N H_2SO_4 для 22, 23 и 24 производных существенно не менялись с повышением температуры, тогда как для 21 производного она возрастала. Наоборот, всех производных 21–24 увеличивалась с повышением температуры при использовании в качестве среды 1 N раствора HCl . Для всех исследованных ИК 21–24 в 1 N растворе H_2SO_4 произошел

небольшой сдвиг величины Z , %. Увеличение продолжительности погружения также вызывало небольшой сдвиг для всех тестируемых материалов 21–24 в 1,0 N растворе H_2SO_4 , но триазол 23 оказался единственным производным, продемонстрировавшим увеличение Z , % в растворе 1,0 N HCl .

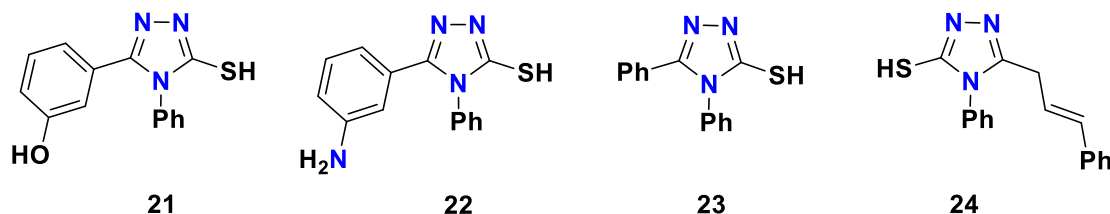


Рисунок 10. Строение N-фенилмеркапто-1,2,4-триазолов 21–24 [37].

С другой стороны, два 1,4-дизамещенных-1,2,3-триазольных соединения, несущих бензамидную связь и сложноэфирные функциональные группы, МВРТА 25 и МВТТА 26, были синтезированы в соответствии с описанной методикой [38] (Рисунок 11). Оценка синтезированных триазольных систем 25 и 26 против коррозии мягкой стали в 1 М кислом растворе H_2SO_4 при различных $C_{ин}$ с учетом изотермы Ленгмюра и отрицательного знака

ΔG_{ads}^0 показало, что изучаемые соединения самопроизвольно адсорбируются на поверхности стали, что было подтверждено и методом СЭМ.

Исследование подтвердило явную эффективность их ингибирования коррозии за счет их смешанного действия, которое, вероятно, связано с их адсорбцией на поверхности мягкой стали и увеличением сопротивления переносу заряда (R_{ct}). В исследование также были включены эффекты потери массы, СЭИ и потенциодинамической поляризации того же электрода. Адсорбция таких соединений была подтверждена теоретическими расчётами, и сообщалось, что моделирование полностью согласуется с экспериментальной величиной Z , % [39].

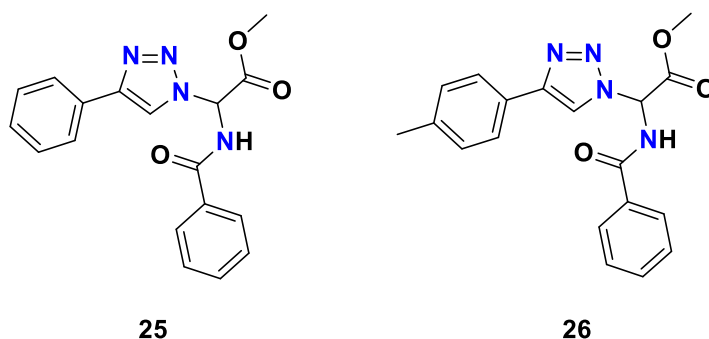


Рисунок 11. Строение производных 2-бензамидо-1,2,3-триацетата 25 и 26 [39].

Два основания Шиффа на основе 1,2,4-триазола 28 и 29 (Рисунок 12), полученные из 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-диметанола (27) в качестве исходного материала,

были эффективно сконструированы и синтезированы для дальнейшего ингибирования коррозии меди в аэрированной 1 N H₂SO₄ [40]. Результаты показали, что такие каркасы действуют как хорошие ИК смешанного типа, но только при высоких $C_{ин}$, а их эффективность снижается при 300 K при более длительных периодах воздействия. Ингибирование происходило за счет их адсорбции на поверхности металла и блокирования реакционных центров. Все эти данные были подтверждены теоретическим моделированием, которое показало, что триазол 29 имеет больший контакт с металлической медью в 1 N H₂SO₄, чем производные 27 и 28, что, скорее всего, связано с наличием в его структуре в качестве заместителя диметанола [40].

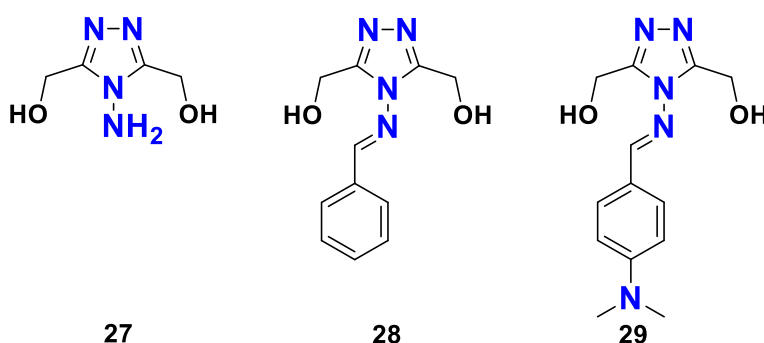


Рисунок 12. Строение производных 1,2,4-триазол-3,5-диметанола 27–29 [39].

4. Ингибирование коррозии производными триазола в среде H₃PO₄

В [39] сообщалось об ингибирующих свойствах синтезированных производных 3,5-бис(дизамещенных)-4-амино-1,2,4-триазола 30 и 31 по отношению к коррозии мягкой стали в 2 М H₃PO₄ (Рисунок 13). Результаты экспериментов показали высокую эффективность ингибирования, которая увеличивалась с ростом $C_{ин}$ и снижается с повышением температуры. ИК 31 оказался более эффективным, чем его аналог – аминотриазол 30. Кроме того, результаты потенциодинамической поляризации стали показали, что каркасы 30 и 31 препятствуют процессам растворения металлов и выделения водорода. Это указывает на то, что исследованные соединения являются ИК смешанного типа, включающие как физическую адсорбцию, так и хемосорбцию в 2 М растворе H₃PO₄, а изотерма их адсорбции описывается уравнением Ленгмюра. Расчеты DFT согласуются с опубликованными результатами [41].

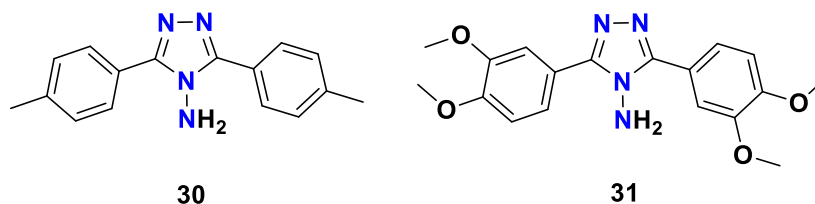


Рисунок 13. Строение производных 5-бис(дизамещенных)-4-амино-1,2,4-триазола 30 и 31 [39].

Ингибирующее поведение 3-меркапто-1,2,4-триазола (МТ) (32) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) (33) в отношении меди в растворе 0,5 М H_3PO_4 изучали методом измерения потерь массы образцов [42]. Кроме того, гравиметрические анализы были применены для количественной оценки экспериментальных характеристик триазолов МТ 32 и БТА 33. На рисунке 14 показано, что БТА является лучшим ингибитором, чем триазол 32. Хотя квантово-химические исследования на основе DFT и MP2 дают дополнительные результаты, первый имеет несколько преимуществ и, вероятно, больше подходит для практического использования. Электрохимический потенциал, молекулярная мягкость, перенос заряда и индуцированный заряд на поверхности металла – вот некоторые из измеренных параметров, которые имеют тесную связь с результатами испытаний гетероциклических каркасов, исследованных здесь [42].

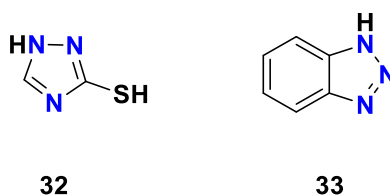


Рисунок 14. Строение 3-меркапто-1,2,4-триазола (МТ) (32) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) (33) [42].

5. Ингибирование коррозии производными триазола в средах HNO_3 .

Поскольку продолжение предыдущего исследования было сосредоточено на ингибирующем поведении триазола (МТ) 32 и бензотриазола (БТА) 33 в отношении меди в 0,5 М H_3PO_4 , те же реагенты 32 и 33 были протестированы в среде HNO_3 . Производные 3-арилазо-1,2,4-триазола (ААТР) 34–36 (Рисунок 15) были разработаны для оценки их эффективности в предотвращении коррозии меди в агрессивных растворах HNO_3 с использованием метода разбавления (от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ М в 0,5 М HNO_3) и раствор свободной кислоты в качестве контрольного раствора.

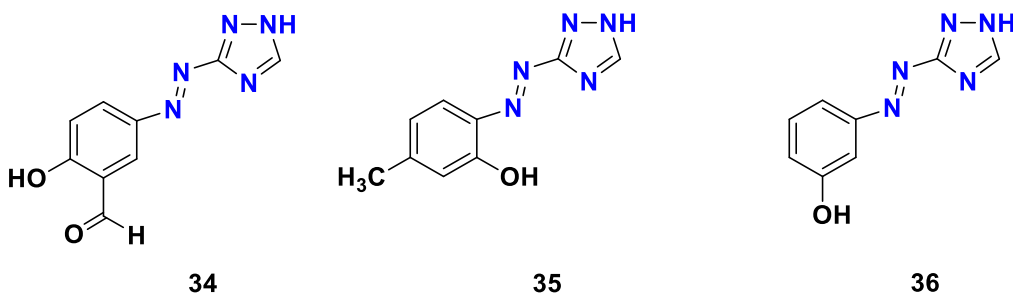


Рисунок 15. Структура производных 3-арилазо-1,2,4-триазола (ААТР) 34–36 [43].

Результаты экспериментов показали, что синтезированные триазолы 34–36 проявляют выдающуюся активность в ингибировании коррозии железа в аэрированных средах 0,5 М HNO_3 ($36 \approx 35 > 34$), которое увеличивалось с ростом $C_{\text{ин}}$ и

уменьшалось с повышением температуры в соответствии с модифицированной моделью изотермической адсорбции Ленгмюра и термодинамической/кинетической моделью адсорбции Эль-Авади. Потенциодинамические поляризационные кривые показали, что вещества 34–36 действуют как ИК смешанного типа. В то время как кинетические параметры термодинамической адсорбции и активации (K_{ads} , ΔG_{ads}^0 , E_a , ΔH_a^0 and ΔS_a^0) показали, что в процесс адсорбции имеют место как физическая адсорбция, так и хемосорбция.

Способность производных 3-арилазо-1,2,4-триазола (AATR) 34–36 ингибировать коррозию меди была исследована, а с помощью квантово-химических метода DFT, проводились расчеты, которые обнаружили, что в обоих случаях может быть создана связь между факторами, отражающими электронную структуру ИК. Установление хелатирования меди между Cu^{2+} и комплексом AATRs $[\text{Cu(II)}\text{--AATR}]$ в таких средах (HNO_3) подтверждено экспериментами по циклической вольтамперометрии и УФ-спектроскопии. Расчеты показали, что ИК 34–36 адсорбируются на поверхности меди в соответствующем порядке $36 > 35 > 34$, соответствующего и результатам коррозионного эксперимента [43].

В настоящее время все большее внимание уделяется использованию новых синтезированных триазольных соединений в качестве ингибиторов коррозии. Процентное ингибирование 1-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)этанона (МФТЭ) достигало 95,10% при концентрации 0,5 мМ и 303 К. Ингибирующее действие объясняется наличием как атомов азота, так и кислорода, а также бензольного и триазольного колец, соединенных одинарной углерод-азотной связью, и α,β -ненасыщенного карбонила в сопряжении с триазольными кольцами [44]. В своих обзорах Ю.И. Кузнецов резюмировал использование триазолов, как класса multifunctional ингибиторов коррозии [45, 46].

6. Ингибирование коррозии производными триазола в NaCl и щелочных средах.

Производные триазола с различными заместителями также исследовались на предмет их ингибиторной активности в щелочных средах. Так, незамещенный-1,2,4-триазол (ТА), 3-амино-1,2,4-триазол (АТА) (6) и 5-амино-3-меркапто-1,2, В качестве ИК медно-никелевого сплава CuNi 90/10 в концентрации 3,5 масс. % раствора NaCl использовали 4-триазол (АМТА) (37) и продемонстрировали превосходную способность ингибировать коррозию на поверхности медно-никелевого сплава его физической адсорбцией. В исследованных диапазонах концентраций (Рисунок 16) наиболее эффективным химическим веществом оказался 5-амино-3-меркапто-1,2,4-триазол (37); достигнутая величина Z составила более 98% при $C_{\text{ин}} > 10^{-3}$ М [47]. Всякий раз, когда речь идет об использовании производных триазола в качестве ИК медных сплавов в моделируемой морской воде, имеется обширная литература. Например, синтезированный 3-амино-1,2,4-триазол-5-тиол (АТТ) (37) был исследован при ингибировании коррозии сплава 60Cu–40Zn в водном растворе, содержащем

3% NaCl, моделирующего морскую воду. Результаты экспериментальной поляризационной кривой подтвердили возможность использования такого материала в качестве хороших ингибиторов, поскольку он действовал как смешанный ингибитор, при этом эффективность ингибирования достигает значения 97% (1 мМ).

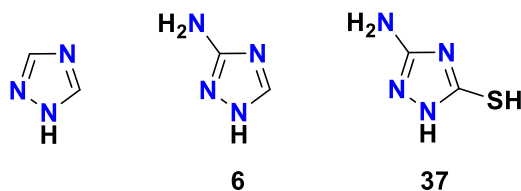


Рисунок 16. Структура 1,2,4-триазола, 3-амино-1,2,4-триазола (6) и 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола (37)

Результаты метода СЭИ показали, что $S_{ин}$ влияют на величину сопротивления переносу заряда, в результате чего эффективность ингибирования увеличивается и достигает максимального значения 99% в присутствии 1 мМ АТТ [48]. Испытанный АТТ 37 также продемонстрировал высокое ингибирующее действие на коррозию меди в аэрированном хлоридно-кислом травильном растворе (0,5 М HCl) [49]. С другой стороны, на основе процедур потенциодинамической поляризации и электрохимического импеданса был использован синтезированный 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол (МАМТ) (38) (Рисунок 17). для предотвращения коррозии композита 6061/Al-15(об.%) SiC(p) в 0,5 М NaOH [50]. Эффективность использованного ингибитора 38 не превышала 70% при 50 ppm.



Рисунок 17. Структура 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола (МАМТ) 38.

Новый каркас под названием 3,4'-би-1,2,4-триазол (bTA) (39) был создан и оценен на способность к противокоррозионной защите (Рисунок 18). Результаты экспериментов показали, что БТА 39 является эффективным ИК меди в нейтральных водных растворах хлорида натрия. Кроме того, анализ поляризационных подтвердил, что БТА действует как ИК смешанного типа и обладает высокой эффективностью [51].

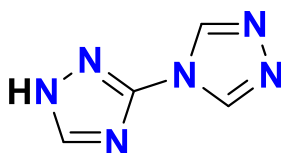
**39**

Рисунок 18. Структура 3,4'-би-1,2,4-триазола (БТА) (39).

7. Механизм защитного действия производных триазола

Механизм ингибирующего действия триазолов обычно рассматривают через наличие трех атомов азота, а также π -связей, а также наличие различных заместителей и функциональных групп, усиливающих или ослабляющих взаимодействие ингибитора с d-орбиталями металлов. Рисунок 19 иллюстрирует возможные взаимодействия с участием координационных связей и/или взаимодействий Ван-дер-Ваальса. Обзор литературы показывает, что производные триазола могут образовывать комплексы с ионами металлов на поверхности и, следовательно, защищать материалы от агрессивного воздействия [52–57].

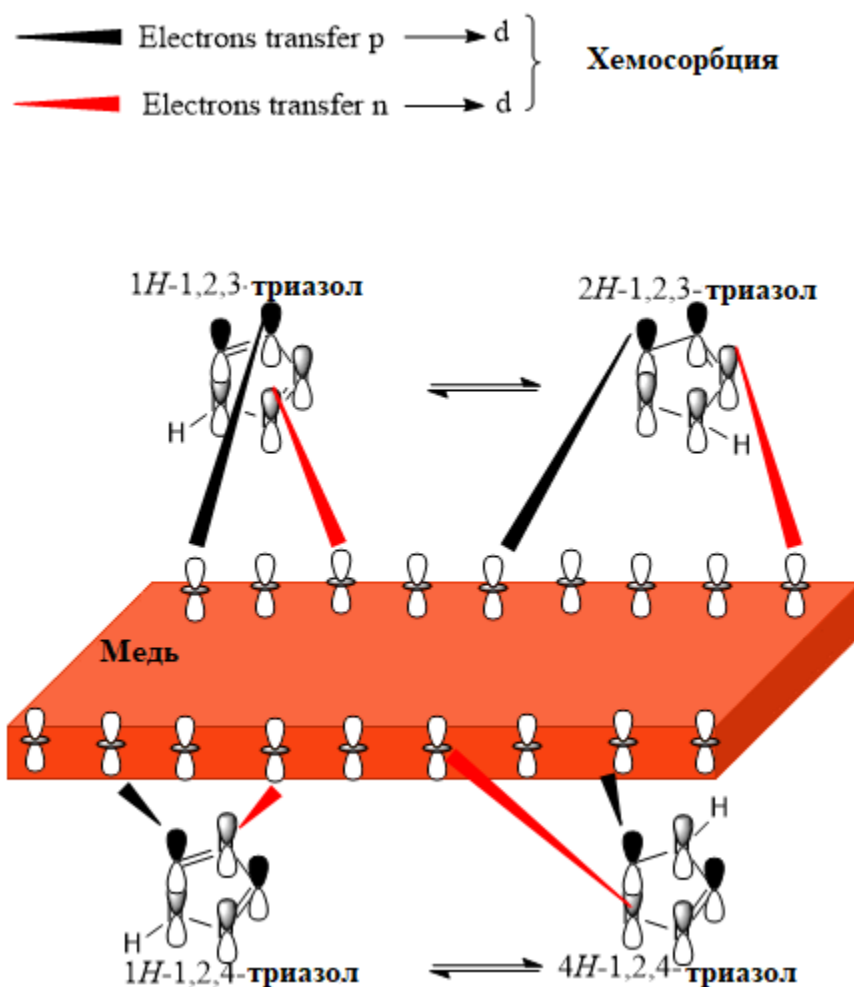


Рисунок 19. Предположение о взаимодействии 1,2,3- и 1,2,4-триазолов.

Заключение

В обзоре мы подчеркиваем важность использования триазольных соединений в качестве органических ИК для замедления/остановки коррозии различных металлических материалов в агрессивных средах. Молекулярная структура триазольных соединений играет доминирующую роль во взаимодействии ИК с поверхностью металла. Богатая электронами ароматичность π -системы и гетероатомы (N, O, S...) способствуют образованию адсорбционной пленки, которая играет роль барьера против прибытия ионов или молекул, таких как H^+ , O_2 , разрушающих металлы.

Литература

1. M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel and F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 3, 573–588. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00075-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00075-0)
2. Y.G. Avdeev, Protection of metals in phosphoric acid solutions by corrosion inhibitors. Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 760–798. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-1)
3. H.H. Hassan, E. Abdelghani and M.A. Amin, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives. Part I. Polarization and EIS studies, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, no. 22, 6359–6366. doi: [10.1016/j.electacta.2007.04.046](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.046)
4. E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin and Y. Lvov, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, no. 7, 1437–1443.
5. K.R. Ansari, M.A. Quraishi and A. Singh, Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 2014, **79**, 5–15. doi: [10.1016/J.CORSCI.2013.10.009](https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2013.10.009)
6. K.F. Khaled, Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, no. 9, 3484–3492. doi: [10.1016/j.electacta.2007.12.030](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.030)
7. O.A. Goncharova, A.Y. Luchkin, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 657–672. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12)
8. K.F. Khaled, Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, no. 9, 3484–3492. doi: [10.1016/j.electacta.2007.12.030](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.030)
9. S. Maddila, R. Pagadala and S. Jonnalagadda, 1,2,4-Triazoles: A Review of Synthetic Approaches and the Biological Activity, *Lett. Org. Chem.*, 2013, **10**, no. 10, 693–714.
10. L.P. Guan, Q.H. Jin, G.R. Tian, K.Y. Chai and Z.S. Quan, Synthesis of some quinoline2(1H)-one and 1,2,4-triazolo[4,3-a] quinoline derivatives as potent anticonvulsants, *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 2007, **10**, no. 3, 254–262.
11. R. Gujjar, A. Marwaha, F.El Mazouni, J.K. White, K.L. White, S. Creason, D.M. Shackelford, J. Baldwin, W.N. Charman, F.S. Buckner, S. Charman, P.K. Rathod and M.A. Phillips, Identification of a metabolically stable triazolopyrimidine-based dihydroorotate dehydrogenase inhibitor with antimalarial activity in mice, *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, no. 7, 1864–1872. doi: [10.1021/jm801343r](https://doi.org/10.1021/jm801343r)
12. M. Chen, S. Lu, G. Yuan, S. Yang and X. Du, Synthesis and Antibacterial Activity of some Heterocyclic β -Enamino Ester Derivatives with 1,2,3-triazole, *Heterocycl. Commun.*, 2000, **6**, no. 5, 421–426. doi: [10.1515/HC.2000.6.5.421](https://doi.org/10.1515/HC.2000.6.5.421)

13. Y.A. Al-Soud, M.N. Al-Dweri and N.A. Al-Masoudi, Synthesis, antitumor and antiviral properties of some 1,2,4-triazole derivatives, *Il Farmaco*, 2004, **59**, no. 10, 775–783.
14. M. Ur-Rahman, Y. Mohammad, K.M. Fazili, K.A. Bhat and T. Ara, Synthesis and biological evaluation of novel 3-O-tethered triazoles of diosgenin as potent antiproliferative agents, *Steroids*, 2017, **118**, 1–8. doi: [10.1016/j.steroids](https://doi.org/10.1016/j.steroids)
15. M. Huang, Z. Deng, J. Tian and T. Liu, Synthesis and biological evaluation of salinomycin triazole analogues as anticancer agents, *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, **127**, 900–908. doi: [10.1016/j.ejmech.2016.10.067](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.10.067)
16. K. Karrouchi, L. Chemlal, J. Taoufik, Y. Cherrah, S. Radi, M.El Abbes Faouzi and M. Ansar, Synthesis, antioxidant and analgesic activities of Schiff bases of 4-amino-1,2,4-triazole derivatives containing a pyrazole moiety, *Ann. Pharm. Fr.*, 2016, **74**, no. 6, 431–438. doi: [10.1016/j.pharma.2016.03.005](https://doi.org/10.1016/j.pharma.2016.03.005)
17. C. Lass-Flörl, Triazole antifungal agents in invasive fungal infections: a comparative review, *Drugs*, 2011, **71**, no. 18, 2405–2419.
18. S. Balabadra, M. Kotni, V. Manga, A.D. Allanki, R. Prasad and P.S. Sijwali, Synthesis and evaluation of naphthyl bearing 1,2,3-triazole analogs as antiplasmodial agents, cytotoxicity and docking studies, *Bioorg. Med. Chem.*, 2017, **25**, no. 1, 221–232. doi: [10.1016/j.bmc.2016.10.029](https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.10.029)
19. P. Khaligh, P. Salehi, M. Bararjanian, A. Aliahmadi, H.R. Khavasi and S.N. Ebrahimi, Synthesis and in Vitro Antibacterial Evaluation of Novel 4-Substituted 1-Menthyl-1,2,3-triazoles, *Himalayan Chem. Pharm. Bull.*, 2016, **64**, no. 11, 1589–1596.
20. T. Lee, M. Cho, S.Y. Ko, H.J. Youn, D.J. Baek, W.J. Cho, C.Y. Kang and S. Kim, Synthesis and evaluation of 1,2,3-triazole containing analogues of the immunostimulant α -GalCer, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, no. 3, 585–589. doi: [10.1021/jm061243q](https://doi.org/10.1021/jm061243q)
21. G. Wang, Z. Peng, J. Wang, X. Li and J. Li, Synthesis, in vitro evaluation and molecular docking studies of novel triazine-triazole derivatives as potential α -glucosidase inhibitors, *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, **125**, 423–429. doi: [10.1016/j.ejmech.2016.09.067](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.09.067)
22. P. Martins, J. Jesus, S.A. Santos, L.R. Raposo, C.R. Rodrigues, P.V. Baptista and A.R. Fernandes, Heterocyclic Anticancer Compounds: Recent Advances and the Paradigm Shift towards the Use of Nanomedicine's Tool Box, *Molecules*, 2015, **20**, no. 9, 16852–16891. doi: [10.3390/molecules200916852](https://doi.org/10.3390/molecules200916852)
23. I. Pibri and S. Buscemi, A Recent Portrait of Bioactive Triazoles, *Curr. Bioact. Compd.*, 2010, **6**, no. 4, 208–242. doi: [10.2174/157340710793237281](https://doi.org/10.2174/157340710793237281)
24. D.J. Harding, An Overview of Spin Crossover Nanoparticles, *Novel Magn. Nanostruct.*, 2018, 401–426. doi: [10.1016/B978-0-12-813594-5.00012-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813594-5.00012-6)
25. A.R. Katritzky, P. Lue and K. Yannakopoulou, Side-chain elaboration with methyl iodide under lithiation conditions of α -benzotriazolylmethyl 1,2,4-triazole derivatives containing activated methylene groups have also been reported, *Tetrahedron*, 1990, **46**, no. 2, 641–648.

-
26. I. Merimi, R. Benkaddour, H. Lgaz, N. Rezki, M. Messali, F. Jeffali, H. Oudda and B. Hammouti, Insights into corrosion inhibition behavior of a triazole derivative for mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Today: Proc.*, 2019, **13**, 1008–1022. doi: [10.1016/J.MATPR.2019.04.066](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.04.066)
 27. I. Merimi, Y.El Ouadi, K.R. Ansari, H. Oudda, B. Hammouti, M.A. Quraishi, F. Faleh Al-blewi, N. Rezki, M.R. Aouad and M. Messali, Adsorption and Corrosion Inhibition of Mild Steel by ((Z)-4-((2,4-dihydroxybenzylidene)amino)-5-methy-2,4 dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione) in 1M HCl: Experimental and Computational Study, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2017, **9**, no. 5, 640–659.
 28. I. Merimi, Y.EL Ouadi, R. Benkaddour, H. Lgaz, M. Messali, F. Jeffali and B. Hammouti, Improving corrosion inhibition potentials using two triazole derivatives for mild steel in acidic medium: Experimental and theoretical studies, *Mater. Today: Proc.*, 2019, **13**, no. 3, 920–930. doi: [10.1016/j.matpr.2019.04.056](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.056)
 29. F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel and J.C. Hornez, The Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media by a New Triazole Derivative, *Corros. Sci.*, 1999, **41**, 789–803.
 30. S. EL Issami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi and S. Kertit, Inhibition of copper corrosion in HCl 0.5 M medium by some triazolic compounds, *Ann. Chim. Sci. Matér.*, 2002, **27**, no. 4, 63–72.
 31. H.L. Wang, R.B. Liu and J. Xin, Inhibiting effects of some mercaptotriazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0M HCl medium, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 2455–2466. doi: [10.1016/j.corsci.2004.01.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.01.023)
 32. M.A. Quraishi, S. Ahmad and M.Q. Ansari, Inhibition of steel corrosion by some new triazole derivatives in boiling hydrochloric acid, *Br. Corros. J.*, 1997, **32**, 297–300. doi: [10.1179/0007059977798129223](https://doi.org/10.1179/0007059977798129223)
 33. F. Xu and B. Hou, Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 2009, **22**, no. 4, 247–254. doi: [10.1016/S1006-7191\(08\)60096-4](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(08)60096-4)
 34. Y. Qiang, S. Zhang, Q. Xiang, B. Tan, W. Li, S. Chen and L. Guo, Halogeno-substituted indazoles against copper corrosion in industrial pickling process: a combined electrochemical, morphological and theoretical approach, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 38860–38871. doi: [10.1039/C8RA08238C](https://doi.org/10.1039/C8RA08238C)
 35. G.O. Resende, S.F. Teixeira, I.F. Figueiredo, A.A. Godoy, D.J.F. Lougon, B.A. Cotrim, and F.C. Souza, Synthesis of 1,2,3-Triazole Derivatives and Its Evaluation as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel, *Int. J. Electrochem.*, 2019, doi: [10.1155/2019/6759478](https://doi.org/10.1155/2019/6759478)
 36. Y.M. Tang, Y. Chen, W.Z. Yang, X.S. Yin, Y. Liu and J.T. Wang, 3,5-Bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole as a corrosion inhibitor for copper in acidic media, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2010, **57**, 227–233. doi: [10.1108/00035591011075850](https://doi.org/10.1108/00035591011075850)
 37. M.A. Quraishi and R. Sardar, Aromatic Triazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Environments, *Corrosion*, 2002, **58**, no. 9, 748–755. doi: [10.5006/1.3277657](https://doi.org/10.5006/1.3277657)

-
38. I. Fichtali, W. Laaboudi, E.M.El Hadrami, F.El Aroussi, A. Ben-Tama, M. Benlemlih and S.E. Stiriba, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of novel benzophenone derived 1,2,3-triazoles, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016, **7**, no. 5, 1633–1641.
39. I. Elazhary, M.R. Laamari, A. Boutouil, L. Bahsis, M.El Haddad, H. Anane and S.E. Stiriba, Comparative study of 1,2,3-triazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in sulphuric acid solution, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2019, **66**, 544–555. doi: [10.1108/acmm-10-2018-2018](https://doi.org/10.1108/acmm-10-2018-2018)
40. S. John, J. Joy, M. Prajila and A. Joseph, Electrochemical, quantum chemical, and molecular dynamics studies on the interaction of 4-amino-4H,3,5-di(methoxy)-1,2,4-triazole (ATD), BATD, and DBATD on copper metal in 1N H₂SO₄, *Mater. Corros.*, 2011, **62**, no. 11, 1031–1041. doi: [10.1002/maco.201005938](https://doi.org/10.1002/maco.201005938)
41. M.E. Belghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, I.B. Obot, E.E. Ebenso, K.M. Emran, I. Bahadur, B. Hammouti and F. Bentiss, Anti-corrosive properties of 4-amino-3,5-bis(disubstituted)-1,2,4-triazole derivatives on mild steel corrosion in 2 M H₃PO₄ solution: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.*, 2016, **216**, 874–886. doi: [10.1016/j.molliq.2015.12.093](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.093)
42. M. Lashgari, M.R. Arshadi and M. Biglar, Comparative Studies of Some Heterocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors of Copper in Phosphoric Acid Media, *Chem. Eng. Commun.*, 2010, **197**, no. 10, 1303–1314. doi: [10.1080/00986441003622887](https://doi.org/10.1080/00986441003622887)
43. L.H. Madkour, S. Kaya and I.B. Obot, Computational, Monte Carlo simulation and experimental studies of some arylazotriazoles (AATR) and their copper complexes in corrosion inhibition process, *J. Mol. Liq.*, 2018, **260**, 351–374. doi: [10.1016/j.molliq.2018.01.055](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.055)
44. Q.A. Jawad, A.Q. Hameed, M.K. Abood, A.A. Al-Amiery, L.M. Shaker, A.A.H. Kadhum and M.S. Takriff, Synthesis and comparative study of novel triazole derived as corrosion inhibitor of mild steel in HCl medium complemented with DFT calculations, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 688–705. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-19](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-19)
45. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part II. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Iron and steels, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 3, 780–811. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-1)
46. 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**, no. 3, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
47. B. Jiang, S.L. Jiang, X. Liu, A.L. Ma and Y.G. Zheng, Corrosion Inhibition Performance of Triazole Derivatives on Copper-Nickel Alloy in 3.5 wt.% NaCl Solution, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2015, **24**, no. 12, 4797–4808. doi: [10.1007/s11665-015-1759-8](https://doi.org/10.1007/s11665-015-1759-8)

-
48. M. Damej, D. Chebabe, S. Abbout, H. Erramli, A. Oubair and N. Hajjaji, Corrosion inhibition of brass 60Cu–40Zn in 3% NaCl solution by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *Heliyon*, 2020, **6**, no. 6, e04026. doi: [10.1016/j.heliyon.2020.e04026](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04026)
49. El-S.M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **306**, no. 1, 96–104. doi: [10.1016/j.jcis.2006.10.029](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.029)
50. P.D.R. Kumari, J. Nayak and A.N. Shetty, 3-Methyl-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole as corrosion inhibitor for 6061/Al-15(vol-%) SiC(p) composite in 0.5 M sodium hydroxide solution, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2011, **2**, no. 4, 387–402.
51. A.Al Maofari, G. Ezznaydy, Y. Idouli, F. Guédira, S. Zaydoun, N. Labjar and S.El Hajjaji, Inhibitive action of 3,4'-bi-1,2,4-Triazole on the corrosion of copper in NaCl 3% solution, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2014, **5**, no. 1, 2081–2085.
52. L.H. Madkour, S. Kaya and I.B. Obot, Computational, Monte Carlo simulation and experimental studies of some arylazotriazoles (AATR) and their copper complexes in corrosion inhibition process, *J. Mol. Liq.*, 2018, **260**, 351–374. doi: [10.1016/j.molliq.2018.01.055](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.055)
53. M.D. Plotnikova, A.D. Solovyev, A.B. Shein, A.N. Bakiev and A.S. Sofronov, New inhibitors based on substituted 1,2,4-triazoles for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1230–1244. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-23)
54. A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Salghi, H. Zarrok, C. Jama and F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole for protection of copper in nitric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, no. 7, 5997–6011.
55. A.S. Fouda, M.A. El-Morsi, M. Gaber and M. Fakeeh, A comparative study of the corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by 1-[(5-mercapto-1H-1,2,4-triazole-3-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol (HL) and its manganese complex, *Chem. Data Collect.*, 2020, **28**, 100479. doi: [10.1016/j.cdc.2020.100479](https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100479)
56. S.El Issami, L. Bazzi, A. Benlhachemi, R. Salghi, B. Hammouti and S. Kertit, Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Pigm. Resin Technol.*, 2007, **36**, no. 3, 161–168. doi: [10.1108/03699420710749027](https://doi.org/10.1108/03699420710749027)
57. B. El Ibrahimi, A. Soumoue, A. Jmiai, H. Bourzi, R. Oukhrib, K. El Mouaden, S. El Issami and L. Bazzi, Computational study of some triazole derivatives (un- and protonated forms) and their copper complexes in corrosion inhibition process, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1125**, 93–102. doi: [10.1016/j.molstruc.2016.06.057](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.057)

Metal Corrosion Inhibition by Triazoles: A Review

I. Merimi,¹ A. Bitari,² Y. Kaddouri,¹ N. Rezki,³ M. Mounir,¹ R. Touzani,¹
B. Hammouti^{1,4}

¹LCAE, Fac Sci, University Mohammed Premier, B.P. 724, 60000 Oujda Morocco

² Laboratory of Bioresources, Biotechnologies, Ethnopharmacology and Health,
Department of Biology, Faculty of Sciences, University Mohammed Premier, Oujda,
Morocco

³ Chemistry Department Taibah University Al Madinah Munawarah P.O.Box 30002 Saudi
Arabia

⁴Centre de Recherche (CREHEIO), Ecoles des Hautes Etudes d'Ingénierie, EHEI, 60000
Oujda, Morocco

*E-mail: b1.hammouti@ump.ac.ma

Abstract

Metal corrosion and the prospect of inhibiting this process have received much interest to society and scientific research. The annual global cost of corrosion is \$2.5 trillion, equivalent to roughly 3.4% of the world's gross domestic product. Implementing corrosion prevention best practices could result in global savings of 15–35% of that cost. Great numbers of research were documented and dedicated on the triazole nucleus as fascinating corrosion inhibitors of various metals in hostile media, owing to their unique electronic structure possessing conjugated π and unshared pairs of electrons on the nitrogen atoms facilitates their adsorption on the metal surface. Thus, the physical and chemical interactions occurring between the active centers of triazoles and d -orbitals of metallic materials occurred to form a film on the surface. The nature of inhibitor activity is disclosed through polarization studies (cathodic, anodic or mixed-type). The range of various substituents on the triazole ring offers a vast array of inhibitory effects. Temperature and inhibitor concentration effects must also be regarded when evaluating the corrosion activation and adsorption parameters supported further by the quantum chemical parameters such as DFT and molecular dynamics simulations. In this review, we looked through several instances of the use of distinct substituted triazole nucleus as significant corrosion inhibitors for different metals in various aggressive media.

Keywords: corrosion, inhibition, metals, triazoles, DFT, simulation.

УДК 620.197.3

Модификация поверхности магния в растворах органических ингибиторов коррозии послойным методом

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

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

E-mail: masildik@mail.ru

Аннотация

В настоящей работе, исследована возможность повышения коррозионной стойкости Мг90 методом послойной модификации его поверхности в растворах 13 мМ олеата натрия и 3 мМ 8-гидроксихинолина. Оценено влияние, как последовательности нанесения ингибиторов, так и толщины оксидно-гидроксидного подслоя. Показано, что покрытие 13 мМ олеата натрия//3 мМ 8-гидроксихинолина, сформированное на воздушно-окисленном Мг90, обеспечивало наиболее эффективную защиту металла от коррозии, чем их индивидуальные слои. Увеличение толщины оксидного подслоя не способствовало повышению защитного действия полислойных покрытий, однако существенно повышало коррозионную стойкость Мг90 с пленками индивидуальных ингибиторов.

Ключевые слова: магний, ингибиторы коррозии, олеат натрия, 8-гидроксихинолин, послойное нанесение

Поступила в редакцию 14.09.2023 г.; После доработки 14.09.2023 г.; Принята к публикации 14.09.2023 г.

Введение

Магниевого сплавы находят широкое применение в промышленности и в качестве объекта исследования при разработке перспективных материалов для различных областей науки и техники [1, 2]. Основные преимущества магния и его сплавов заключаются в сочетании низкой плотности с хорошими механическими характеристиками и биосовместимостью, что позволяет использовать его как конструкционный материал в автомобильной и авиакосмической промышленности, при создании корпусов электронных устройств, а также в качестве материала для имплантов в хирургии. В то же время, высокая химическая и электрохимическая активность магния является причиной низкой коррозионной стойкости его сплавов и может существенно уменьшать время эксплуатации изделий. В настоящее время известны различные способы защиты, в основном связанные с получением на поверхности магниевых сплавов различных покрытий [3], однако проблемы повышения их эффективности, технологичности и экологической безопасности остаются актуальными.

Применение нетоксичных органических ингибиторов коррозии (ИК) является одним из способов повышения коррозионной стойкости Mg и сплавов. Обычно ИК вводят в коррозионную среду в определенной концентрации, однако они могут быть использованы и для создания на поверхности металлов тонких пленок, которые впоследствии защищают металл, например, в атмосферных условиях [4], а также для повышения эффективности других средств противокоррозионной защиты, в частности, различных типов покрытий [5, 6]. В качестве ИК могут использоваться индивидуальные соединения, однако более перспективно применение органических ИК в композициях с другими органическими [7–9] или неорганическими [10–12] соединениями, поскольку в этом случае возможно взаимное усиление их эффективности.

Другим способом повышения эффективности действия ИК является использование технологии послойной модификации поверхности или “*layer-by-layer*” в растворах ИК. Популярность этого метода обусловлена возможностью получения многофункционального покрытия. Подбрав соответствующие модификаторы, можно сформировать системы покрытий способные повысить коррозионную стойкость, обеспечить антибактериальную защиту, биосовместимость, а в ряде случаев и придать покрытию способность к самозалечиванию. Возможность сочетать несколько функций особенно актуальна для биомедицинских применений сплавов Mg [13]. К достоинствам этого метода можно отнести и бездефектность покрытий, что положительно сказывается на коррозионной стойкости сплавов Mg .

Самым простым и традиционным методом обработки при формировании полислойных покрытий является погружной метод [13–16] однако, известны и другие способы, такие как центрифугирование [13, 17, 18] и распыление [13]. Каждый, из них имеет свои достоинства и недостатки, подробно описанные в обзоре [13].

В качестве модифицирующих растворов в технологии “*layer-by-layer*” часто используют полиэлектролиты [13, 17, 19]. Однако существует ряд работ, в которых для формирования одного или нескольких слоев покрытия используются такие известные ИК как 8-гидроксихинолин (8-ГОХ) [18], фитиновая кислота [16, 20] или алкоксисиланы [14, 15, 19].

В связи с вышеизложенным, представляет интерес исследовать возможность повысить эффективность защитного последействия пленок известного ИК олета натрия (ОлН) при его послойной адсорбции с 8-ГОХ на $Mg90$.

Методика эксперимента

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

В работе [9] было показано, что защитное последействие пленок исследованных ИК имело тенденцию возрастать по мере увеличения толщины оксидно-гидроксидной пленки. В связи с этим в настоящей работе для послойной модификации использовались 3 типа образцов и электродов $Mg90$:

1. С воздушно-образованной оксидно-гидроксидной пленкой (ВО);
2. С оксидно-гидроксидной пленкой, образованной в процессе 10-минутного щелочно-фосфатного обезжиривания (Фос) в растворе 45 г/л NaOH и 10 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [9] при 60°C. Обезжиренные образцы промывали дистиллированной водой и 60 мин сушили на воздухе ($t_{\text{сушки}} = 20^\circ\text{C}$);
3. С оксидно-гидроксидной пленкой (Окс), химически образованной в 5 М NaOH. Для этого образцы Мг90 выдерживали в растворе щелочи в течение 90 мин, после промывали дистиллированной водой и сушили 60 мин на воздухе (Окс).

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

Элемент	Mg	Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Zn	Pb	Sn
Содержание	99,95	0,003	0,004	0,001	0,003	0,01	0,01	0,01	0,005	0,005

Пластины и электроды Мг90 с оксидно-гидроксидным слоем, сформированным одним из вышеуказанных способов, подвергали послойной модификации в растворах 13 мМ ОлН и 3 мМ 8-ГОХ. Пленку ИК формировали при комнатной температуре в течение 10 мин. После каждой операции нанесения ИК следовала 60 минутная сушка на воздухе ($t_{\text{сушки}} = 20^\circ\text{C}$). Защитное последствие было исследовано не только для полислойных покрытий, но и для слоев индивидуальных ИК, и смесевой композиции ОлН с 8-ГОХ (Таблица 2).

Таблица 2. Составы пассивирующих растворов и параметры обработки

№, п/п	Обработка	pH
1	13 мМ ОлН	8,51
2	3 мМ 8-ГОХ	7,0
3	13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ ¹	8,05
4	13 мМ ОлН // 3 мМ 8-ГОХ ²	8,51 // 7,0
5	3 мМ 8-ГОХ // 13 мМ ОлН	7,0 // 8,51

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

Анодные поляризационные кривые снимали в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами с помощью потенциостата IPC-Pro MF

¹«+» — смесевая композиция

²«//» — послойное нанесение

(РФ). Потенциалы (E) Mg90 измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения, пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Вспомогательный электрод — Pt. Обработанные образцы опускали в ячейку и сразу, т.е. с начального потенциала (E_n) начинали анодную поляризацию.

Измерения СЭИ проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством с помощью электрохимического комплекса “Solartron Schlumberger” (United Kingdom), состоящий из потенциостата 1286 и анализатора частотного отклика FRA 1250. Спектры электрохимического импеданса получали в диапазоне частот ω от 60 кГц до 0,1 Гц при амплитуде переменного напряжения 10 мВ. Рабочий и вспомогательный электроды располагали в электрохимической ячейке коаксиально. Площадь рабочего электрода составляла 0.72 см². Вспомогательным электродом служила платиновая сетка площадью 20 см². Потенциалы электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода.

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

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

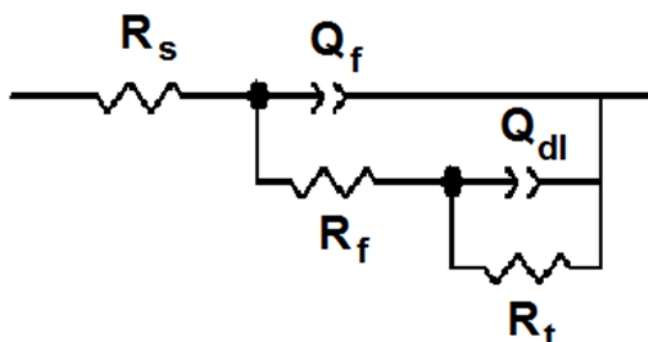


Рисунок 1. Эквивалентная электрическая схема

Степень защиты магниевого электрода вычисляли по формуле 2.

$$Z = \frac{R^{ИК} - R^{фон}}{R^{ИК}} \times 100 \quad (2),$$

где $R^{фон}$ и $R^{ИК}$ — общее сопротивление межфазного взаимодействия металл —

электролит, включающее R_f и R_{dl} , Mg электрода с оксидно-гидроксидным слоем, до и после модификации в растворах ИК, соответственно.

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

Коррозионные испытания проводили при периодической конденсации влаги на прямоугольных образцах $20 \times 30 \times 5$ мм. Подготовленные образцы подвешивали в стеклянных ячейках над 40–50 мл дистиллированной воды при $t = 40–50^\circ\text{C}$. Ячейки с образцами помещали в сушильный шкаф, в котором в течение 8 ч поддерживалась $t = 40 \pm 2^\circ\text{C}$, затем нагрев отключали, обеспечивая, таким образом, конденсацию влаги на поверхности образцов. Образцы осматривали ежедневно, фиксируя время появления первых коррозионных поражений.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее в [8] было показано, что на Mg90 с воздушно-образованным оксидом среди исследованных смесевых ИК наиболее эффективной композицией является 13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ. Поэтому в данной работе было исследовано защитное последствие 13 мМ ОлН и 3 мМ 8-ГОХ при их послойном нанесении на поверхность Mg. Для того чтобы оценить наличие или отсутствие преимущества послойной модификации были также получены соответствующие данные для слоев отдельных ИК.

На рисунке 2а видно, что значения E_n для образцов Mg90 со всеми исследованными покрытиями в той или иной степени смещены в анодную сторону относительно фонового значения. Хотя на анодных поляризационных кривых не наблюдалось полного подавления анодного растворения Mg, обработка в растворе смесевой композиции ОлН с 8-ГОХ способствовала наибольшему смещению потенциала электрода в анодную сторону (на 428 мВ относительно фона). Не смотря на меньшие значения ΔE по сравнению со смесью, послойная модификация лучше тормозит анодный процесс, чем индивидуальные адсорбционные слои 13 мМ ОлН и 3 мМ 8-ГОХ. При этом последовательность нанесения слоев играет большую роль. Так если Mg90 выдержать сначала 10 мин в растворе хелатореагента, а затем в растворе карбоксилата, то на ΔE_n такого электрода меньше (Рисунок 2а), и плотность тока на начальном участке выше, чем у обработки 13 мМ ОлН // 3 мМ 8-ГОХ. При обработке сначала в 13 мМ ОлН а затем 3 мМ 8-ГОХ E_n меньше смещен в анодную сторону, чем в случае 13 мМ ОлН (на 175 и 200 мВ соответственно), но в большей степени замедляется анодное растворение. Более электроотрицательное значение E_n при послойной обработке может быть обусловлено частичным растворением слоя карбоксилата в процессе нанесения хелатореагента.

Спектры СЭИ электрода Mg90 приведены на рисунке 3а. Он представляет собой вытянутую вдоль оси абсцисс полуокружность с центром ниже оси и хорошо описывается модифицированной эквивалентной схемой Мансфельда с двумя постоянными времени. Высокочастотный полукруг на годографе в выбранной модели соответствует постоянной времени, в основном связанной со схемой R_f/Q_f , т. е. зависит от проводимости поверхностного слоя. Низкочастотная

дуга годографа связана с кинетикой Фарадеевских процессов на металле, которая фактически определяет коррозионное поведение магния. Параметры этого полукруга описываются схемой R_t/Q_{dl} как часть общей эквивалентной схемы.

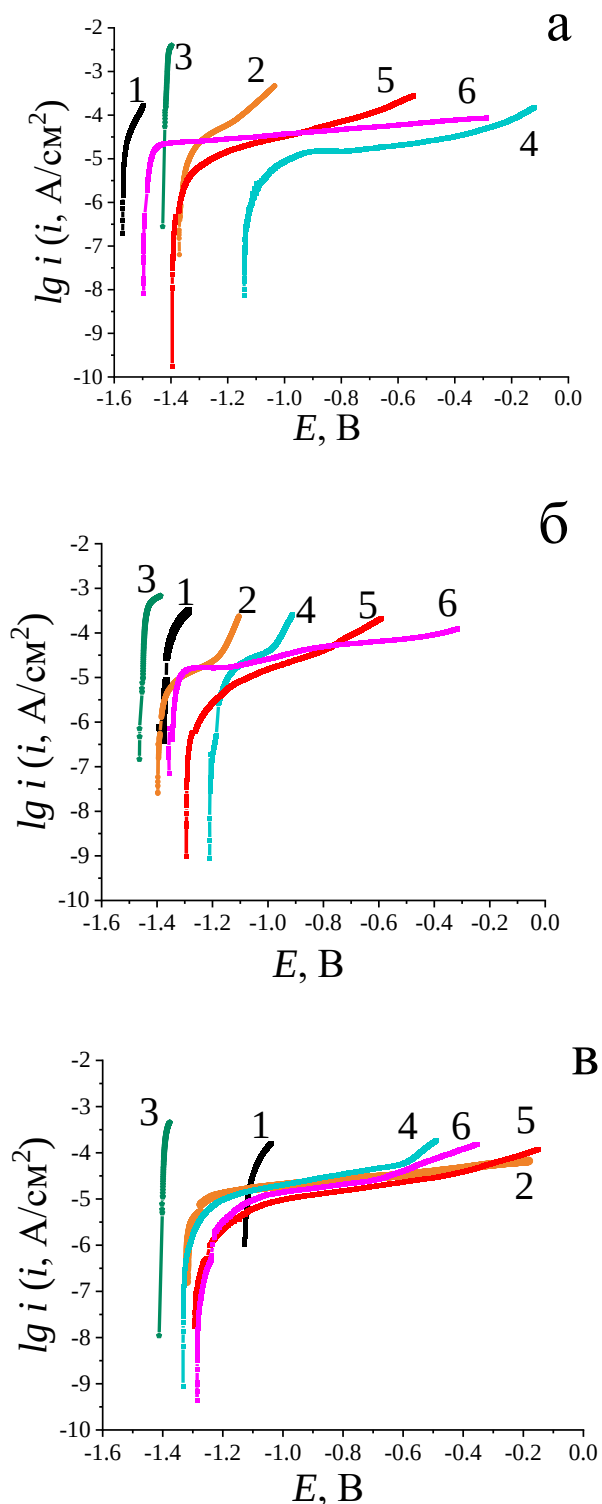


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые Mg90 с оксидно-гидроксидным слоем а–ВО, б–Фос, в–Окс, в боратном буфере с pH 9,2, содержащем 1 mM NaCl, без–1 и после 10 мин пассивации в растворах ИК: 2–13 mM ОлН; 3–3 mM 8-ГОХ; 4–13 mM ОлН + 3 mM 8-ГОХ; 5–13 mM ОлН // 3 mM 8-ГОХ; 6–3 mM 8-ГОХ // 13 mM ОлН.

Адсорбция ИК во всех случаях приводила к увеличению радиуса годографа, а при послойной модификации, к более четкому проявлению емкостных полуокружностей. Вероятно, это связано с изменением электрических свойств поверхностных пленок. Увеличение радиуса годографа свидетельствует о росте коррозионной стойкости. Анализ величин n_f (Таблица 3) свидетельствует об относительной однородности ингибиторных пленок, а величины n_{dl} о Фарадеевских процессах в двойном слое, не осложненных диффузией. Адсорбция ИК приводила во всех случаях, кроме 3 мМ 8-ГОХ, к увеличению величин сопротивления поверхностных пленок, отвечающих за перенос катионов и анионов, участвующих в коррозионных процессах. Также, модификация в растворах ИК приводила к значительному росту R_t , тем самым влияя на кинетику электродных процессов. При этом величины Q_{dl} были меньше, чем на фоновом образце, что объясняется уменьшением площади электрохимически активной поверхности после адсорбции ИК. Максимальное защитное действие проявляла пленка, послойно сформированная сначала в растворе 13 мМ ОлН, а затем в 3 мМ 8-ГОХ. Степень защиты (Z) при такой обработке достигала 99,58 %.

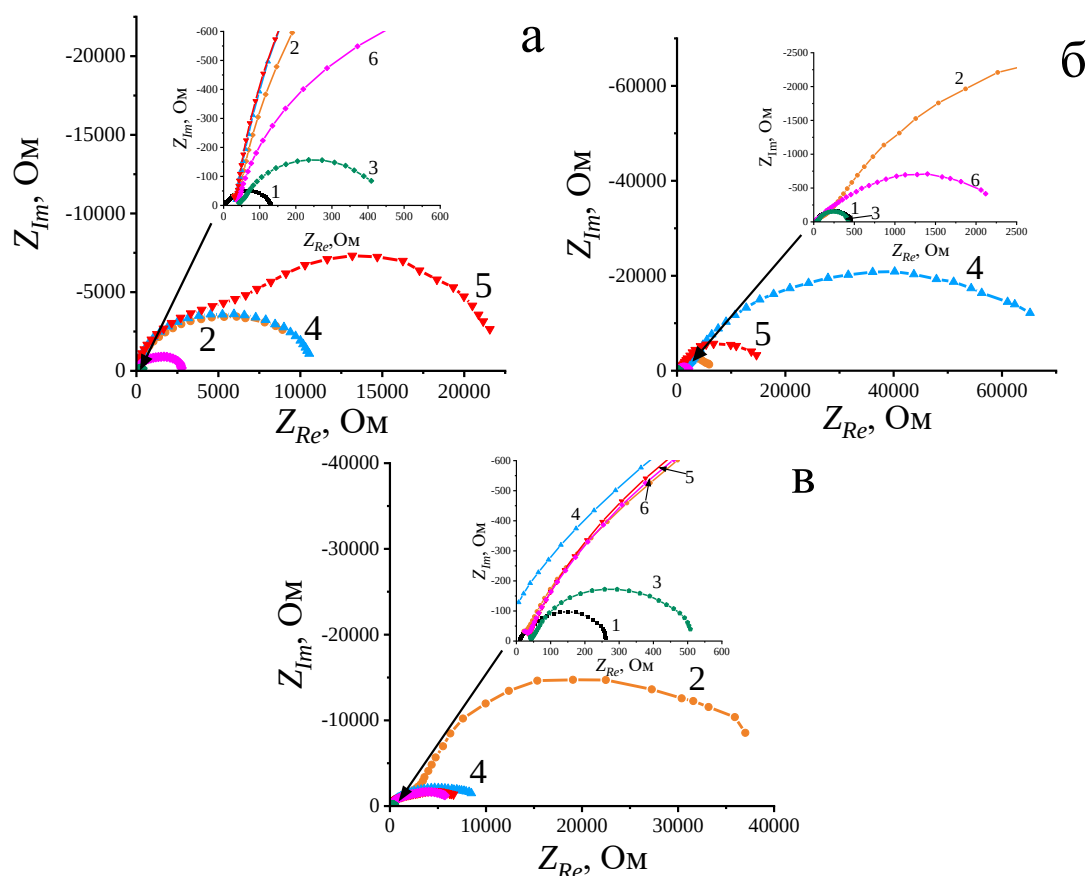


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста Mg90 с оксидно-гидроксидным слоем **а**–ВО, **б**–Фос, **в**–Окс, в боратном буфере с pH 9,2, содержащем 1 мМ NaCl, без–1 и после 10 мин пассивации в растворах ИК: **2**–13 мМ ОлН; **3**–3 мМ 8-ГОХ; **4**–13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ; **5**–13 мМ ОлН // 3 мМ 8-ГОХ; **6**–3 мМ 8-ГОХ // 13 мМ ОлН.

Таблица 3. Рассчитанные номиналы электродов Мг90 в боратном буфере, содержащем 1 мМ NaCl при pH 9,2, без и с пленками ИК.

ИК и параметры обработки	Q_f $\mu\text{S} \cdot \text{s}^n/\text{cm}^2$	n_f	R_f $\text{Ом} \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} $\mu\text{S} \cdot \text{s}^n/\text{cm}^2$	n_{dl}	Rt $\text{Ом} \cdot \text{cm}^2$	$R = R_f + R_b$ $\text{Ом} \cdot \text{cm}^2$	$Z, \%^3$	$Z_f, \%^4$
ВО									
отсутствует	3,21	0,89	16,21	50,83	0,85	112,14	128,35	–	–
13 мМ ОлН	1,60	0,89	6025,42	13,77	0,73	4918,74	10944,16	98,83	98,83
3 мМ 8-ГОХ	7,36	0,90	30,03	27,23	0,84	408,87	438,90	70,76	70,76
13 мМ ОлН+3 мМ 8-ГОХ	2,14	0,91	7317,05	28,00	0,78	11111,1	18428,15	99,30	99,30
13 мМ ОлН//3 мМ 8-ГОХ	1,38	0,92	7390,2	12,48	0,80	23052,6	30442,80	99,58	99,58
3 мМ 8-ГОХ//13 мМ ОлН	3,98	0,87	1903,8	16,22	1,00	2756,4	4660,20	97,25	97,25
Фос									
отсутствует	5,57	0,65	35,26	38,54	0,81	436,24	471,50	72,78	–
13 мМ ОлН	16,36	0,66	312,62	14,94	0,80	6904,59	7217,21	98,22	93,47
3 мМ 8-ГОХ	22,17	0,79	47,16	12,93	0,92	351,6	398,76	67,81	–18,24
13 мМ ОлН+3 мМ 8-ГОХ	11,88	0,57	5647,34	3,29	0,91	71656,52	77303,86	99,83	99,39
13 мМ ОлН//3 мМ 8-ГОХ	11,70	0,68	1739,07	6,61	0,91	15479,49	17218,56	99,25	97,26
3 мМ 8-ГОХ//13 мМ ОлН	27,28	0,59	622,05	7,03	0,75	2000,7	2622,75	95,11	82,02
Окс									
отсутствует	2,72	0,95	45,513	41,23	0,85	207,87	253,38	49,34	–
13 мМ ОлН	5,14	0,74	2225,30	21,43	0,72	15548,4	17773,70	99,28	98,57
3 мМ 8-ГОХ	9,00	0,54	48,99	48,99	0,82	518,98	567,97	77,40	55,39
13 мМ ОлН+3 мМ 8-ГОХ	7,93	0,69	2460,00	2460,00	0,62	5805,6	8265,60	98,45	96,93
13 мМ ОлН//3 мМ 8-ГОХ	4,27	0,76	5220,12	5220,12	0,63	5235,7	10455,82	98,77	97,58
3 мМ 8-ГОХ//13 мМ ОлН	6,79	0,74	2942,94	2942,94	0,65	4024,02	6966,96	98,16	96,36

³Z — степень защиты относительно воздушно-окисленной поверхности⁴Z_f — степень защиты относительно своего типа подготовки поверхности, для воздушно-окисленной Z_f = Z

В процессе 10 минутной обработки Mg в водном растворе 3 мМ 8-ГОХ на его поверхности формируется неравномерное покрытие. При визуальном осмотре пластин видны зеленые участки. Если подобные образцы все же поместить во влажную атмосферу, то первые коррозионные поражения (2 ч, Таблица 4) образуются в областях, где отсутствовал зеленый налет. Нанесение поверх пленки хелатореагента ОлН не повышало коррозионной стойкости Mg90. Если же пластины Mg с оксидом, сформированным на воздухе сначала обработать в 13 мМ ОлН, а после промежуточной сушки в 3 мМ 8-ГОХ, то зеленый налет отсутствовал. Через 16–19 ч испытаний во влажной атмосфере образцы с таким покрытием начинали равномерно темнеть, однако первые точки были обнаружены только через 208 ч (Таблица 4). Такое изменение внешнего вида поверхности может быть обусловлено как равномерной коррозией, так и дальнейшими преобразованиями в пленке из-за наличия в ее составе 8-ГОХ.

Таблица 4. Результаты коррозионных испытаний образцов Mg90 в условиях 100%-й относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги, без и с пленками ИК.

№, п/п	ИК и параметры обработки	Время появления первых поражений τ, ч
ВО		
1	отсутствует	0,5–1,0
2	13 мМ ОлН	24,5
3	3 мМ 8-ГОХ	2,0
4	13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ	39,0
5	13 мМ ОлН // 3 мМ 8-ГОХ	208,0
6	3 мМ 8-ГОХ // 13 мМ ОлН	1,5
Фос		
7	отсутствует	23,0
8	13 мМ ОлН	44,0
9	3 мМ 8-ГОХ	41,0
10	13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ	31,0
11	13 мМ ОлН // 3 мМ 8-ГОХ	217,0
12	3 мМ 8-ГОХ // 13 мМ ОлН	41,0
Окс		
13	отсутствует	17,0–20,0
14	13 мМ ОлН	91,0
15	3 мМ 8-ГОХ	118,0
16	13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ	46,0
17	13 мМ ОлН // 3 мМ 8-ГОХ	192,0
18	3 мМ 8-ГОХ // 13 мМ ОлН	48,0

На рисунке 2б видно, что E_n химически обезжиренного в щелочно-фосфатном растворе Mg90, после 10 мин выдержки в растворе 3 мМ 8-ГОХ смещен в катодную сторону относительно соответствующего фона. Это может свидетельствовать о частичном растворении оксидно-гидроксидного слоя в процессе обработки (Рисунок 2б). Защитное последствие адсорбционной

пленки ОлН немного возрастало с увеличением толщины $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Это проявляется внешнего вида анодной поляризационной кривой Mg-электрода с пленкой этого ИК. Увеличение толщины подслоя оксида до 13 нм [9] оказывает благоприятное влияние и на послойную модификацию. Так химически обезжиренный Мг90 с полислойными покрытиями 3 мМ 8-ГОХ//13 мМ ОлН и 13 мМ ОлН//3 мМ 8-ГОХ имеет более электроположительные E_n (–1,36 и –1,29 В Рисунок 2б), чем воздушно окисленный Мг90 с аналогичными покрытиями (–1,49 и –1,39 В Рисунок 2а). Как и на воздушно окисленной, так и на поверхности Mg после химического обезжиривания смесевой ИК обеспечивал наибольшее облагораживание E . Однако E_n электрода после адсорбции композиции, на фосфат содержащей оксидно-гидроксидной пленке, электроположительней, чем у 13 мМ ОлН+3 мМ 8-ГОХ на воздушно образованном оксиде.

Результаты СЭИ химически обезжиренного Мг90 без и пленками ИК приведены на рисунке 3б. Адсорбция ИК так же, как и на воздушно-окисленной поверхности приводит к росту R_f и R_t . Однако, величины n_f указывают на то, что в случаях пассивации в смесевом ИК и послойных модификациях поверхностные пленки более неоднородны по сравнению с таковыми на воздушно-образованном оксиде.

Согласно математическому моделированию наилучшим Z (99,83 % относительно соответствующего фона и 99,39 % относительно воздушно окисленного Мг90 соответственно) на такой поверхности обладает покрытие, сформированное в растворе смеси 13 мМ ОлН+3 мМ 8-ГОХ.

Предварительное химическое обезжиривание оказало положительное влияние на эффективность защиты адсорбционных пленок как ОлН так и 8-ГОХ. В большей степени это проявляется в случае хелатореагента. После обработки обезжиренного Мг90 в водном растворе 3 мМ этого комплексообразователя на поверхности пластин образуется равномерное светло-зеленое покрытие, которое обеспечивало полную защиту от коррозии сопоставимую с ОлН (Таблица 4). Как и в случае воздушно окисленного Мг90, послойное нанесение 13 мМ ОлН с 3 мМ 8-ГОХ на обезжиренном Mg обеспечивало самую эффективную защиту от коррозии. При этом потемнение образцов наблюдалось существенно позже (116,5 ч), а точки появлялись через 217,0 ч.

На анодных поляризационных кривых рисунка 2в видно, что E_n со всеми исследованными покрытиями смещены в катодную сторону относительно фона. Это может быть связано с частичным растворением рыхлой оксидно-гидроксидной пленки в процессе нанесения ИК. Как и в предыдущих двух случаях обработка оксидированного Мг90 в 3 мМ 8-ГОХ не обладала высокой эффективностью защиты. В тоже время остальные покрытия способствовали торможению анодного растворения. Ввиду отсутствия на кривых (Рисунок 2в) ярко-выраженных пассивных участков определить потенциал питтингообразования и какая из обработок обладает наивысшей эффективностью защиты из анодных поляризационных кривых достаточно трудно. Так если судить по E_n , то наилучшую защиту обеспечивает покрытие 3 мМ 8-ГОХ//13 мМ ОлН.

Однако если в качестве критерия использовать предельный анодный ток, то обратный порядок нанесения ИК обеспечивает более эффективную защиту.

Анализ диаграмм Найквиста на рис. 3а и 3в показал, что с увеличением толщины оксида возрастают величины R_f и R_t . Аналогичным образом, как и в случае с химически обезжиренным магнием поверхностные пленки менее однородны по сравнению с таковыми на воздушно окисленном металле. Это косвенно подтверждает выводы электрохимических исследований о частичном растворении $Mg(OH)_2$ в процессе модификации ИК. Наибольшая величина Z на такой поверхности соответствует 13 мМ ОлН (Таблица 3).

Согласно данным СЭИ, пленка, сформированная в водном растворе 3 мМ 8-ГОХ, имеет примерно одинаковое сопротивление как на воздушно-окисленной и химически обезжиренной поверхности, так и на химически окисленной. В первых двух случаях такие величины соответствуют значениям R_f соответствующих фоновых образцов. Однако на оксидированном в 5 М NaOH Мг90 под действием хелата сопротивление поверхностной пленки снижается в 2 раза, а ее неоднородность существенно возрастает. Это позволяет предположить, что 8-ГОХ способствует неравномерному растворению оксида. Ввиду хорошей растворимости хелата в щелочных средах, толщины и стойкости такой пленки недостаточно для эффективной защиты магния в боратном растворе с pH 9,2. В тоже время, в условиях влажной атмосферы это соединение превосходит другие покрытия. В пользу предположения о частичном растворении пленки хелата в слабощелочной среде говорит и уменьшение времени до появления первых коррозионных поражений при последующей обработке в 13 мМ ОлН (Таблица 4). На толстой пленке $Mg(OH)_2$ наблюдается некоторое ухудшение защитной эффективности покрытия 13 мМ ОлН//3 мМ 8-ГОХ, по сравнению с другими оксидами. Возможно, это также связано с большей неоднородностью поверхностных слоев.

Выводы

1. Последовательная адсорбция сначала олеата натрия, а затем 8-оксихинолина из водных растворов на Мг90 обеспечивает продолжительную защиту металла во влажной атмосфере, при этом наблюдается важная роль определенной последовательности в нанесении ингибиторов. Преимущество послойной обработки наиболее наглядно в случае воздушно-окисленной и химически обезжиренной поверхности металла.
2. Изменение предварительной подготовки, и как следствие, толщины оксида оказывает неоднозначное влияние на защитные свойства ингибиторных слоев. Так химическое оксидирование в 5 М NaOH существенно повышало время защиты Мг90 во влажной атмосфере пленками индивидуальных соединений, в то время как, для полислойных покрытий такого эффекта замечено не было.

Информация о конфликте интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (122011300078-1).

Литература

1. T.C. Xu, Y. Yang, X.D. Peng, J.F. Song and F.S. Pan, Overview of advancement and development trend on magnesium alloy, *J. Magnes. Alloy.* 2019, 7(3), 536–544. doi: [10.1016/j.jma.2019.08.001](https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.08.001)
2. Y. Yang, X.M. Xiong, J. Chen, X.D. Peng, D.L. Chen and F.S. Pan, Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020. *J. Magnes. Alloy.* 2021, 9(3), 705–747. doi: [10.1016/j.jma.2021.04.001](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.04.001)
3. P. Predko, D. Rajnovic, M.L. Grilli, B.O. Postolnyi, V. Zemcenkovs, G. Rijkuris, E. Pole and M. Lisnanskis, Promising Methods for Corrosion Protection of Magnesium Alloys in the Case of Mg-Al, Mg-Mn-Ce and Mg-Zn-Zr: A Recent Progress Review, *Metals*, 2021, 11(7), 1133. doi: [10.3390/met11071133](https://doi.org/10.3390/met11071133)
4. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, 5(4), 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
5. S.V. Oleinik and Yu.I. Kuznetsov, Corrosion inhibitors in conversion coatings. IV. *Prot Met.*, 2007, 43, 391–397. doi: [10.1134/S0033173207040133](https://doi.org/10.1134/S0033173207040133)
6. M. Toorani, M. Aliofkhazraei, M. Mahdavian and R. Naderi, Superior corrosion protection and adhesion strength of epoxy coating applied on AZ31 magnesium alloy pre-treated by PEO/Silane with inorganic and organic corrosion inhibitors, *Corr. Science*, 2021, 178, 109065. doi: [10.1016/j.corsci.2020.109065](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109065)
7. В.А. Огородникова, Ю.И. Кузнецов и А.А. Чиркунов. Ингибирование коррозии сплава Mg90 композициями на основе олеата натрия. Ч. I. Соли высших алкенил- и арилкарбоксилатов, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, 7, 25–32. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-7-25-32](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-7-25-32)
8. В.А. Огородникова, Ю.И. Кузнецов и А.А. Чиркунов, Ингибирование коррозии сплава Mg90 композициями на основе олеата натрия. Ч. II. Хелатореагенты и триалкоксисиланы, *Коррозия: материалы, защита*. 2020, 9, 18–24. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-9-18-24](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-9-18-24)
9. V.A. Luchkina, Yu.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, A.A. Chirkunov, N.A. Salavatov and O.V. Dement'eva. Corrosion inhibition of Mg90 alloy by mixtures based on sodium oleate. Influence of oxide film thickness. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9(4), 1607–1629. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-26](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-26)
10. H. Medhashree and A.Na. Shetty, Synergistic inhibition effect of trisodium phosphate and sodium benzoate with sodiumdodecyl benzene sulphonate on the corrosion of Mg-Al-Zn-Mn alloy in 30% ethylene glycol containing chloride ions. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2019, 33(5), 523–548. doi: [10.1080/01694243.2018.1543529](https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1543529)
11. C. Xiufang, L. Zhe, L. Lin, J. Guo, W. Haidou, and X. Binshi, Investigation of Carboxylic Acid-Neodymium Conversion Films on Magnesium Alloy, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2015, 24(1), 461–467. doi: [10.1007/s11665-014-1263-6](https://doi.org/10.1007/s11665-014-1263-6)

-
12. D.B. Huang, J.Y. Hu, G.L. Song and X.P. Guo, Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg–10Gd–3Y–0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures, *Electrochim. Acta.*, 2011, 56, 10166–10178. doi: [10.1016/j.electacta.2011.09.002](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.002)
 13. L.J. He, Y. Shao, S.Q. Li, L.Y. Cui, X.J. Ji, Y.B. Zhao and R.C. Zeng, Advances in layer-by-layer self-assembled coatings upon biodegradable magnesium alloys. *Sci. China Mater.*, 2021, 64(9), 2093–2106. doi: [10.1007/s40843-020-166](https://doi.org/10.1007/s40843-020-166)
 14. A.J. Patil, O. Jackson, L.B. Fulton, D. Hong, P.A. Desai, S.A. Kelleher, D.T. Chou, S.S. Tan, P.N. Kumta and E. Beniash, Anticorrosive Self-Assembled Alkylsilane Coatings for Resorbable Magnesium Metal Devices. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2017, 3(4), 518–529. doi: [10.1021/acsbiomaterials.6b00585](https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00585)
 15. Y. Wang, Z.P. Gu, J. Liu, J. Jiang, N.Y. Yuan, J.B. Pu and J.N. Ding, An organic/inorganic composite multi-layer coating to improve the corrosion resistance of AZ31B Mg alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, 360, 276–284. doi: [10.1016/j.surfcoat.2018.12.125](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.125)
 16. L. Liu, Q.Y. Yang, L. Huang, X.M. Liu, Y.Q. Liang, Z.D. Cui, X.J. Yang, S.L. Zhu, Z.Y. Li, Y.F. Zheng, K.W.W. Yeung and S.L. Wu, The effects of a phytic acid/calcium ion conversion coating on the corrosion behavior and osteoinductivity of a magnesium-strontium alloy. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 484, 511–523. doi: [10.1016/j.apsusc.2019.04.107](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.107)
 17. Y.B. Zhao, H.P. Liu, C.Y. Li, Y. Chen, S.Q. Li, R.C. Zeng and Z.L. Wang, Corrosion resistance and adhesion strength of a spin-assisted layer-by-layer assembled coating on AZ31 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 434, 787–795. doi: [10.1016/j.apsusc.2017.11.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.012)
 18. K.Y. Cai, X.J. Sui, Y. Hu, L. Zhao, M. Lai, Z. Luo, P. Liu and W.H. Yang, Fabrication of anticorrosive multilayer onto magnesium alloy substrates via spin-assisted layer-by-layer technique. *Mater. Sci. Eng. C.*, 2011, 31(8), 1800–1808. doi: [10.1016/j.msec.2011.08.012](https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.08.012)
 19. L.Y. Cui, R.C. Zeng, X.X. Zhu, T.T. Pang, S.Q. Li and F. Zhang, Corrosion resistance of biodegradable polymeric layer-by-layer coatings on magnesium alloy AZ31. *Front. Mater. Sci.*, 2016, 10(2), 134–146. doi: [10.1007/s11706-016-0332-1](https://doi.org/10.1007/s11706-016-0332-1)
 20. L.X. Chen, C.M. Tseng, Y.M. Qiu, J.J. Yang, C.L. Chang, X.J. Wang and W. Li, A layer-by-layer assembled coating for improved stress corrosion cracking on biomedical magnesium alloy in cell culture medium, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, 403, 126427. doi: [10.1016/j.surfcoat.2020.126427](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126427)

Modification of magnesium surface in solutions of organic corrosion inhibitors by layer-by-layer method

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

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

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

Abstract

In the present work, the possibility of increasing the corrosion resistance of Mg90 by layer-by-layer modification of its surface in solutions of 13 mM sodium oleate and 3 mM 8-hydroxyquinoline was investigated. The influence of both the sequence of inhibitor application and the thickness of the oxide-hydroxide sublayer was evaluated. It is shown that the coating of 13 mM sodium oleate//3 mM 8-hydroxyquinoline formed on air-oxidized Mg90 provided the most effective corrosion protection of metal than their individual layers. Increasing the thickness of the oxide sublayer did not contribute to increasing the protective effect of the multilayer coatings, but significantly increased the corrosion resistance of Mg90 with films of individual inhibitors.

Key words: *magnesium, corrosion inhibitors, sodium oleate, 8-hydroxyquinoline, layer-by-layer application*

УДК 620.193.2

Коррозионное поведение низкоуглеродистой стали в средах сульфата аммония в зависимости от температуры

Г.Е. Горностаева и Г.В. Редькина

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

E-mail: 444658703z@gmail.com

Аннотация

В настоящей статье изучено коррозионное поведение низкоуглеродистой стали Ст3 в жидком минеральном удобрении (ЖМУ) – водном растворе сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при различных концентрациях (5, 10, 25, 40% и в опытном образце жидкого удобрения ЛиквиФорс марки NS 8:9) и температурах $t = 20, 35, 50$ и 65°C). Оценка коррозивности ЖМУ включала исследование коррозии стали в трех областях: в объеме жидкости, в насыщенных парах над раствором и по ватерлинии. Для всех исследованных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 20°C характерно снижение скорости коррозии стали во времени. Повышение температуры ЖМУ приводит к ускорению коррозии низкоуглеродистой стали, особенно по ватерлинии и в парогазовой фазе.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, коррозия, жидкие минеральные удобрения, сульфат аммония.

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.; После доработки 14.07.2023 г.; Принята к публикации 14.07.2023 г.

Введение

В мировой практике одним из основных рычагов повышения урожайности сельскохозяйственных культур используются минеральные удобрения. За счет их применения обеспечивается не менее 50% прироста урожая [1]. Основные требования, предъявляемые к минеральным удобрениям, следующие: повышение концентрации питательных веществ, внесение необходимых микро- и макроэлементов за один прием, равномерное распределение по обрабатываемой площади [2, 3]. Применение твердых минеральных удобрений не обеспечивает равномерного поступления их в почву, что приводит к перерасходу удобрений, снижению урожая и загрязнению окружающей среды [3]. Этого недостатка лишены жидкие минеральные удобрения (ЖМУ), эффективность которых подтверждена многолетним научным и практическим опытом в сельском хозяйстве [3]. Важным преимуществом ЖМУ перед твердыми удобрениями также является отсутствие энергоемких стадий гранулирования и сушки при их производстве, кроме того в отличие от твердых удобрений ЖМУ не пылят, не слеживаются, имеют свободную текучесть, сырая погода и даже дождь не

оказывают на них никакого влияния [1, 2, 4]. Использование ЖМУ позволяет механизировать все погрузочно-разгрузочные работы, устранить потери при транспортировке, хранении и внесении в почву, снизить капитальные затраты на строительство цехов на 20–30 %, а их доставка и внесение в почву в 2,0–2,5 раза дешевле в сравнении с твердыми удобрениями [2]. Все вышеперечисленные преимущества ЖМУ делают их одним из самых перспективных видов удобрений. Вместе с тем серьёзным недостатком ЖМУ является их коррозивность по отношению к металлам и сплавам [2, 4, 5], что повреждает оборудование при производстве, транспортировке, хранении и внесении ЖМУ в почву. Загрязняются также сами удобрения продуктами коррозии, в результате чего изменяются их реологические свойства и соотношение питательных элементов.

Одним из самых известных и давно используемых азотных минеральных удобрений является сульфат аммония [2, 6]. При хорошем азотном питании растений повышается синтез белковых веществ [1], причем, аммонийная форма азота при поступлении в растения сразу и непосредственно может быть использована для синтеза аминокислот, в то время, как нитратный азот должен еще пройти процесс восстановления до аммиака [1]. При недостатке азота рост растений сильно ухудшается, урожай резко снижается [2]. Помимо необходимого растениям азота сульфат аммония содержит и мезоэлемент – серу, недостаток которой негативно отражается на процессах фотосинтеза, азотного и углеводного обмена [1]. При недостатке серы уменьшается накопление белка в выращиваемых культурах, что приводит к снижению качества урожая. Потребность растений в сере сопоставима с потребностью в фосфоре [7].

Сульфат аммония является коррозивным минеральным удобрением, а коррозивность его растворов зависит не только от величины pH и концентрации NH_4^+ и SO_4^{2-} в его водном растворе [6], но и от наличия и концентрации примесных элементов, а также температуры [6, 8, 10].

В литературе имеются противоречивые данные о коррозивности растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с разной концентрацией по отношению к углеродистым и низкоуглеродистым сталям. Эти стали являются наиболее часто используемыми конструкционными материалами в сельском хозяйстве, что объясняется их механическими характеристиками, доступностью и относительно низкой стоимостью [5]. Например, согласно [6, 8] минимальная скорость коррозии таких сталей наблюдается в разбавленных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1–5%), а максимальная – в насыщенных растворах. Напротив, согласно [9] скорость коррозии углеродистых сталей минимальна в концентрированных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (30–50%), а максимальная скорость коррозии наблюдается в растворе, содержащем 5% сульфата аммония.

Известно [8–10], что скорость коррозии металлов зависит от времени их контакта с агрессивной средой. Коррозионное поведение низкоуглеродистых сталей в зависимости от времени выдержки образцов в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ изучали Попович с соавт. [11, 12]. Они показали, что скорости коррозии сталей в этом электролите сначала снижаются, а через 7–12 сут устанавливаются

на практически одинаковых значениях. Авторами [12] показано также снижение коррозионной устойчивости низкоуглеродистых сталей в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в ряду: сталь 25 > сталь 20 > сталь 15 > сталь 10 > сталь Ст5 > сталь Ст3.

Существенное влияние на скорость коррозии оказывает температура раствора [6, 8–10], которая при перевозке и хранении ЖМУ может варьироваться в широком диапазоне. Для растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ характерно ускорение коррозионного процесса при повышении температуры [6, 8, 9]. Например, согласно [8] углеродистую сталь можно применять в разбавленных (до 10%) растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ только при $t \leq 30^\circ\text{C}$, в концентрированных растворах при $t \geq 100^\circ\text{C}$ углеродистые стали не стойки [8, 9]. Авторами работы [6] показано резкое увеличение скоростей коррозии низкоуглеродистых сталей КВС-290 и Ст3 в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации при повышении температуры до 40°C и, особенно, до 60°C .

Таким образом, литературные данные о коррозионном поведении углеродистых и низкоуглеродистых сталей в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации весьма противоречивы. Кроме того, в литературе не найдена информация о скорости коррозии этих сталей в насыщенных парах над растворами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и на границе раздела жидкой и парогазовой фаз (т.е. по ватерлинии), что является важным аспектом при перевозке и, особенно, хранении ЖМУ.

В связи с этим целью настоящей работы является оценка коррозионного поведения низкоуглеродистой стали Ст3 в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации, в зависимости от температуры в трех областях (в объеме жидкости, в насыщенных парах над раствором, по ватерлинии).

Методика эксперимента

Все исследования проводили на низкоуглеродистой стали Ст3 со следующим составом: Fe > 98%; C 0,14–0,22%; Mn 0,4–0,65%; Ni < 0,3%; Cr < 0,3%; Cu < 0,3%; Si 0,05–0,15%; As < 0,08%; S < 0,05%; P < 0,04%; N < 0,008%.

Коррозионное поведение стали Ст3 изучали в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с концентрацией 5; 10; 25 и 40 масс.%, которые готовили из $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, производства компании BASF (Германия) со следующим составом: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \geq 99,0\%$; N $\geq 21,0\%$; свободная кислота $\leq 0,01\%$; $\text{H}_2\text{O} \leq 0,2\%$; Fe $\leq 0,0020\%$; $\text{Cl}^- \leq 0,0010\%$; тяжелые металлы $\leq 0,0005\%$. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, соответствующую ГОСТ Р 58144-2018. Коррозионную стойкость стали также изучали в опытном образце жидкого удобрения ЛиквиФорс марки NS 8:9 производства ООО “Ликвифорс” составом: N $\geq 8,0\%$; S $\geq 9,0\%$; $\text{H}_2\text{O} \leq 62\%$; Hg $\leq 0,00021\%$; Pb $\leq 0,0032\%$; As $\leq 0,0002\%$; Cd $\leq 0,00005\%$.

Коррозионные испытания проводили на плоских прямоугольных образцах (30×25×1,5 мм). Перед испытаниями образцы зачищали наждачными бумагами различной зернистости (от 120 до 1500) и обезжиривали ацетоном.

Подготовленные стальные образцы выдерживали 24 ч в эксикаторе, а затем

взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Взвешенные образцы подвешивали в герметично закрытой колбе с исследуемым раствором так, чтобы одна часть из них погружалась в раствор полностью, другая – наполовину, для оценки характера и скорости коррозии по ватерлинии, а третьи – над раствором в парогазовой среде. Перед коррозионными испытаниями и после них измеряли показатели pH растворов с помощью прибора ЭКСПЕРТ-pH. Все испытания проводили в статических условиях. Продолжительность выдержки образцов в растворах составляла 140 и 1000 ч при $t \approx 20^\circ\text{C}$. Испытания при повышенных температурах (35, 50 и 65°C) проводили в течение 140 ч в сушильном шкафу SNOL 67/350. После испытаний образцы осматривали, удаляли продукты коррозии, обезжиривали и взвешивали.

Скорость коррозии (K , г/м²·ч) стали Ст3 рассчитывали по потере массы образцов до и после коррозионных испытаний по формуле:

$$K = (m_1 - m_2) / S \cdot \tau, \quad (1)$$

где m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – продолжительность испытания, ч. Глубинный показатель коррозии (Π , мм/год) рассчитывали по формуле:

$$\Pi = 8,76 \cdot K / \rho, \quad (2)$$

где K – скорость коррозии, г/м²·ч; ρ – плотность металла, г/см³.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При коррозии металлов в электролитах устанавливаются неравновесные электродные потенциалы. Хотя они не являются абсолютным показателем стойкости металла в коррозионной среде, по их установившемуся значению и изменению со временем можно получить ценную информацию о характере коррозионного процесса и поведении металла в реальных условиях [5]. Изменение E стали Ст3 во времени при различной концентрации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5, 10, 25 и 40%) исследовано нами в работе [13]. Для всех исследованных электролитов величина E уменьшается и достигает почти постоянного значения через ≈ 30 мин. Увеличение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ повышает величину $E_{\text{кор}}$, что может свидетельствовать об увеличении термодинамической стабильности стали.

Однако потенциодинамические поляризационные измерения показали [13], что коррозивность растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ имеет экстремальную зависимость от концентрации. Так, при 20 и 50°C скорости анодной и катодной реакций на стали Ст3 уменьшаются в ряду концентраций раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 10% > 5% > 25% > 40%. Повышение температуры растворов от 20 до 50°C (наиболее вероятная температура нагревания ЖМУ при перевозке и хранении в летнее время года) приводит к смещению $E_{\text{кор}}$ в сторону более отрицательных значений и уменьшению поляризуемости электрода для каждого исследованного электролита, что свидетельствует об ускорении анодного и катодного процессов.

Аналогичная экстремальная зависимость скорости коррозии стали Ст3 от концентрации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 20°C также подтверждена нами в работе [13] методом линейного поляризационного сопротивления. Отметим, что для всех исследованных растворов наблюдается торможение коррозии во времени. При этом в наиболее коррозивном растворе 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ скорость коррозии стали во времени снижается значительно медленнее, чем в других растворах.

Известно [8, 9], что с увеличением концентрации соли в неподвижном электролите скорость коррозии большинства металлов вначале растёт, а затем уменьшается. Это объясняется тем, что повышение концентрации соли увеличивает электропроводность электролита и часто облегчает протекание анодной реакции, что способствует ускорению коррозии, но согласно закону И.М. Сеченова, уменьшает растворимость деполаризатора – кислорода, что может замедлить коррозию. Коррозионные испытания показали, что самой коррозивной средой для стали Ст3 в объёме жидкости (т.е. при полном погружении образцов в раствор) является раствор 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а наименее коррозивной – 40% (Рисунок 1а). Для всех исследованных растворов характерно снижение скорости коррозии стали во времени, что согласуется с результатами других исследователей [11, 12]. Коррозия металла при этом носит равномерный характер во всем исследованном диапазоне концентраций $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

При частичном погружении образцов стали Ст3 в растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации по ватерлинии наблюдали более глубокие коррозионные поражения. Кроме того, в области ватерлинии отмечали небольшое количество коррозионных язв, глубина которых увеличивалась с ростом концентрации растворов и продолжительности контакта металла с коррозивной средой. Однако количество язв уменьшалось с ростом концентрации растворов. Половина поверхности стальных образцов, находившаяся над ватерлинией, покрывалась черно-коричневыми продуктами коррозии, после удаления которых обнаруживались отдельные очаги язвенной коррозии, а в случае раствора 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – нитевидной коррозии.

Скорость коррозии при частичном погружении образцов стали Ст3 в растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации и длительности испытаний 140 ч практически не отличается от скорости коррозии в объёме раствора, за исключением её небольшого уменьшения в растворе 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Рисунок 1б). При увеличении продолжительности контакта с коррозионной средой до 1000 ч скорость растворения образцов, частично погруженных в раствор, выше, чем образцов полностью находящихся в растворе. При этом коррозия стали в растворе 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ со временем ускоряется, в растворе 10% её скорость почти не изменяется, а в растворах 25 и 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – заметно снижается. Таким образом, за первые 140 ч контакта стали с исследуемыми растворами ЖМУ наибольшая скорость коррозии, как и для полностью погруженных образцов, наблюдается в растворе 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При увеличении времени испытаний самой коррозивной средой становится раствор 5%, а наименее коррозивным независимо от длительности испытаний является раствор 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

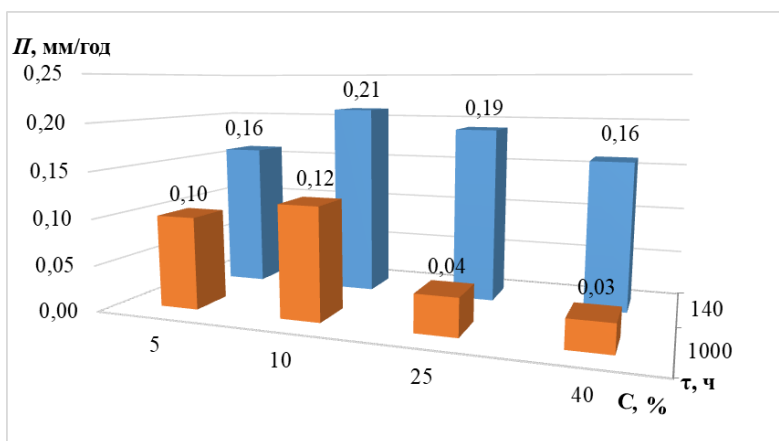
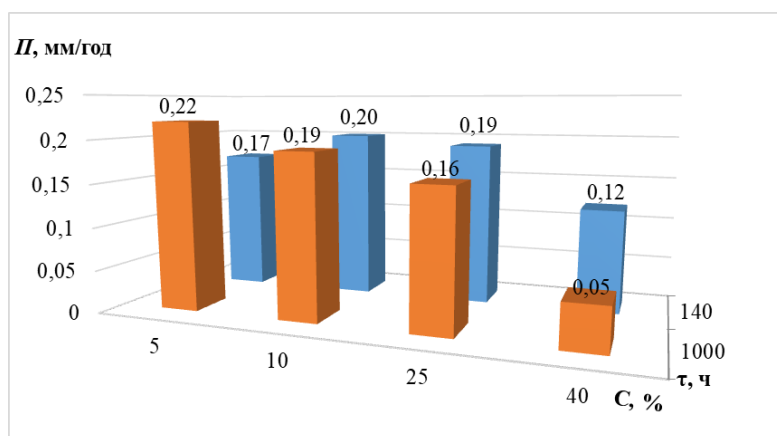
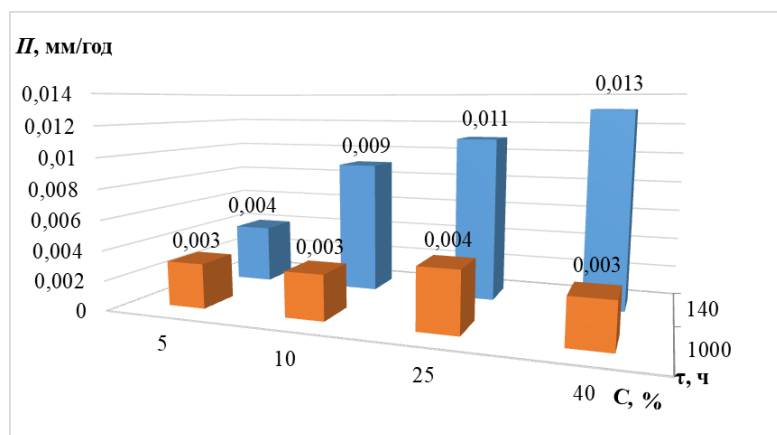
***a******б******в***

Рисунок 1. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 при 20°C от концентрации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и продолжительности контакта с коррозионной средой при полном погружении образцов в раствор (**a**), погружении наполовину (**б**) и в парогазовой фазе (**в**).

Коррозия низкоуглеродистой стали в парогазовой фазе над растворами 5, 10 и 25% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 140 ч испытаниях питтинговая, а при увеличении продолжительности экспозиции образцов до 1000 ч – нитевидная. В растворе 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нитевидная коррозия преобладала уже при 140 ч испытаний. Ускорение

коррозии стали в парогазовой фазе при увеличении концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ может быть связано с уменьшением давления паров над растворами [14], что сопровождается утончением водной пленки на поверхности металла. Утончение водной пленки приводит к облегчению диффузии кислорода к стали, и, соответственно, интенсификации коррозии [10]. С увеличением времени выдержки образцов до 1000 ч коррозия стали в парогазовой фазе замедляется для всех исследованных растворов.

Известно [6, 8, 9], что увеличение температуры растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ускоряет коррозию сталей. Это наблюдается как в объёме раствора, так и по ватерлинии или в парогазовой фазе (Рисунок 2). Наибольшая интенсификация коррозии стали происходила в парогазовой фазе, а наименьшая – в объёме раствора. Как и при $t=20^\circ\text{C}$ самой коррозионной средой в случае полного погружения образцов оказался раствор 10%, а наименее коррозионной – 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При частичном погружении образцов стали наблюдалось снижение скорости коррозии при увеличении концентрации раствора. В парогазовой фазе наибольшая скорость коррозии стали была в растворе 40%, а наименьшая – в 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В объёме растворов 5, 10 и 25% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ коррозия стали была равномерной, а в 40 % – пятнами. Повышение скорости коррозии при 50°C на образцах, частично погруженных в раствор, приводило к большей площади коррозионного поражения и образованию более глубоких язв. В парогазовой фазе для всех исследованных растворов характерна нитевидная коррозия стали.

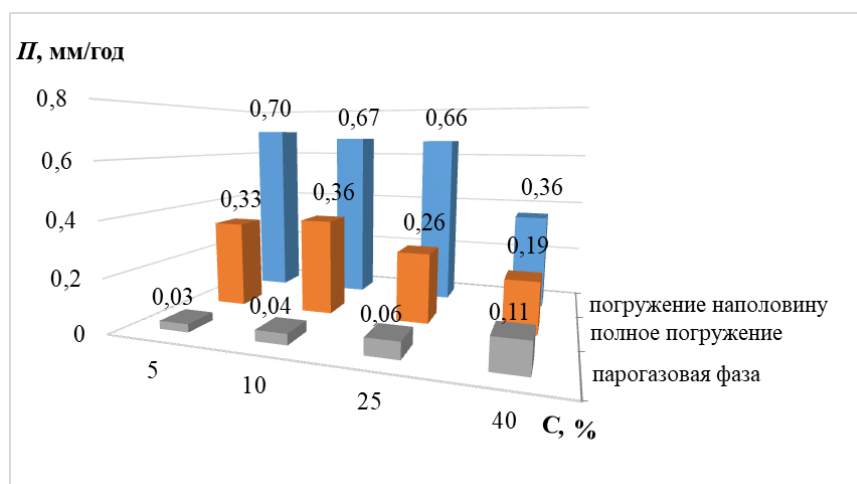


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 от концентрации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 50°C . Продолжительность испытаний – 140 ч.

Наиболее экономически целесообразно производить, транспортировать и хранить ЖМУ с максимальной концентрацией питательных веществ и минимальной температурой кристаллизации. В связи с этим для более подробного изучения зависимости скорости коррозии от температуры нами выбран раствор 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, опытный образец ЖМУ ЛиквиФорс марки NS 8:9, и наиболее коррозионный по результатам коррозионных испытаний раствор 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (так как в полевых условиях могут быть приготовлены растворы этого ЖМУ

различной концентрации, которые по тем или иным причинам могут храниться достаточно длительное время).

Увеличение температуры исследуемых электролитов от 20 до 65°C приводит к заметному росту скорости коррозии стали Ст3 во всех исследованных областях: в объёме раствора, по ватерлинии и в парогазовой фазе (Рисунок 3).

При $t=20^{\circ}\text{C}$ и полном погружении образцов (Рисунок 3а) наиболее коррозионным является раствор 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, наименее коррозионным – 40%. При температуре $t=35^{\circ}\text{C}$ и выше наиболее коррозионным становится раствор удобрения ЛиквиФорс марки NS 8:9, что может быть связано с наличием примесей в данном удобрении. Наименее коррозионным во всём исследованном интервале температур является раствор 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом температурные зависимости скорости коррозии для 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NS 8:9 практически линейные, а для раствора 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ линейность зависимости наблюдается только до 50°C, после чего следует выраженное увеличение скорости коррозии.

При частичном погружении образцов стали Ст3 в исследуемые растворы (Рисунок 3б) при 20°C наиболее коррозионным также как и при полном погружении является раствор 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, наименьшая скорость коррозии в этом случае наблюдается в NS 8:9. При увеличении t до 35°C наиболее коррозионным по-прежнему остаётся 10% раствор, а наименее коррозионным становится раствор 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Дальнейшее увеличение температуры приводит к тому, что, как и при полном погружении образцов, наибольшая скорость коррозии наблюдается в растворе NS 8:9, а наименьшая – в 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

При частичном погружении образцов стали в растворы зависимости скорости её коррозии от температуры не имеют линейного характера во всех исследуемых электролитах. Наибольшие отклонения от линейности наблюдаются при $t = 50^{\circ}\text{C}$ для NS 8:9 и для 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 65°C (выраженный скачок скорости коррозии относительно более низких температур).

В парогазовой фазе при $t=20^{\circ}\text{C}$ наиболее коррозионным раствором является 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а наименее коррозионным – NS 8:9. Это может быть связано как с увеличением концентрации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, что приводит к утончению водной пленки на поверхности металла, так и с более высоким pH NS 8:9. Увеличение pH растворов сульфата аммония приводит к выделению газообразного аммиака (о чем свидетельствует запах удобрения NS 8:9), который способствует замедлению коррозии стали в парогазовой фазе [15]. Увеличение температуры растворов приводит к резкой интенсификации коррозии в NS 8:9, что может быть связано с наличием примесей в данном электролите. В растворе 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ увеличение температуры также приводит к ускорению скорости коррозии стали Ст3, но менее выражено, чем в NS 8:9 и 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

В целом даже по внешнему виду растворов после коррозионных испытаний можно судить об их коррозионности по отношению к низкоуглеродистой стали. Растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приобретали оранжевый цвет, из них выпадали осадки. На ватерлинии скапливалась коричнево-черная твердая фаза продуктов коррозии.

Наибольшее количество осадков наблюдалось в растворе 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и в NS 8:9, наименьшее – в 40% растворе. Все растворы после испытаний заметно подщелачивались (Таблица 1).

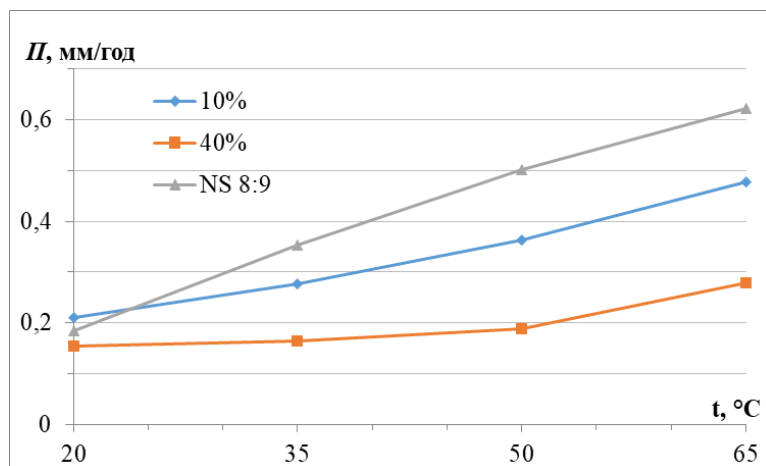
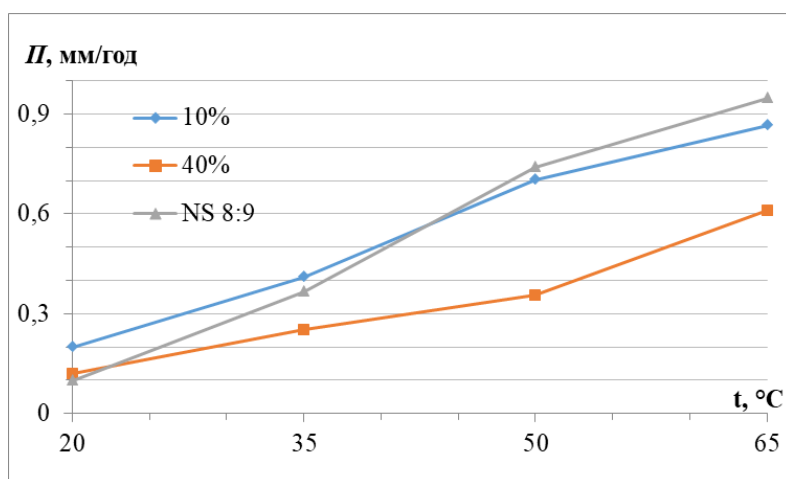
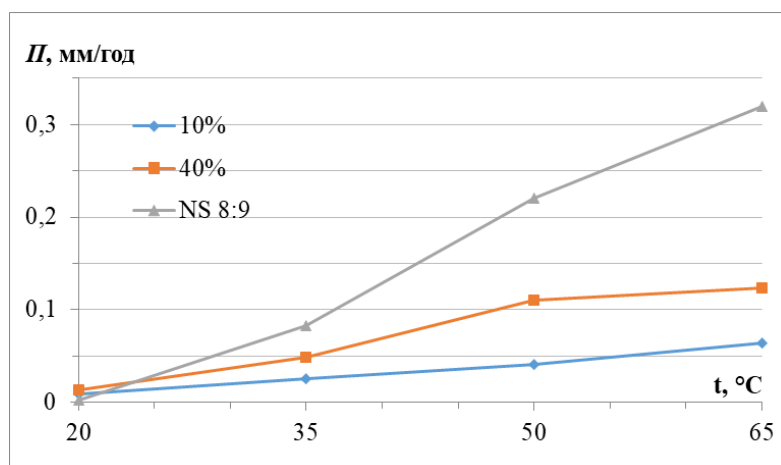
**а****б****в**

Рисунок 3. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 от концентрации и температуры растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при полном погружении образцов в раствор (**а**), погружении наполовину (**б**) и в парогазовой фазе (**в**).

Таблица 1. Изменение pH растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ концентрации 10 и 40% и NS 8:9 до и после коррозионных испытаний при в зависимости от температуры.

Температура, °C	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	Тип погружения образцов в раствор	pH	
			До опыта	После опыта
20	10	Полностью	5,02	7,44
		Наполовину		7,43
	NS 8:9	Полностью	6,1	7,2
		Наполовину		7,2
	40	Полностью	4,88	7,36
		Наполовину		7,36
35	10	Полностью	4,97	7,48
		Наполовину		7,25
	NS 8:9	Полностью	6,45	7,48
		Наполовину		7,39
	40	Полностью	4,98	7,67
		Наполовину		7,43
50	10	Полностью	4,96	7,08
		Наполовину		7,20
	NS 8:9	Полностью	6,6	7,1
		Наполовину		7,1
	40	Полностью	4,62	6,84
		Наполовину		6,87
65	10	Полностью	4,96	7,48
		Наполовину		7,26
	NS 8:9	Полностью	6,51	7,51
		Наполовину		7,56
	40	Полностью	4,5	6,97
		Наполовину		7,03

Выводы

1. Согласно результатам коррозионных испытаний среди растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации (5, 10, 25 и 40%) наиболее коррозивным по отношению к низкоуглеродистой стали Ст3 при 20°C является раствор 10%, а

наименее – 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

2. Для всех исследованных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 20°C характерно снижение скорости коррозии стали во времени.
3. Повышение температуры раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ независимо от его концентрации и наличия примесных элементов ускоряет коррозию стали Ст3 во всех исследованных областях: в объёме раствора, по ватерлинии и в парогазовой фазе, но особенно в двух последних.
4. Увеличение температуры растворов выше 20°C ускоряет коррозию в NS 8:9 сильнее, чем в 10 и 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, поэтому при повышенной температуре, в целом, коррозия в NS 8:9, выше, чем в растворах 10 и 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
5. Независимо от концентрации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и его температуры наибольшая скорость коррозии стали Ст3 наблюдается при её частичном погружении вследствие интенсификации растворения металла в области ватерлинии.

Литература

1. А.Х. Шеуджен, В.Т. Куркаев и Н.С. Котляров, *Агрохимия: Учебное пособие*, Под ред. А.Х. Шеуджена. 2-е изд., перераб. и доп., Майкоп, Афиша, 2006, 1075 с.
2. Б.А. Ягодин, Ю.П. Жуков и В.И. Кобзаренко, *Агрохимия*, М.: Колос, 2002, 584 с.
3. F. F. Mozheiko, T.N. Potkina and I.I. Goncharik, Effect of inhibitors on corrosion resistance of carbon steel in suspended liquid combined fertilizer, *Russ. J. Appl. Chem*, 2008, 81(9), 1705–1709. doi: [10.1134/S1070427208090437](https://doi.org/10.1134/S1070427208090437)
4. С.Д. Эвенчик и А.А. Бродский, *Технология фосфорных и комплексных удобрений*. М.: Химия, 1987, 464 с.
5. D. Ivanova, K. Kamburova, P. Kirilov and L. Fachikov, Mild steel corrosion resistance in liquid fertilizer solutions, *J. Chem. Technol. Metall.*, 2010, 45, 53–58. url: <https://journal.uctm.edu>
6. L. Fachikov, D. Ionova and B. Tzaneva, Corrosion of low-carbon steels in aqueous solutions of ammonium sulfate mineral fertilizer, *J. Chem. Technol. Metall.*, 2006, 41, 21–24. url: <https://journal.uctm.edu>
7. В.А. Милюткин и С.А. Толпекин, Жидкие азотные и азотосеросодержащие удобрения на базе КАС – эффективная альтернатива твердым минеральным удобрениям, *Проблемы современной аграрной науки*, 2020, 71–74.
8. В.С. Пахомов, *Коррозия металлов и сплавов: Справочник: в 2 кн. Книга 2*, М.: Наука и технология, 2013, 544 с.
9. Г.Я. Воробьева. *Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств: Справочное пособие*, М.: Химия. 1975. 816 с.
10. И.Я. Клинов, *Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы: Учебное пособие*. М.: Машгиз, 1960. 511 с.

-
11. P.V. Popovych and Z.B. Slobodyan, Corrosion and electrochemical behaviors of 20 steel and st. 3 steel in ammonium sulfate and nitrophoska. *Mater. Sci.*, 2014, 49(6), 819–826. doi: [10.1007/s11003-014-9679-6](https://doi.org/10.1007/s11003-014-9679-6)
 12. P. Popovych, O. Shevchuk, L. Poberezhna and M. Mazur, Performance of bearing steel structures of vehicle used in transportation of aggressive agricultural materials, *J. Taibah Univ. Sci.*, 2019, 13(1), 563–569. doi: [10.1080/16583655.2019.1607811](https://doi.org/10.1080/16583655.2019.1607811)
 13. G.E. Gornostaeva, G.V. Redkina and Yu.I. Kuznetsov, Corrosion of mild steel and protection against it in environments of a liquid mineral fertilizer–ammonium sulphate, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, 11, 1802–1818. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-25](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-25)
 14. А.Л. Коуль и Ф.С. Ризенфельд, *Очистка газа*, М.: Недра, 1968, 392 с.
 15. Г.Е. Горностаева, Г.В. Редькина и Ю.И. Кузнецов, Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали в растворах сульфата аммония, *Успехи химии в химии и химической технологии*. Сб. науч. тр., М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023, 37, 33–35.

Corrosion behavior of mild steel in ammonium sulfate environments depending on temperature

G.E. Gornostaeva* and G.V. Redkina

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

*e-mail: 444658703z@gmail.com

Abstract

In the present article the corrosion behavior of St3 mild steel in a liquid mineral fertilizer (LMF), namely in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at different concentrations (5, 10, 25, 40% and in a prototype liquid fertilizer LikviFors brand NS 8:9) and temperatures (20, 35, 50 and 65°C) was studied. The evaluation of the corrosiveness of the liquid metallurgy included the study of corrosion of steel in three areas: in the bulk of the liquid, in saturated vapors above the solution, and along the waterline. All investigated solutions of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at 20°C are characterized by a decrease in the steel corrosion rate with time. Increasing the temperature of the LMC leads to an acceleration of corrosion of mild steel, especially along the waterline and in the vapor-gas phase.

Key words: mild steel, corrosion, liquid mineral fertilizers, ammonium sulfate.

Корреляция между методами климатических испытаний и прогнозирование срока службы лакокрасочных систем

Тьы Минь Тиен,^{1*} До Динь Чунг,^{1**} В.Н. Середа² и В.А. Карпов^{2***}

¹Институт тропического материаловедения, Совместный Российско-вьетнамский тропический центр, Кау Зай, Ханой 100000, Вьетнам.

²Институт экологии и эволюции им. Северцова РАН, 119071, Москва, Российская Федерация.

E-mails: *tminbelo@gmail.com;

**trungdodinh@mail.ru;

***wtc-karpov@rambler.ru.

Аннотация

Обеспечение стойкости лакокрасочных материалов (ЛКМ) к воздействию климатических факторов является актуальной проблемой, особенно при их применении в условиях тропиков. При этом испытания в атмосферных условиях (натурные испытания) являются главным методом подтверждения стойкости ЛКМ. Вместе с тем, ускоренные испытания ЛКМ в ряде случаев позволяют ускорить получение предварительных результатов для принятия решения на проведение натурных испытаний. Поиск надежных корреляций результатов натурных и ускоренных испытаний ЛКМ является предметом исследований на протяжении уже десятилетий. Выявление этих корреляций позволяет достаточно быстро оценивать стойкость систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) к воздействию климатических факторов и прогнозировать деградацию их декоративных и защитных свойств.

В этой статье представлены результаты натурных испытаний в течение 5 лет в условиях морской тропической атмосферы Вьетнама трех систем ЛКП для защиты металлов и результаты ускоренных испытаний этих же систем. Получена корреляция деградации свойств ЛКП по показателям блеск и цвет. Прогнозирование срока службы систем ЛКП осуществлялось с учетом рекомендаций ГОСТ 9.401-2018.

Ключевые слова: *стойкость к воздействию климатических факторов, испытания в атмосферных условиях, ускоренные испытания, системы лакокрасочных покрытий, тропический климат, корреляция, прогнозирование срока службы.*

Поступила в редакцию 29.09.2023 г.; После доработки 29.09.2023 г.; Принята к публикации 29.09.2023 г.

Введение

Наиболее распространенным решением проблемы борьбы с коррозией металлических конструкций в атмосферных условиях является нанесение защитных

систем ЛКП. Поэтому задача установления эффективности применения ЛКП в различных климатических условиях (климатические исполнения [1]) является актуальной как производителей, так и потребителей лакокрасочной продукции.

Высокий температурно-влажностный фон, высокая радиация, протяженная береговая линия с морским аэрозолем – основные климатические факторы тропического климата Вьетнама, оказывающих влияние на долговечность ЛКП, особенно применяемых на наружном контуре изделий. Знания о тропической стойкости ЛКП является основой оптимизации эффективности их применения. Основным методом изучения тропической стойкости ЛКП являются климатические испытания, включающие натурные и ускоренные.

Исследования [2] показывают, что результаты испытаний в соленом тумане часто используют [3] при выборе системы покрытий для защиты конструкционной стали в коррозионной среде С2–С5. Однако этот режим далеко не всегда коррелирует с результатами испытаний в атмосферных условиях, так как механизмы старения ЛКП различные. Испытания на циклическое старение лучше коррелирует с испытаниями в атмосферных условиях. Авторы [2] также пришли к выводу, что увеличение коэффициента ускорения в испытаниях снижает коэффициент корреляции с результатами испытаний в атмосферных условиях.

Исследование О.О. Кнудсена и др. [4] показывает взаимосвязь между 4 ускоренными методами испытаний [5–8] и 5-летними испытаниями защитных покрытий в атмосферных условиях по показателю крип-коррозии. Все покрытия проходят испытания в атмосферных условиях в районе Снорре (Норвежское море) в течение 5 лет и одновременно в лаборатории SINTEF проводятся ускоренные испытания. Коэффициенты корреляции использовались для оценки связи между ускоренными и испытаниями в атмосферных условиях. Корреляция рассчитывается как для характеристик максимального крипа, так и для среднего крипа. Результаты показывают, что испытание NOROK [5] и испытание Volvo [8] дают лучшую корреляцию, чем испытание ISO в соляном тумане [6] и испытание Mebon Prohesion [7]. Таким образом, испытание влажным/сухим циклом хорошо коррелирует с испытаниями в атмосферных условиях.

Цзинь Гао и др. [9] представили результаты исследования методом одновременного многофакторного ускорения, имитирующего морскую атмосферу, на характеристики старения систем акрил-полиуретан/эпоксид/углеродистая сталь. Ускоренное испытание состоит из 3-х фаз. Фаза 1: УФ и солевой туман одновременно в течение 4 ч при $t=55\pm 2^\circ\text{C}$; фаза 2: УФ в течение 2 ч при $t=55\pm 2^\circ\text{C}$; 3-я фаза: солевой туман в течение 6 ч при $t=35\pm 2^\circ\text{C}$, где интенсивность УФ-излучения ($\lambda=340\text{ нм}$) составляет $1,05\text{ Вт/м}^2$, а концентрация NaCl составляет 5%. Результаты сравнивались с испытаниями в атмосферных условиях [10] в Ваньнине, Хайнань (Китай) и циклическими ускоренными испытаниями [11]. Результаты испытаний показывают, что корреляция старения указанных систем ЛКП выше при

многофакторном одновременном ускоренном испытании, чем при циклическом ускоренном испытании.

Таким образом, процесс старения систем лакокрасочных покрытий в условиях многофакторного ускоренного испытания ближе к механизму старения покрытия в условиях натуральных испытаний.

М.И. Карякина [12] изучала влияние климатических факторов на старение систем ЛКП и пришла к выводу, что характеристики старения большинства систем покрытий сходны, то есть одинаковые системы покрытий, при испытаниях на разных испытательных станциях с разной атмосферой, будут иметь те же характеристики старения, хотя скорости старения будут отличаться. Это исследование также предполагает, что потеря блеска и меление на ранней стадии старения могут быть выбраны в качестве критериев оценки атмосферостойкости покрытий. Результаты исследования корреляции потери блеска между испытаниями в атмосферных условиях и ускоренным испытанием представлены в виде зависимости потери блеска от времени ускоренного испытания τ_0 и времени испытания в атмосферных условиях t . Исходя из этого, определены моменты времени τ_{0i} и t_i , при которых потеря блеска достигает одинакового значения. По значениям τ_{0i} и t_i можно построить график $\tau = \varphi(\tau_0)$, который представляется в виде аппроксимированной функции $\tau = a \cdot \tau_0^b$. Таким образом, для каждой конкретной системы ЛКП существует своя пара коэффициентов (a, b) , представляющих корреляцию потери блеска.

Целью настоящего исследования является установление корреляционных связей между испытаниями в атмосферных условиях и ускоренными лабораторными испытаниями, поиск надежных показателей оценки стойкости ЛКП к воздействию климатических факторов для прогнозирования срока их службы. Следует подчеркнуть, что степень корреляции зависит от того, какие материалы выбраны для испытаний, какие параметры выбраны для построения корреляций, какие методы выбраны для ускорения и в каких атмосферных условиях проводятся испытания.

Эксперимент

Приготовление образцов

Образец для испытаний представляет собой систему, состоящую из основного металла, грунтовки и покрытия. Испытывались три системы покрытий фирмы Jotun, в которых: алкидная система (АК) включает грунтовку (Jotun Alkyd Primer) и покрытие (Alkyd Jotun Pilot II); эпоксидная система (ЭП) включает грунтовку (Jotun Pengoard Primer) и покрытие (Jotun Pengoard FC); полиуретановая система (ПУ) включает грунтовку (Jotun Pengoard Primer) и покрытие (Hard Top XPCOMPA).

Основной металл – сталь Ст3 с шероховатостью поверхности образцов от 0,5 до 1,14 мкм, размеры образцов 300×150×2 мм – для испытаний в атмосферных условиях и 150×75×2 мм – для ускоренных испытаний. После приготовления образцы

кондиционировались в лабораторных условиях в течение 7 суток. Затем измерялись исходные параметры ЛКП, в частности: толщина покрытия, блеск и цвет.

Метод испытания

Испытания в атмосферных условиях проводились на испытательной станции ДамБай ($109^{\circ}29'$ восточной долготы, $12^{\circ}18'$ северной широты), расположенной на острове Хонче, провинция Кхань Хоа (Вьетнам) с тропическим морским климатом. Образцы помещали на стенд под углом 45° к горизонтали обращенный на юг. Продолжительность испытаний в атмосферных условиях составляет пять лет (07.2016–07.2021). Оценка декоративных и защитных свойств покрытий проводилась каждые три месяца.

Выбор метода ускоренных испытаний, подходящего к условиям станции ДамБай, осуществлялся следующим образом. Во-первых, исходя из климатического исполнения и категория размещения изделия ЛКП [1], был выбран вариант климатического исполнения “ТВ” и категория размещения “1”. Во-вторых, при выборе группы условий эксплуатации ЛКП в соответствии с [15], для варианта “ТВ” и “1” подходит группа условий эксплуатации–ТІ. Наконец, группа условий эксплуатации “ТІ” и тип атмосферы ДамБай III (морская), согласно стандарту [13], соответствует методу испытания номер 9.

Таким образом, ускоренное испытание было проведено по методике 9 стандарта [13]. Это метод циклического ускорения, который имитирует воздействие тропической морской атмосферы и условие эксплуатации изделия ЛКП на открытом воздухе. Цикл (24 часа) включает следующие фазы: фаза 1 – температура $t=55\pm 2^{\circ}\text{C}$ и относительная влажность $RH=97\pm 3\%$ в течение 5 часов; фаза 2 – $t=35\pm 2^{\circ}\text{C}$ и концентрация NaCl 5% в течение 3 ч; фаза 3 – $t=55\pm 2^{\circ}\text{C}$ и $RH=97\pm 3\%$ в течение 5 ч; фаза 4 – $t=60\pm 3^{\circ}\text{C}$, УФ-излучение 290–400 нм, $35\pm 5\text{ Вт/м}^2$, работа в режиме 4–16 (4 мин струя воды, 16 мин сушка). Это условие сохраняется в течение 10 часов; фаза 5 – $t=15\text{–}30^{\circ}\text{C}$ и $RH<80\%$ в течение 1 ч (при лабораторных условиях).

Методы измерения и оценки

Цвет и блеск покрытий измеряли прибором CIELAB X-rite Ci 62 с цветовыми координатами (L^* , a^* , b^*) и прибором RHO-NGT 20/60/85 Trio, под углом 60° . Коррозию оценивали после каждого цикла визуально по 6-балльной шкале или, при необходимости, с помощью 10-кратной лупы, согласно рекомендаций [14].

Корреляция потери блеска определяли по периодам испытаний в атмосферных условиях (месяцы) и числу циклов ускоренным испытанием, при которых блеск достигал одинакового значения. Аналогичным образом определялась и корреляция цветов.

Степень коррозии испытуемых образцов определялась через каждый цикл испытаний, и фиксировался момент начала появления коррозии по баллам. Срок

службы покрытия был спрогнозирован в соответствии с рекомендациями [13], при этом ускоренные испытания проводились до тех пор, пока коррозионная стойкость не превысила балл-3 (суммарная площадь коррозии не более 1%) по [14]. Коэффициент ускорения был принят равным 18 для условий *T1*.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения исходных параметров систем ЛКП представлены в таблице 1. Статистика метео- и специальных параметров на станции ДамБай за 5 лет испытаний (с 07.2016 по 07.2021) представлена в таблице 2.

Таблица 1. Системы ЛКП и их параметры до проведения испытаний в атмосферных условиях и ускоренных испытаний.

Система покрытия	Общая толщина, мкм		Блеск		Цвет, (L*, a*, b*)					
	Поле-исп	Уск-исп	Поле-исп	Уск-исп	Испытания в атмосферных условиях			Ускоренные испытания		
					L*	a*	b*	L*	a*	b*
АК	42	40	80	76	89,34	-2,24	11,67	89,12	-1,99	10,22
ЭП	78	72	75	73	25,36	-3,61	-35,74	25,41	-3,59	-34,28
ПУ	78	83	89	86	92,37	-1,53	3,84	92,86	-1,39	4,52

Таблица 2. Средние за 5 лет значения метео- и специальных параметров на станции ДамБай.

Температура, °С	Отн. влажность, %	Солнечное излучение, МДж/м ²	УФ, МДж/м ²	Количество осадков, мм	Осаждение СГ, мг/м ² ·сут	Осаждение SO ₂ , мг/м ² ·сут
27,3	80	6722	309	1677	45–60	4,1–4,5

Данные по изменению цвета, потере блеска и степени коррозии для систем покрытий, испытанных в атмосферных условиях, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Данные испытаний в атмосферных условиях на станции ДамБай.

Время, месяц	Изменение цвета, ΔE			Потеря блеска			Степень коррозии		
	АК	ЭП	ПУ	АК	ЭП	ПУ	АК	ЭП	ПУ
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	2,23	3,75	8,36	13	27	35	0	0	0

5	2,84	4,44	8,91	25	46	50	1	0	0
8	3,36	4,97	9,66	32	62	61	2	0	0
11	3,75	5,46	10,12	38	65,4	76	3	0	0
14	4,01	5,95	10,78	44	68,0	80,3	3	0	0
17	4,57	6,15	11,13	51	69,6	82,4	4	1	0
20	4,92	6,77	11,67	57	70,3	84,2	4	2	0
23	5,21	7,24	12,23	64	70,9	84,9	4	2	1
26	5,75	7,69	12,59	70	71,5	85,3	4	3	2
29	6,12	8,13	12,87	72,6	72,4	85,6	5	4	2
32	6,59	8,85	13,14	75,4	73,3	86,0	5	4	3
35	–	9,44	13,46	–	73,5	86,5	–	4	3
38	–	10,31	13,75	–	73,8	86,9	–	4	3
41	–	10,8	13,96	–	74,0	87,5	–	5	4
47	–	–	–	–	–	–	–	5	4
60	–	–	–	–	–	–	–	5	4

Результаты измерения изменения цвета, потери блеска и степень коррозии красок после ускоренных испытаний представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4. Данные замера декоративных свойств после ускоренных испытаний.

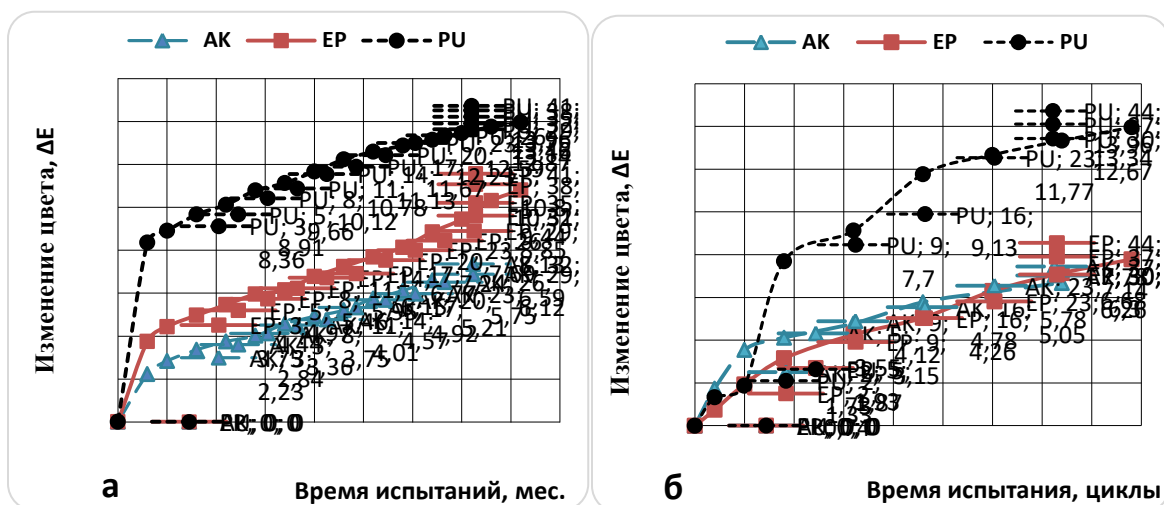
Количество циклов	Изменение цвета, ΔE			Потеря блеска		
	АК	ЭП	ПУ	АК	ЭП	ПУ
0	0	0	0	0	0	0
2	1,73	0,74	1,33	3	3	1
5	3,55	1,93	1,87	8	6	3
9	4,12	3,15	7,70	14	11	6
16	4,78	4,26	9,13	26	14	8
23	5,78	5,05	11,77	34	19	11
30	6,26	6,3	12,67	41	39	32
37	6,68	7,14	13,34	46	52	50
44	–	7,78	13,96	–	58	62
51	–	–	–	–	65	72
58	–	–	–	–	68	74

Таблица 5. Данные по степени коррозии после ускоренных испытаний.

Система ЛКП	Момент начала появления коррозии (балл), количество циклов		
	Балл-1	Балл-2	Балл-3
АК	9	13	19
ЭП	28	33	39
ПУ	40	51	58

Анализ изменения цвета

Из рисунка 1 видно, что при испытаниях в атмосферных условиях и ускоренных испытаниях на всех ЛКП наблюдаются аналогичные изменения кривых зависимости изменения цвета от времени испытаний, так как цвет значительно изменяется в течение начального периода испытаний, а затем замедляется.

**Рисунок 1.** Изменение цвета лакокрасочных систем при испытаниях в атмосферных условиях (а) и ускоренных (б) испытаниях.

При испытаниях в атмосферных условиях после 3-х месяцев испытаний на всех системах ЛКП наблюдались точки, в которых происходило изменение наклона кривых. В то время как в ускоренном испытании точки, в которых происходило изменение наклона кривых, появляются на 5-м цикле испытаний для АК, на 9-м цикле для ЭП и ПУ; степень потери цвета (ΔE) за первые 5 циклов для АК – 3,55, для ЭП – 1,93 и для ПУ – 1,87. Таким образом, стойкость пленкообразователя продлевает время до появления точек, в которых происходит изменение наклона кривых и ограничивает степень изменения цвета на ранних стадиях.

Корреляция определялась по времени испытаний в атмосферных условиях (месяцы) и количеству циклов ускоренных испытаний (суток), когда изменение цвета

систем лакокрасочных покрытий достигало одинакового значения. Анализ полученных данных показывает, что метод ускорения дает линейную корреляцию с испытаниями в атмосферных условиях с коэффициентом R^2 около 0,96 для всех трех испытываемых систем лакокрасочных покрытий.

Анализ потери блеска

Из рисунка 2, для испытаний в атмосферных условиях, за исключением ЛКП АК, которая имеет регулярно меняющийся блеск, на двух других системах лакокрасочных покрытий сначала наблюдается сильный наклон кривых зависимости изменения потери блеска от времени испытаний, затем после достижения точки изгиба происходит уменьшение наклона кривой. Система ЭП имеет точку изгиба через 8 месяцев испытаний с потерей блеска 83%, система ЛКП ПУ имеет точку изгиба через 11 месяцев с потерей блеска 85%. Таким образом, основной блеск теряется после достижения точек изгиба. Для системы ЛКП ПУ, который имеет более высокую стойкость к воздействию климатических факторов, чем ЭП, изгиб происходит позже.

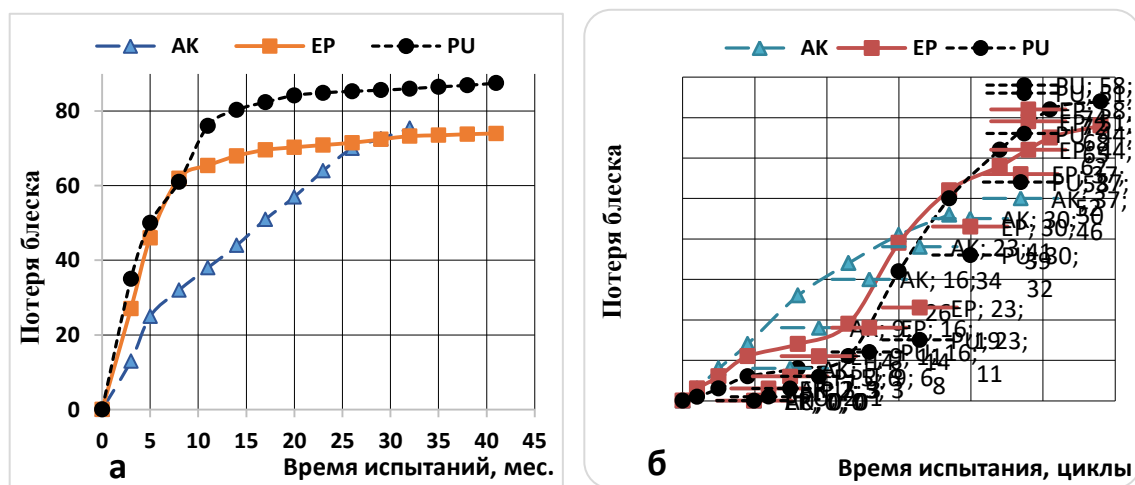


Рисунок 2. Потеря блеска лакокрасочных систем при испытаниях в атмосферных условиях (а) и ускоренных (б) испытаниях.

Для ускоренных испытаний, кроме системы АК с регулярно меняющимся блеском, на остальных двух системах наблюдалось медленное изменение степени блеска на первом этапе, затем после достижения первой точки изгиба (на цикле 23) наблюдалось более значительное изменение степени блеска и по достижении второй точки изгиба кривых (на цикле 51) опять наблюдалось замедление изменения степени блеска (аналогично испытаниям в атмосферных условиях). Степень потери блеска в точках изгиба 1 и 2 для системы ЭП составляет (26 и 89%), а для системы ПУ – 13 и 84%. Для первой точки изгиба потеря блеска системой ПУ, которая имеет более высокую стойкость к воздействию климатических факторов, чем ЭП, меньше.

Таким образом, системы с более стойкими к воздействию климатических факторов пленкообразователями меньше теряют блеск на ранних стадиях испытаний. Основной блеск теряется после достижения 2-й точки изгиба, что хорошо согласуется с состоянием ЛКП при испытаниях в атмосферных условиях после достижения точки изгиба. Таким образом, за исключением начального этапа испытаний, характер потери блеска при ускоренном испытании похож на испытания в атмосферных условиях, то есть резко увеличивается до достижения второй точки изгиба, а затем медленно увеличивается до тех пор, пока блеск почти не исчезнет.

Корреляцию определяли по времени испытаний в атмосферных условиях и количеству циклов ускоренных испытаний, когда потеря блеска системы ЛКП достигает одинакового значения. Анализ показывает, что метод ускорения дает линейную корреляцию с испытаниями в атмосферных условиях с коэффициентом R^2 около 0,90 для систем ЛКП ЭП и ПУ и 0,98 для АК.

Характеристики изменения цвета и потери блеска систем ЛКП

Характеристики потери блеска и изменения цвета на начальном этапе испытаний в атмосферных условиях отличаются от аналогичных характеристик при ускоренных испытаниях, так как в дополнение к погодным факторам (ультрафиолетовая составляющая солнечного излучения, температурно-влажностный фактор, наличие хлоридов и т. д.), которые также присутствуют при ускоренных испытаниях, существуют и другие факторы (механические и биологические), характерные для испытаний в атмосферных условиях, которые также существенно влияют на снижение блеска и изменение цвета.

К механическим факторам относятся физические воздействия частиц пыли, переносимых ветром с различной скоростью, которые могут повредить ЛКП, вызывая царапины и трещины и износ покрытия. Биологические факторы возникают в результате жизнедеятельности микроорганизмов, которые выделяют много активных веществ, способных нанести вред, создавая более агрессивную среду. Поэтому во многих случаях наблюдается на ранних стадиях испытаний в атмосферных условиях, что блеск и обесцвечивание исчезают быстрее, чем при ускоренных испытаниях, особенно когда испытания в атмосферных условиях начинаются в период (сезон) с высокой агрессивностью окружающей среды. Июль (время начала испытаний в атмосферных условиях) – время с наиболее суровой погодой на станции ДамБай из-за высокого температурно-влажностного фона, сильной радиации и сильного муссона.

Природа пленкообразующего полимера оказывает основное влияние на стойкость цвета и блеска покрытия. Более стойкие к воздействию климатических факторов системы ЛКП замедляют процесс старения декоративных свойств. Это хорошо видно при оценке результатов первых этапов ускоренных испытаний.

Внешний вид образцов при испытаниях в атмосферных условиях и ускоренных

испытаниях показан на рисунках 3–5.

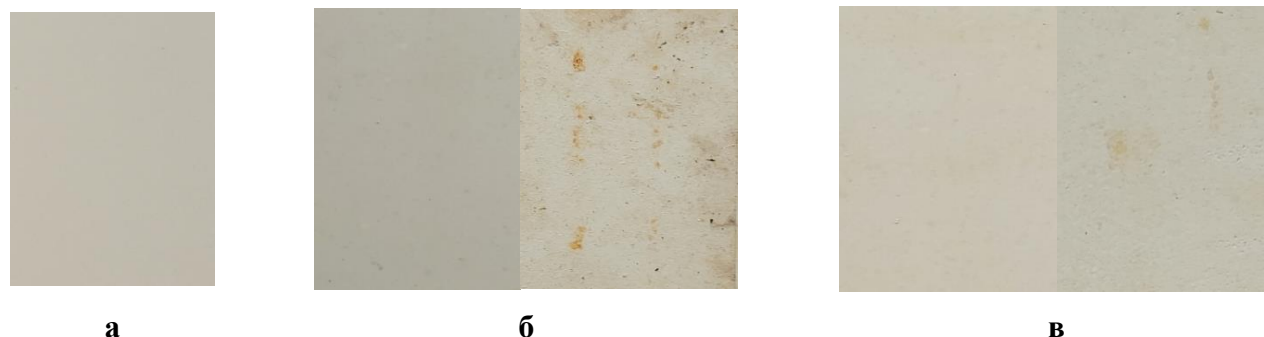


Рисунок 3. Процесс деградации системы ЛКП АК при испытаниях в атмосферных условиях и ускоренных испытаниях. (а) начало, (б) после 1 и 2 лет испытаний в атмосферных условиях, (в) после 11 и 19 циклов ускоренных испытаний.

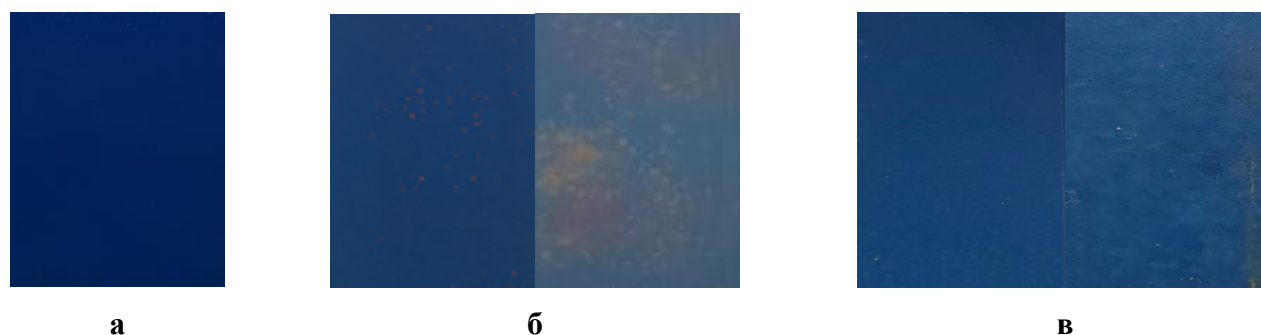


Рисунок 4. Процесс деградации системы ЛКП ЭП при испытаниях в атмосферных условиях и ускоренных испытаниях. (а) начало, (б) после 2 и 4 лет испытаний в атмосферных условиях, (в) после 28 и 39 циклов ускоренных испытаний.

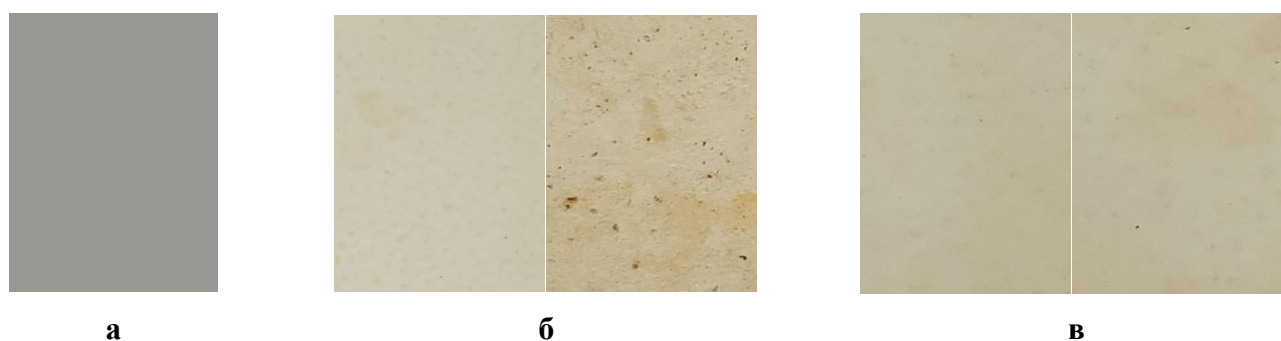


Рисунок 5. Процесс деградации системы ЛКП ПУ при испытаниях в атмосферных условиях и ускоренных испытаниях. (а) начало, (б) после 3 и 5 лет испытаний в атмосферных условиях, (в) после 43 и 58 циклов ускоренных испытаний.

Срок службы ЛКП

Результаты ускоренных испытаний показывают, что время достижения коррозионной стойкости балла-3 для системы АК фиксируется через 19 циклов, для системы ЭП – через 39 циклов, а для системы ПУ – через 58 циклов.

При испытаниях в атмосферных условиях время, когда коррозионная стойкость достигала балла-3, для системы АК было зафиксировано через 11 месяцев, для покрытия ЭП – через 26 месяцев, а для системы ПУ – через 32 месяца. Согласно [13], коэффициент ускорения принимается равным 18 для условий *Tl*, поэтому для системы АК прогнозируемое время достижения коррозией точки-3 составляет после $19 \cdot 18 : 365 = 0,94$ года, при этом отклонение от результатов испытаний в атмосферных условиях составляет $\sim 0\%$. Так же и для системы ЭП $39 \cdot 18 : 365 = 1,92$ года, отклонение 11,5%; для системы ПУ $58 \cdot 18 : 30 = 2,86$ года, отклонение $\sim 7\%$.

С учетом ошибки прогнозирования метода ускоренного испытания по стандарту ($\pm 10\%$) за хороший результат можно принять только систему АК. Объяснено это может быть тем, что для стандарта ГОСТ 9.401 корреляция между количеством циклов испытаний и сроком службы была сделана на основании исследований систем ЛКП с невысокими сроками службы (например, срок службы ЛКП систем в условиях эксплуатации морского тропического климата – до 1 года.) Увеличение количества циклов ускоренных испытаний (для системы ЭП – 39, для системы ПУ – 58) привело к большему отклонению результатов ускоренных от испытаний в атмосферных условиях.

Выводы

1. Воздействие агрессивных климатических и биологических факторов в своей совокупности определяют интенсивность деградации декоративных и защитных свойств систем ЛКП различной химической природы.
2. Для системы ЛКП АК результаты исследований по методикам ГОСТ 9.401 с учетом условий применения покрытия регламентированных ГОСТ 9.104 дают хорошую корреляцию между ускоренными и натурными испытаниями в условиях морского тропического климата.
3. Взаимосвязь между испытаниями в атмосферных условиях и ускоренными испытаниями можно установить только в том случае, если известен химический состав ЛКП, влияние на него ряда важных факторов, например, состав загрязняющего вещества, спектрального распределения потока солнечного излучения, температуры нагрева образца, тип и циклы увлажнения поверхности образца и относительной влажности окружающего воздуха и т.д. Все это требует проведения дальнейших комплексных исследований.

Подтверждение

Это исследование было поддержано Совместным Российско-Вьетнамским Тропическим научно-исследовательским и технологическим центром в рамках проекта «Исследование по поискам моделей для прогнозирования срока службы некоторых защитных для металлов красок в условиях тропического климата Вьетнама».

Литература

1. ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.
2. O.O. Knudsen, A.W.B. Skilbred, A. Loken, B. Daneshian and D. Hoche. Correlations between standard accelerated tests for protective organic coatings and field performance. *Mater. Today Commun.*, 2022, 31, 103729. Doi: [10.1016/j.mtcomm.2022.103729](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103729)
3. ISO 12944-6:2018. Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 6: Laboratory performance test methods.
4. O.O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, and S. Nijjer. Accelerated testing: Correlation between four accelerated tests and five years of offshore field testing, *J. Prot. Coat. Linings.*, 2001, 18(12), 52–56.
5. NORSOK M501, Surface Preparation and Protective Coatings
6. ISO 7253, Paints and Varnishes–Determination of Resistance to Neutral Salt Spray, 1984.
7. NORDTEST NT BUILD 228 Building Materials, Coating Systems on Materials: Resistance and Protective Value (1990).
8. Volvo 1375 Procedure 2A, Volvo Corporate Standard 1027.
9. Jin Gao, Wei Hu, Rui Wang and Xiaogang Li. Study on a multifactor coupling accelerated test method for anticorrosive coatings in marine atmospheric environments, *Polym. Test.*, 2021, 100, 107259. doi: [10.1016/j.polymertesting.2021.107259](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107259)
10. GB/T 9276-1996. Natural Weather Exposure Test Method for Coatings.
11. ASTM D5894-05. Standard Practice For Cyclic Salt Fog/UV Exposure Of Painted Metal.
12. М. И. Карякина. *Испытание лакокрасочных материалов и покрытий*. Москва – Химия, 1988.
13. ГОСТ 9.401-2018. Покрытия Лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.
14. ГОСТ 9.407-2015. Покрытия Лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида.
15. ГОСТ 9.104-79. Покрытия лакокрасочные. Группы условий эксплуатации

Correlation between climate testing methods and service life prediction for paint systems

Chu Minh Tien,¹ Do Dinh Trung,¹ V.N. Sereda² and V.A. Karpov²

¹*Institute of Tropical Durability, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Cau Giay, Hanoi 100000, Vietnam.*

²*Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, 119071, Moscow, Russian Federation*

E-mails: *tminbelo@gmail.com;

**trungdodinh@mail.ru;

***wtc-karpov@rambler.ru.

Annotation

Ensuring the durability of paintwork materials (PWM) to the effects of climatic factors is a necessary problem, especially when they are used in tropical conditions. Wherein, tests in atmospheric conditions (field test) are the main method for confirming the durability of PWM. With that, accelerated testings of PWM in many cases allow to accelerate the receipt of preliminary results for making a decision to conduct field tests. The search for reliable correlations between the results of field and accelerated tests of PWM has been the subject of research for decades. The identification of these correlations allows to quickly assess the durability of paint coating systems (PCS) to the effects of climatic factors and predict the degradation of their decorative and protective properties.

This article presents the results of field tests for 5 years in the marine tropical atmosphere of Vietnam of three PCS for the protection of metals and the results of accelerated tests of the same systems. A correlation was obtained for the degradation of PCS properties in terms of gloss and color. Predicting the service life of PCS was carried out taking into account the recommendations of GOST 9.401-2018.

Keywords: *durability to climatic factors, atmospheric testing, accelerated testing, paint coating systems, tropical climate, correlation, service life prediction.*

УДК 620.197.3

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЛИК В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ВЛАГИ

О.А. Гончарова,* Н.Н. Андреев и В.А. Мамонов

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

E-mail: goncharova_oa@inbox.ru

Аннотация

Летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) широко используются в защите черных и цветных металлов от атмосферной коррозии. Возможность, хотя бы частичной, герметизации пространства является одним из важнейших условий, которые создают предпосылку для эффективного использования ЛИК. Однако имеются и некоторые факторы, которые ограничивают применение ЛИК. Интенсивная конденсация влаги, является одним из таких факторов, поэтому способность некоторых ЛИК сохранять защитные свойства в столь жестких условиях заслуживает особого внимания. В настоящей статье рассматривается защита металлов с использованием ЛИК, в условиях периодической конденсации влаги на металлах и сплавах.

Ключевые слова: *летучие ингибиторы коррозии, адсорбция, атмосферная коррозия, азеотропные смеси, периодическая конденсация влаги.*

Поступила в редакцию 09.06.2023 г.; После доработки 09.06.2023 г.; Принята к публикации 09.06.2023 г.

Введение

Летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) находят широкое применение в практике защиты черных и цветных металлов во влажных атмосферах, преимущественно при транспортировке и хранении изделий и полуфабрикатов [1–3]. Возможность, хотя бы частичной, герметизации пространства (упаковочного или рабочего в самом изделии) является одним из важнейших условий, которые создают предпосылку для эффективного использования ЛИК. Однако, долгое время считалось, что интенсивная конденсация влаги внутри такого пространства препятствует применению ЛИК из-за того, что вызывающие ее теплообменные процессы приводят к локальному снижению поверхностной концентрации ЛИК и инициированию коррозии.

Существует несколько путей предотвращения коррозии, возникающей в условиях интенсивной конденсации влаги на металлических поверхностях. Один из них подробно рассмотрен в работе [4] и заключается в использовании ЛИК,

образующих с водой азеотропные смеси. При всей эффективности такого подхода, продемонстрированного авторами на примере защиты черных металлов ЛИК типа аминов–ИФХАН–8, он еще относительно мало изучен.

Другой путь эффективной защиты металлов от коррозии в столь жестких условиях заключается в использовании ЛИК, способных формировать на металлах нанослой, которые прочно связаны с поверхностью металла. Они трудно десорбируются в воду, конденсирующуюся на металлических поверхностях. Такая возможность может реализоваться при хемосорбции органических соединений, которая в значительной степени носит необратимый характер. Это обстоятельство отличает действие ЛИК при борьбе с атмосферной коррозией от давно известного и успешного применения в теплоэнергетике пленкообразующих ингибиторов коррозии типа октадециламина $C_{18}H_{37}NH_2$ (ОДА) [6, 7].

Молекулы ОДА, адсорбированные на стали при повышенных температурах, не только прочно связаны с поверхностью, но и плотно упакованы в пленке, что придает ей гидрофобизирующее действие. К сожалению, наличие столь длинного алкила в составе ОДА, в условиях обычного хранения и транспортировки металлических изделий, не являются летучими. Неслучайно И.Л. Розенфельд с сотр. [8] не обнаружили защитного действия ОДА при испытаниях в условиях, имитирующих конденсацию атмосферной влаги на поверхности низкоуглеродистых сталей. Однако в последние несколько лет в ИФХЭ РАН разработан принципиально новый способ повышения устойчивости адсорбционных слоев ЛИК, который получил название камерная защита [8]. Основные идеи метода просты. Повышая температуру в замкнутом объеме (камере), можно добиться роста давления паров малолетучих в нормальных условиях ингибиторов до уровня, обеспечивающего быстрое формирование на металле защитных адсорбционных слоев из газовой фазы. При снижении температуры и разгерметизации системы за счет низкого давления паров ингибиторов адсорбционные слои будут медленно улетучиваться с поверхности, обеспечивая длительное защитное последствие. Так, при обработке стали в парах ОДА в течении часа при температуре $120^\circ C$ происходит торможение иницирования коррозии более чем в 100 раз [9].

Однако при нормальных условиях хемосорбция обычно протекает с небольшой скоростью [10], повышение же температуры для ее ускорения применительно к консервации металлических изделий возможно далеко не всегда. В связи с этим для разработки ЛИК, способного эффективно защищать металлы в условиях периодической конденсации влаги на их поверхности, требуется поиск ингибиторов коррозии с меньшей молекулярной массой и/или другой химической структурой, обеспечивающей достаточную их летучесть.

Важной особенностью хемосорбции является ее высокая селективность по отношению к различным адсорбентам, т.е. металлам. Определенные возможности для разработки ЛИК, эффективного для защиты многих металлов и сплавов в заданных

условиях, открывает использование смеси летучих компонентов. Некоторые из них нередко обладают высокими защитными свойствами по отношению к одним металлам, но могут даже ускорять коррозию других. Ярким примером таких соединений являются многие низшие, а, следовательно, достаточно летучие амины, защищающие стали различных марок, но стимулирующие ее при контакте с медью и ее сплавами.

В настоящей работе исследовалась возможность эффективной защиты черных и цветных металлов летучими органическими соединениями, в том числе широко известными ЛИК в жестких условиях ежесуточной конденсации влаги и высокой относительной влажности воздуха $H=98\pm 2\%$.

Методика проведения эксперимента

Коррозионные испытания проводили на прямоугольных пластинах из низкоуглеродистой стали (Ст3), меди (М1), цинка (Ц0) и алюминиевого сплава Д16. В некоторых случаях использовали также образцы из латуни (Л63) и серого чугуна (СЧ–18–20). Перед испытаниями образцы зачищали наждачными бумагами различной зернистости, обезжиривали этанолом и сутки выдерживали над хлористым кальцием в эксикаторе.

Антикоррозионные свойства ЛИК в условиях периодической конденсации влаги на металлах оценивали по методике, предложенной И.Л. Розенфельдом с сотр. [7].

Для создания условий периодической конденсации влаги использовали устройство, изображенное на рисунке 1.

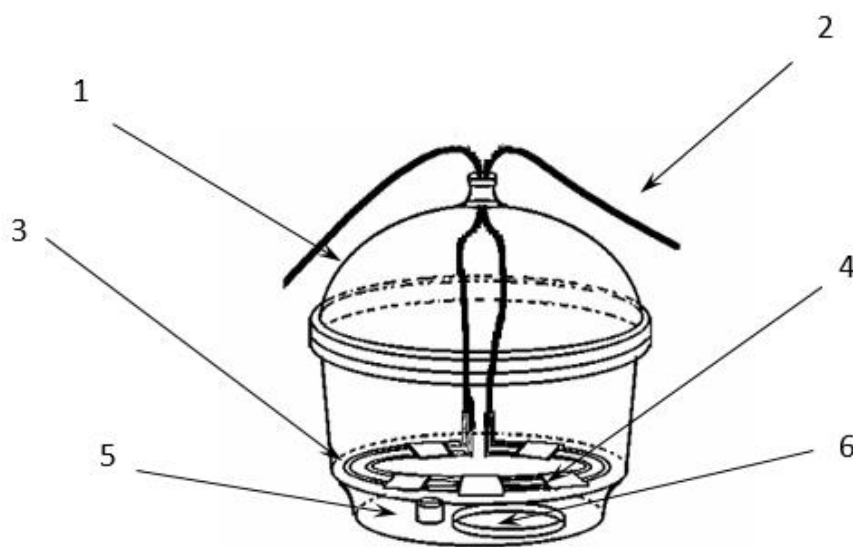


Рисунок 1. Ячейка для испытаний эффективности ЛИК в условиях периодической конденсации влаги: 1–вакуумный эксикатор; 2–каучуковый шланг; 3–стеклянный теплообменник; 4–металлические образцы; 5–навеска ЛИК; 6–чашка Петри с водой.

Ячейка представляла собой вакуумный эксикатор со встроенным теплообменником. На дно устанавливали стеклянный бюкс с навеской ЛИК и/или чашку Петри с 10 мл дистиллированной воды. Образцы выдерживали в парах ЛИК 3 суток. На 4-е сутки через шланги, выведенные из крышки ячейки, по трубкам теплообменника начинали ежедневно в течение 3 часов пропускать воду с температурой $t=5-7^{\circ}\text{C}$. При этом температура воздуха внутри эксикатора $22\pm 2^{\circ}\text{C}$. Это вызывало обильную конденсацию паров на самом теплообменнике и размещенных нем металлических образцах. Продолжительность опытов составляла 3 недели. Эффективность ЛИК определяли по наличию коррозионных поражений на образцах, которые оценивали визуально (см таблицу 1 и 2): (++)—полная защита образцов; (+)—на образцах имеются незначительные коррозионные поражения; ($\pm$)—слабая защита; (—)—отсутствие защиты.

Результаты и их обсуждение

Среди известных ЛИК имеется немало химических соединений различных классов. Они уже опробованы на практике или хорошо зарекомендовали себя в натурных испытаниях во влажных атмосферах при соответствующей упаковке металлических образцов [1].

Наряду с ними в настоящей работе испытывались некоторые соединения, известные своими ингибиторными свойствами в водных растворах и обладающих по нашим расчетам достаточным давлением насыщенных паров, чтобы они могли использоваться в качестве ЛИК, т.е. $p_s \geq 10^{-5}$ мм рт.ст. Для сравнения, таблицах 1–2 представлены результаты, полученные в аналогичных испытаниях не только в настоящей работе, но и в ранее опубликованных статьях [11–13].

Наиболее широко известными ЛИК, особенно для защиты черных металлов, являются органические основания, в первую очередь амины. Они могут значительно отличаться основностью и для сильных оснований помимо адсорбции органического ингибитора повышение им pH водного раствора безусловно играет позитивную роль в защите черных металлов. Давно известно [7], что сильные основания (гексаметиленимин с pK_a 11,0, пиперидин с pK_a 11,22 и циклогексиламин с pK_a 10,64), испытанные в качестве ЛИК полностью предотвратили появление коррозии на стали в условиях периодической конденсации влаги в течение 10 сут. Напротив, в тех же условиях более слабые основания – бензиламин (pK_a 9,34), моноэтаноламин (pK_a 9,50), морфолин (pK_a 8,33) и фурфуроламин (pK_a 8,89) столь высокий уровень защиты не обеспечивали.

Таблица 1. Защита металлов парами N-содержащих оснований в условиях 100%-ной влажности и периодической конденсации влаги на образцах

Летучий ингибитор	Сталь Ст 3	Медь	Цинк	Сплав Д16	Латунь	Чугун
ИФХАН–8*	++	-	-	-	Не испыт.	++
N,N–диметилбензиламин	+	±	-	+	Не испыт.	Не испыт.
(3-амино-пропил)- триэтоксисилан	±	±	±	+	±	-
Морфолин	+	-	-	-	Не испыт.	Не испыт.
Диморфолинфенилметан	+	±	+	±	-	±
Морфолино-метил- циклогексанон**	+	++	-	++	Не испыт.	Не испыт.
1-Морфолино-2-метил- пентанон-3**	++	++	-	++	Не испыт.	Не испыт.
N-бензилбензилиденимин	±	+	-	+	±	-
N-этанолбензилиденимин	+	+	-	+	+	-
N-циклогексилбензили- денимин	+	-	±	±	Не испыт.	Не испыт.
N-алкилбензилиденимин	+	-	±	±	Не испыт.	Не испыт.
N-кротонбензилиден-имин	+	-	-	±	Не испыт.	Не испыт.
1-Диэтиламино-2-метил- бутанон-3	+	±	-	-	±	±
1-Диэтиламино-2-метил- пентанон-3**	++	+	-	-	Не испыт.	Не испыт.
1-Гексаметиленимино-2- метил-пентанон-3**	++	+	-	++	Не испыт.	Не испыт.
Пиперидино-метил- циклогексанон**	+	++	-	++	Не испыт.	Не испыт.
Оксим 1-диэтиламино-2- метил-бутанона-3	+	±	-	-	Не испыт.	Не испыт.

Примечание. Результаты, отмеченные индексом * взяты из работы [4], **–из [11].

Таблица 2. Защита металлов парами органических кислот, их солей и смесевых ЛИК в условиях 100%-ной влажности и периодической конденсации влаги на образцах

Летучий ингибитор	Сталь Ст 3	Медь	Цинк	Сплав Д16	Латунь	Чугун
Бензойная кислота*	±	±	-	±	-	-
Диалкиловый эфир фосфорной кислоты (ДАФ)	-	+	±	+	Не испыт.	-
1,2,3-Бензотриазол	-	++	±	++	+	-
3-Аминотриазол	-	±	-	++	Не испыт.	-
Диалкилфосфат N,N-ди-метилбензиламина	±	++	+	++	Не испыт.	Не испыт.
ДАФ+ИФХАН-8 (1:3)	++	-	+	±	Не испыт.	+
ИФХАН-8+БТА (3:1)	++	-	±	+	Не испыт.	+
(1:1)	-	+	±	+		+
(1:3)		++	±	+		-
ИФХАН-8+3-амино-триазол (1:1)	++	-	±	±	Не испыт.	++
ИФХАН-8М	++	-	+	+	Не испыт.	++
Бензоат N,N-диметил-бензиламина	+	-	-	±	Не испыт.	Не испыт.
Бензоат N-этанолбензилиденимина	+	+	±	+	+	-
ИФХАН-67*	++	+	+	++	+	+
ИФХАН-67М	++	++	++	++	++	++
ИФХАН-118	++	++	±	+	++	++
ИФХАН-118+(3-амино-пропил) триэтоксисилан	++	++	+	++	Не испыт.	+

Примечание. Результаты, отмеченные индексом * взяты из работы [12].

Однако, высокая основность ЛИК может негативно сказываться на коррозионной устойчивости цветных металлов, особенно сплавов алюминия, и лакокрасочных покрытий. При отсутствии конденсации паров воды этот эффект может и не

проявляться, но в рассматриваемых в настоящей статье условиях это обстоятельство может вызвать даже стимулирование коррозии. В связи с этим в настоящей работе в качестве ЛИК исследовались преимущественно слабые основания, причем не только амины (морфолин, N, N-диметилбензиламин с $pK_a=9,02$), но и продукты их конденсации с альдегидами (азометины или основания Шиффа), которые обычно обладают на 1–2 порядка меньшим pK_a , чем исходные амины. Представляют интерес и исследованные ранее β -аминокетоны [11, 14], основность которых благодаря электроноакцепторным свойствам карбонильной группы также ниже, чем соответствующих аминов. Например, для самого известного ЛИК этого класса 1-диэтиламино-2-метил-бутанона (ИФХАН-1) $pK_a=7,93$.

Оказалось, что, несмотря на низкую основность, морфолин и N, N-диметилбензиламин существенно замедляют коррозию стали, хотя и не подавляют ее полностью (таблица 1). N, N-диметилбензиламин проявляет ингибирующие свойства также по отношению к меди и алюминиевому сплаву Д16. Как уже сообщалось ранее [4], ЛИК аминного типа, образующий азеотроп с водой (ИФХАН–8) надежно защищает сталь и чугун, но в рассмотренных условиях, к сожалению, даже не замедляет коррозию цветных металлов.

Нельзя признать удачной и попытку придать поверхности металла гидрофобные свойства за счет адсорбции (3-аминопропил) три-этоксисилана, который существенно замедляет коррозию лишь сплава Д16, в случае других металлов вызываемый им защитный эффект невелик.

Еще в работе [14] высокая эффективность β -аминокетонов при защите от коррозии черных и цветных металлов связывалась с их хемосорбцией за счет образования донорно-акцепторных связей с поверхностью не только амина, но и карбонильной группой. Среди исследованных нами ЛИК этого класса, ингибированные бумаги из которых отлично зарекомендовали себя при длительной защите различных металлов (8 лет) в промышленной атмосфере, имеется несколько соединений, которые полностью защищают от коррозии не только низкоуглеродистую сталь, но и медь или алюминиевый сплав Д16 (таблица 1). Показательно, что такими свойствами обладают производные очень слабого основания–морфолина, тогда как он сам практически не замедляет коррозию цветных металлов и сплавов. Несомненно к достоинствам лучших ЛИК класса β -аминокетонов является сохранение ими в столь жестких условиях высокого уровня защиты низкоуглеродистой стали, меди и сплава Д16. Недостатком же является полное отсутствие защиты ими цинка и способность отрицательно воздействовать на некоторые лакокрасочные покрытия [15]. Перевод же β -аминокетона в соответствующий оксид, по-видимому, не улучшает его защитных свойств в условиях обильной конденсации паров воды на металлах.

Азометины, уступают лучшим ЛИК класса β -аминокетонов в защите низкоуглеродистой стали, меди и сплава Д16. Среди них не обнаружено ни одного

ЛИК, который бы полностью предотвращал коррозию в рассматриваемых условиях какого-нибудь из перечисленных металлов. Однако некоторые из них способны лучше защищать цинк, а простота синтеза и доступность сырья при производстве азометинов дает возможность использовать их в качестве одного из компонентов смесового ЛИК.

Следует отметить, что наибольшие затруднения вызывает в рассматриваемых условиях защита с помощью ЛИК типа аминов цинка. Лучшие результаты получены в случае диморфолинфенилметана, но это соединение оказалось малоэффективным для меди, латуни, сплава Д16 и чугуна.

Летучие соли органических карбоновых кислот, давно известны в качестве ЛИК [1], хотя сами кислоты в этой функции обычно не эффективны, что показывает пример бензойной кислоты (таблица 2). Однако, диалкиловый эфир фосфорной кислоты (ДАФ) даже в столь жестких условиях демонстрирует хорошую защиту сплава Д16 и меди. К сожалению, это соединение не оказывает защитного действия на черные металлы. Интересно, что, по-видимому, единственная широко используемая на практике, в том числе и в качестве ЛИК, NH-кислота-1,2,3-бензотриазол (БТА) лучше ДАФ защищает медь и ее сплавы. Тот факт, что БТА хорошо защищает медь и латунь неудивителен, однако следует отметить полное подавление им коррозии алюминиевого сплава Д16. Менее эффективен как ЛИК, чем БТА при защите меди и цинка 3-аминотриазол, но и он предотвращает появление коррозии на алюминиевом сплаве.

Заслуживает внимания попытка усиления защитных свойств по отношению к цветным металлам и сплавам уникально эффективного по отношению к черным металлам ЛИК–ИФХАН–8. Так, небольшие добавки ДАФ к ИФХАН–8 не ухудшает защиты смесовым ЛИК низкоуглеродистой стали, несколько ослабляет защиту чугуна, но улучшает защиту цинка. К сожалению, им не защищается медь и очень слабо ингибируется в этих условиях коррозия сплава Д16.

Комбинация ИФХАН–8 с 3-аминотриазолом, по-видимому, не разрушает азеотропную смесь его с водой, сохраняя прекрасную защиту не только стали, но и чугуна. Однако при этом защиты меди не происходит вообще, а коррозия цинка и сплава Д16 замедляется слишком слабо, чтобы признать такой ЛИК хотя бы отчасти эффективным и по отношению к цветным металлам. Один из лучших ЛИК меди и ее сплавов–БТА способен улучшить ситуацию с защитой меди, но при этом ослабляется защита черных металлов и даже сплава Д16. Остается на низком уровне и ингибирование коррозии цинка. При высоком содержании в смеси БТА коррозия меди предотвращается, но защита черных металлов отсутствует. Однако комбинация ИФХАН–8 с другими добавками позволил нам создать другую модификацию этого ЛИК–ИФХАН–8М, который сохраняя полную защиту черных металлов, существенно улучшает ингибирование коррозии цинка и сплава Д16, хотя и не способен замедлить коррозию меди.

Перевод в соль бензойной кислоты N, N-диметилбензиламина не улучшает, а даже ухудшает защиту этим третичным амином меди и сплава Д16. Напротив, бензоат N-этанолбензилиденимина лучше защищает медь и цинк, чем сам азометин, что хорошо согласуется с результатами электрохимических исследований [13]. Диалкилфосфат N, N-ди-метилбензиламина существенно лучше защищает медь, цинк и алюминиевый сплав, чем сам амин, но он слабо замедляет коррозию стали в рассматриваемых условиях. В целом действие этого ЛИК подобна защите металлов самым кислым ДАФ, а положительным эффектом солевого ЛИК является предотвращение коррозии меди. Другой разработанный нами ЛИК на основе летучих аминов–ИФХАН–118 обеспечивает полное подавление коррозии черных металлов, меди и латуни, а также эффективно защищает сплав Д16.

Способность азометинов усиливать защиту от коррозии разных металлов в композициях с бензойной кислотой и другими летучими соединениями была использована при разработке смесевых ЛИК ИФХАН–67 и ИФХАН–67М. Так, ИФХАН–67 предотвращает появление коррозии на низкоуглеродистой стали и сплаве Д16 и эффективно замедляет ее не только на цветных металлах, но и чугуне. Дальнейшего усиления защиты этих металлов удастся достичь при совместном использовании ИФХАН–67 с некоторыми летучими добавками, пары которых, по-видимому, полимеризуясь на поверхности металла, защищаемого бензоатом азометина, придают пленке ЛИК определенную гидрофобность и повышенную устойчивость к воздействию конденсирующейся воды. В результате образования таких ультратонких слоев ИФХАН–67М способен предотвратить от коррозии все представленные выше металлы и сплавы даже при обильной конденсации влаги на образцах.

Выводы

1. При периодической обильной конденсации влаги ни один из исследованных ЛИК, представляющих индивидуальное химическое соединение не обеспечивает одновременно предотвращение появления коррозионных поражений черных и цветных металлов.
2. Среди ранее изученных ЛИК полная защита черных металлов от коррозии в исследованных жестких условиях обеспечивается не только сильными (пиперидин, гексаметиленмин и др.), но и слабыми органическими основаниями (1-морфолино-2-метил-пентанон-3).
3. Высокоэффективная одновременная защита меди, алюминиевого сплава Д16 и цинка не достигается ни одним из исследованных химических соединений, хотя некоторые из них (1,2,3-бензотриазол, диалкилфосфат, N-диметилбензиламина, 1-морфолино-2-метил-пентанон-3) полностью подавляют коррозию меди и сплава Д16.

4. Более эффективно использование смесей ЛИК, некоторые из них способны подавлять коррозию широкого набора черных и цветных металлов даже при периодической обильной конденсации влаги.

Список использованных источников

1. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*, М.: Наука, 1985, 277 с.
2. Yu.I. Kuznetsov, In Proceedings of the 6th AllPolish Corrosion Conference KORROSION'99, Chencstochowa, 1999, 425 p.
3. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов, *Усп. хим.*, 2005, **74**, 755–767.
4. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Защита металлов летучими ингибиторами в условиях теплообмена, *Защита металлов*, 2002, **38**, 453–456
5. Дж.И. Брегман, *Ингибиторы коррозии*, 1966, 310 с.
6. А.П. Акользин, *Противокоррозионная защита стали пленкообразователями*, М.: Металлургия, 1989, 192 с.
7. I.L. Rozenfeld, V.P. Persiantseva, M.N. Polteva and P.B. Teren'ev, *I Symp. Europ. sur les Inhibiteur de Corrosion. Ferrara (Itelie)*, 1961, 329 p.
8. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии, *Практика противокоррозионной защиты*, 2017, **4**, 4–7.
9. О.А. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
10. *Химическая энциклопедия*, М.: Большая Российская энциклопедия 1998, 5, 783 с.
11. Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, Н.П. Андреева, Д.В. Толкачев и Т.В. Федотова, Об ингибирующем действии и адсорбции β-аминокетонов на металлах, *Защита металлов*, 1996, 32, 528–533.
12. Ю.И. Кузнецов, А.В. Агафонкин и О.О. Зель, Влияние катионов железа на защиту от коррозии стали в 2М Н₂SO₄ ингибитором ИФХАН-92, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, 17–23.
13. О.А. Гончарова, Н.В. Лавринова, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, О защите металлов от коррозии при конденсации на них влаги летучими ингибиторами, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, **4**, 23–26
14. В.П. Персианцева, Ю.И. Кузнецов и И.Л. Розенфельд, *Защита металлов*, 1983, **19**, 231–236.
15. А.А. Герасименко, С.А. Калиновский и А.И. Соловьев, *Защита металлов*, 1998, **34**, 538–542.

The effectiveness of some volatile corrosion inhibitors in conditions of intense condensation of moisture

O.A. Goncharova,* N.N. Andreev and V.A. Mamonov

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

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

ABSTRACT

Volatile corrosion inhibitors (VCI) are widely used to protect ferrous and non-ferrous metals from atmospheric corrosion. The possibility of at least partial sealing of the space is one of the most important conditions that create a prerequisite for the effective use of VCI. However, there are some factors that limit the use of VCI. Intensive condensation of moisture is one of these factors, so the ability of some surfaces to maintain protective properties in such harsh conditions deserves special attention. This article discusses the protection of metals using VCI in conditions of periodic condensation of moisture on metals and alloys.

Keywords: volatile corrosion inhibitors, adsorption, atmospheric corrosion, azeotropic mixtures, periodic condensation of moisture

УДК 620.197.3

Применение эллипсометрии для изучения адсорбции ингибиторов коррозии на металлах из водных растворов и паровой фазы

Н.П. Андреева

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

E-mail: andrnin@mail.ru

Аннотация

В статье продолжен анализ применения метода эллипсометрии для исследования ингибиторов коррозии металлов и рассмотрена совместная, а также индуцированная адсорбция ингибиторов и созданные на их основе композиции. Приведены примеры определения размеров адсорбированных монослоев, кинетики их роста. Помимо уже ставших обычным применением эллипсометрии для исследования адсорбции ингибиторов из водной фазы, рассматривается применение этого метода для летучих ингибиторов коррозии и камерных ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: эллипсометрия, ингибиторы коррозии, изотермы адсорбции, размеры молекул

Поступила в редакцию 03.08.2023 г.; После доработки 03.08.2023 г.; Принята к публикации 03.08.2023 г.

Основная часть

Эллипсометрия входит в раздел оптики, предметом изучения которого является изменение состояния поляризации светового пучка при отражении от любой отражающей поверхности [1–11]. Эллипсометрический метод относится к методам “in situ”. С помощью этого метода можно следить за процессами, происходящими на поверхности металлов, как в жидкой, так и в газопаровой фазе. Экспериментально определяется угол сдвига фаз Δ и угол восстановленной поляризации Ψ . Из их изменений можно определить толщину адсорбированного слоя. В опубликованных ранее обзорах [12,13] приводится методика получения изотерм адсорбции эллипсометрическим методом и дается краткий анализ теоретических изотерм адсорбции. Анализируя полученные в нашей лаборатории и приведенные в литературе результаты по исследованию адсорбции эллипсометрическим методом ингибиторов коррозии (ИК) из водных сред можно утверждать, что этот метод уникален по возможности измерять изотермы адсорбции и определять из них

адсорбционные константы. Сочетание с электрохимическими измерениями дает возможность исследовать адсорбцию в широкой области потенциалов. В нашей лаборатории проведены исследования адсорбции ИК из водных растворов на поверхности разных металлов и сплавах: Fe зонной плавки, Fe-Армко, Ст3, Cu, сплав МНЖ5-1, Ni, Ag, Au, сплавах Al (АД31, Д16) и Mg (Мг-90). В качестве ИК исследованы натриевые соли карбоновых и дикарбоновых и фосфоновых кислот, кислых диалкилфосфатов и азолов.

Разработка и исследование смесевых ИК широко представлена в литературе. Приведем несколько примеров, в которых синергетические эффекты были обнаружены разными подходами: при проведении коррозионных испытаний, методами поляризационного сопротивления и спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). В некоторых работах были получены изотермы адсорбции, в основном из гравиметрических данных. В [14] было исследование влияние додецилсульфата натрия (ДСН) на коррозию меди в растворе серной кислоты без и в присутствии 1,2,3-бензотриазола (БТА). ДСН обеспечивает незначительное ингибирование коррозии меди, однако при совместном применении с БТА его ингибирующее действие возрастает. Анализ результатов работы [15] показал, что добавка 2-меркаптобензотиазола (МБТ) к ИК Твин-80 лучше замедляет коррозию латуни в 0,2 М NaCl. Это происходит за счет адсорбции ингибитора на поверхности латуни без изменения механизма коррозии. Адсорбция МБТ и Твин-80 следует изотерме адсорбции Ленгмюра. В присутствии оптимальных концентраций МБТ и ТВИН-80 эффективность ингибирования 79,0 и 62,5% соответственно. Для смеси МБТ и Твин-80 эффективность ингибирования выросла до 94,0%. В [16] наблюдали значительное повышение эффективности защиты меди в 0,5 М HCl (до 92%) метионином при добавлении катионов Zn^{2+} . Адсорбция метионина на поверхности меди описывается изотермой Ленгмюра со свободной энергией адсорбции (~ 26 кДж/моль). Это свидетельствует о физической адсорбции ИК.

Взаимное усиление защитного эффекта для холоднокатаной стали Твина-60 и NaCl обнаружено в [17] при ингибировании её коррозии в 0,5 М H_2SO_4 . Авторы предположили, что Твин-60 адсорбируется на поверхности. Степень заполнения поверхности (θ) определили по потере веса методом, предложенным в [18]. Адсорбция самого Твина-60 адекватно описывается изотермой Темкина, а изотерма его смеси с хлоридом – уравнением Ленгмюра. По-видимому, присутствие ионов хлора в растворе стабилизирует адсорбцию молекул Твина-60 на поверхности стали, чем и повышает эффективность ингибирования. Уравнение Ленгмюра авторы представили в виде:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{B} + C,$$

где: B – константа адсорбционного равновесия, C – концентрация ингибиторы.

Изотерма Темкина дана в виде:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K - \frac{1}{f} \ln C,$$

где: f – фактор энергетической неоднородности поверхности.

Изотермы адсорбции и свободная энергия адсорбции были определены в [19] для додецилбензилсульфонат натрия (ДБС) и гексаметиленetetрамина (ГК) при ингибировании коррозии стали в растворе H_2SO_4 . Изотермы адсорбции ГК можно описать с помощью уравнения Ленгмюра, а ДБС – уравнением Фрумкина. Свободные энергии адсорбции лежат в пределах 17–29 кДж/моль, что указывает на физическую адсорбцию этих ИК. Наиболее изучены в качестве ИК соли карбоновых кислот, используемые в водных растворах и влажной атмосфере. Примером смесевых ИК является разработка ингибитора ИФХАН–25, представляющего собой композицию натриевых солей фенилантраниловой $C_6H_5NHC_6H_4COONa$ (ФАН) и олеиновой $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$ (ОЛН) кислот [20, 21].

Физические методы исследования поверхности “*extra situ*” (дифракция электронов, вторичная ионная масс-спектрометрия, РФЭ и ИК-спектроскопия) и методы “*in situ*” кулонометрия и более чувствительный эллипсометрия подтвердили, что ФАН подавляет растворение железа в боратном буфере с рН 7,4, переводя его в пассивное состояние без формирования оксидной пленки [22].

Анионы замещенных натриевых солей ФАН при совместном использовании с высшими органическими карбоксилатами вызывают усиление защиты металла, только в том случае, если они сами достаточно гидрофобны. При защите низкоуглеродистой стали и алюминиевого сплава Д16 минимальная защитная концентрация, $C_{мин}$, ИФХАН–25 иногда в 4–5 раз ниже $C_{мин}$ лучшего из составляющих его ингибиторов – ОЛН. Усиление защитных свойств этой смеси можно предвидеть и из изотерм адсорбции этих соединений. Они приведены на рисунке 1. Изотерма смеси ОЛН+ФАН сдвинута в сторону меньших концентраций, что характеризует большую энергию адсорбции. Большую роль в эффективности ИК играет его гидрофобность. За критерий гидрофобности принимают логарифм коэффициента распределения исследуемого соединения в системе двух несмешивающихся жидкостей октанол-вода $\log P$ [23,24]. Чем выше величина P , тем более гидрофобно рассматриваемое соединение. Для ионизирующихся в растворе соединений можно рассчитать величину коэффициента $\log D$, представляющую собой отношение суммы концентраций всех форм соединения (ионизированных и неионизированных) в каждой из двух фаз и зависящую от рН водной фазы. В таблице 1 приводятся значения стандартных свободных энергий адсорбции ($-\Delta G_a^0$) для некоторых соединений и их коэффициенты гидрофобности, полученные в [25,26,27].

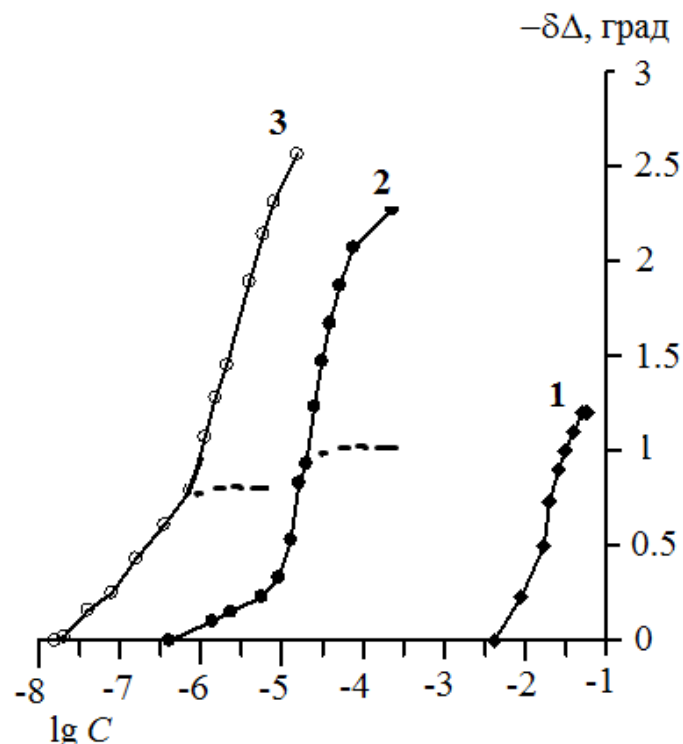


Рисунок 1. Изменение эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) от $\lg C$ в боратном буфере с pH 7,4 при адсорбции на окисленной поверхности железа $E=0,2В$: 1–ФАН, 2–ОЛН, 3–ИФХАН–25. Пунктиром на кривых (2 и 3) выделен 1-ый монослой

Таблица 1. Величины стандартной свободной энергии адсорбции ОЛН, ФАН и их композиции на железе из боратного буфера pH 7,4 при $E=0,20\text{ В}$ и логарифма коэффициентов распределения ($\log P$) и ($\log D$). Расчет выполнен по программе ACD/Labs 6.00 (build 6.12/17 Sep 2002).

Ингибитор	$\log P$	$\log D$ (pH 7,4)	$(-\Delta G_a^0)$, kJ/mol
ФАН	$4,41 \pm 0,41$	1,32	16,8
ОЛН	$7,7 \pm 0,2$	5,10	32,12
ФАН+ОЛН			41
МЕФН	$5,33 \pm 0,42$	2,29	27,2
ФУН	$5,89 \pm 0,19$	3,3	33,1
МЕФН+ФУН			41,7
Послойно ФУН, а затем МЕФН			39
ФФН	$5,62 \pm 0,48$	2,57	49,6

Совместная адсорбция анионов ФАН и ОЛН не индуцированная, так как ни один из компонентов не усиливает адсорбцию другого. Синергизм защитного действия,

оказываемое смесями, содержащими соли высших органических кислоты, может быть связано со способностью одного из компонентов смеси инициировать адсорбцию другого компонента. Примером таких смесей является послойная адсорбция фенилундеканата натрия $C_6H_5(CH_2)_{10}COONa$ (ФУН) и мефенамината натрия o -[2,3(CH_3) $_2C_6H_3NH$] C_6H_4COOH (МЕФН), исследованная в [27].

На окисленный в боратном буферном растворе с $pH=7,4$ железный электрод при $E=0,2$ В был адсорбирован монослой ФУН, затем не отключая потенциостата, раствор заменили на фоновый чистый буфер и начали добавлять в него МЕФН. Полученная изотерма адсорбции МЕФН на монослой ФУН характеризуется $(-\Delta G_a^0)=39$ кДж/моль, что больше на 11,2 кДж/моль соответствующего значения, полученного при адсорбции на тот же электрод при отсутствии на нем анионов ФУН. Следовательно, анионы ФУН индуцируют адсорбцию МЕФН. Большие значения энергий получили и для смеси этих соединений, они представлены в таблице 1. Создание многослойных наноразмерных покрытий открывает новые возможности для более эффективной защиты металлов от коррозии.

В [28] представлены смеси o -[3-(CF_3) C_6H_4NH] C_6H_4COOH флюфенаминовой кислоты (ФФН) и ее композиции с БТА на поверхностях железа и низкоуглеродной стали из нейтрального боратного буферного раствора. В этой статье выявлена связь между адсорбцией и защитной способностью этих соединений. Показано, что защита от коррозии металлов может быть улучшена путем образования би- или многослойных покрытий. ФФН намного превосходит ФАН в защитной способности, которая может быть объяснена гидрофобным заместителем (CF_3 -группа во втором бензольном кольце). Самоорганизующиеся слои анионов ФФН на стали в боратном буферном растворе исследовали методами эллипсометрии и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Анализ данных, полученных этими методами, показал, что анионы ФФН образует мономолекулярный слой на окисленной поверхности стали. Из изменений угла Δ определили толщину монослоя $d \approx 1,1$ нм, которая совпадает с толщиной, определенной РФЭС ($d \leq 1,5$ нм). Такая толщина предполагает вертикальную ориентацию молекул ФФН. Адсорбция происходит через кислород карбоксильной группы, а группа CF_3 направлена в раствор.

Эффективность молекулы ИК связана с его пространственной, а также электронной структурой. Наиболее эффективными ИК в этом плане являются те соединения, которые содержат гетероатомы азота, кислорода, серы и фосфора [29,30]. Ингибирующие свойства этих молекул возникают благодаря прочной адсорбции их на поверхности металла. В этом отношении среди заслуживает внимания порфирины, например, димегин–динатриевая соль дикарбоновой кислоты протопорфирина IX: [2,4-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирина IX]. Он имеет в своем составе две карбоксильные группы, способные образовывать прочные связи с поверхностью различных металлов.

На никеле были определены толщины адсорбированных слоев порфирина методом эллипсометрии и РФЭС [31]. Длина молекулы димегина, рассчитанная через длины связей $\approx 1,4$ нм. Показано, что толщины, определенные этими двумя методами равны и составляли 0,6–0,8 нм. что соответствует положению молекулы под углом $\approx 45^\circ$ к поверхности. На рисунке 2, приведены изотермы изменения эллипсометрического угла Δ при адсорбции димегина на поверхности Fe и Ni при разных потенциалах. Адсорбция димегина происходит при меньших концентрациях на восстановленной поверхности при Ni $E = -0,65$ В. Свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0$) составляет 78,3 для Ni, а для Fe и СтЗ–75,3 кДж/моль.

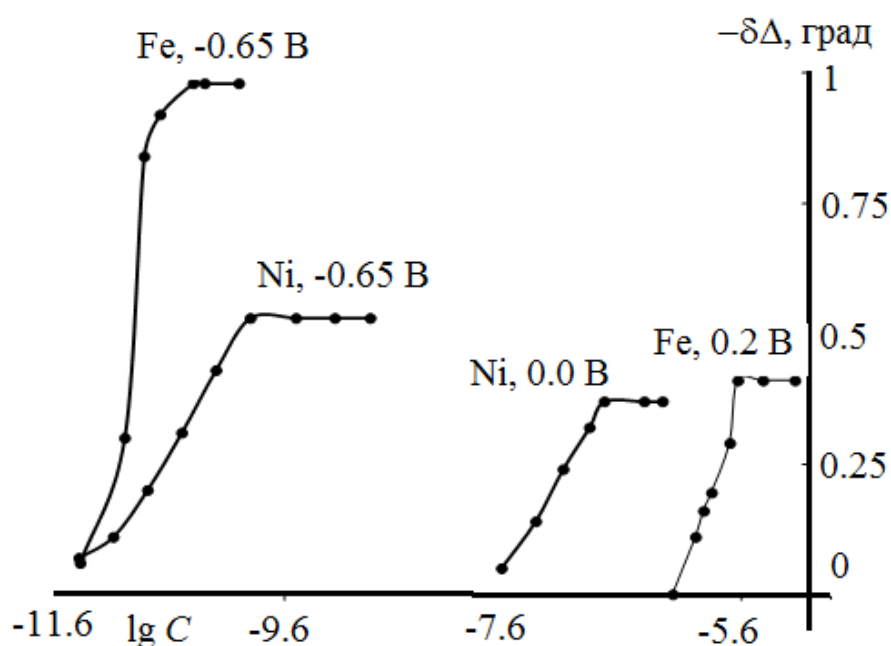


Рисунок 2. Зависимость эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) от логарифма концентрации димегина на поверхности Fe и Ni при разных потенциалах

Эллипсометрическим методом возможно исследовать и кинетику адсорбции ИК. В [32] исследованы адсорбционные, пассивирующие и защитные свойства ИФХАН–92 на меди. ИФХАН–92 представляет собой смесь производных триазола и обладает высокой адсорбционной способностью на меди. Адсорбция этого ИК, как и других исследованных замещенных триазолов, адекватно описывается изотермой Тёмкина. Высокая величина свободной энергии его адсорбции ($-\Delta G_a^0$) = 76,3 кДж/моль позволяет предположить формирование хемосорбционного слоя ИК на меди. В пользу этого свидетельствует и результат измерения кинетической изотермы адсорбции ингибитора при $\lg C_{\text{инг}} = -10,4$ моль/л. На рисунке 3 приведена зависимость квазиравновесной величины степени заполнения поверхности меди θ от логарифма времени адсорбции ИФХАН–92.

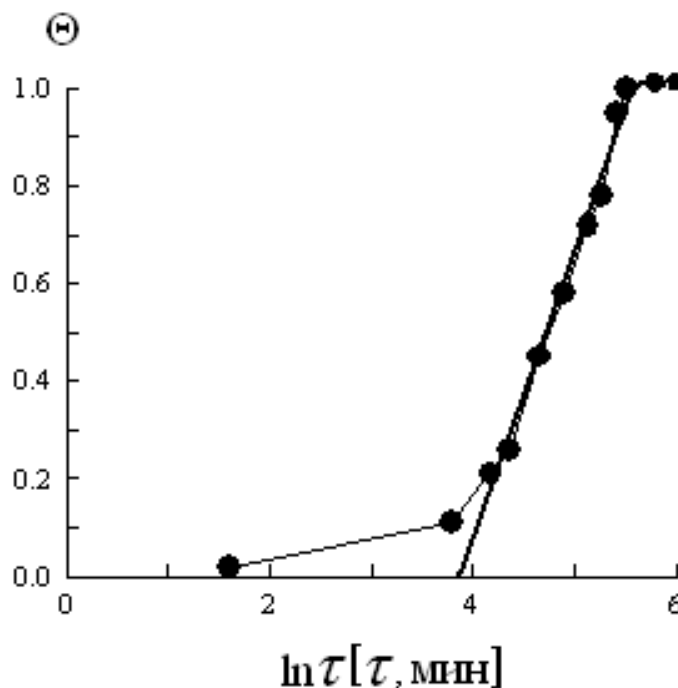


Рисунок 3. Кинетика изменения Θ при адсорбции ИФХАН-92 на меди из его раствора с $\lg C_{\text{инг}} = -10,4$.

Кинетическая изотерма, адекватно описываемая уравнением медленной хемосорбции Рогинского-Зельдовича [33]:

$$\theta = \frac{1}{b} \ln \left[\frac{k}{b} \tau + 1 \right],$$

где: τ —время, a, b и k —константы.

На кинетических зависимостях можно выделить 3 участка: очень слабая зависимость Θ от времени (накопление адсорбата), затем в области средних Θ экспериментальная зависимость его от времени спрямляется в полулогарифмических координатах и, наконец, выход её на плато при Θ , близких к 1,0. Расчет показывает, что $b = 1,72$, а $k = 0,02 \text{ мин}^{-1}$. Описание кинетики адсорбции адсорбата по этому уравнению указывает на медленный, логарифмический рост степени заполнения во времени. Это отражает кинетические затруднения процесса сорбции последующих порций адсорбата из-за роста энергии активации при энергетической неоднородности поверхности, когда сорбция начинается с заполнения центров с наименьшей энергией активации.

Эллипсометрический метод применяется также и для исследования адсорбции летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). Так, в [34] авторы исследовали взаимодействие нитрита дициклогексиламмония и дициклогексиламин на подложках из чистого железа и платины методом эллипсометрии.

Преимущества этого метода измерения адсорбции состоит в том, что его можно использовать в замкнутом воздушном объеме “*in situ*” и наблюдать за изменениями поверхности во времени. О стабильности образованных наноразмерных слоёв на разных металлах часто судят по десорбции, т.е. частичном разрушении адсорбционной пленки во времени при изменении условий её существования на металле (сплаве). Применительно к ЛИК это означает, что измерение адсорбции должно продолжаться при разгерметизации замкнутого объема и удаления из него не только носителя ЛИК, но и заменой воздуха (продувка) и удаления его с других поверхностей.

Некоторые основания Шиффа (ОШ) или азометины могут применяться как ЛИК. В [35] синтезирован и исследован новый азометин N–бензилбензилиденимин (ОШ-1), входящий в состав композиции ИФХАН–67. Улучшить защитные свойства этой композиции в атмосферных условиях возможно введением модифицирующей добавки (Замино-пропил)-триэтоксисилана (АГМ–9). Новая композиция проявила себя, как эффективный ЛИК и обеспечивала надёжную защиту от коррозии чёрных и цветных металлов в течении длительного времени [36].

Исследования проводились в ячейке предварительно просушенной горячим воздухом, чтобы снизить влияние атмосферной влаги на свойства ЛИК. Цилиндрические образцы запрессовывали в тефлоновый держатель, который вкручивался в дно тефлоновой ячейки. Поверхность образца располагалась вертикально и перпендикулярно дну ячейки. Образцы шлифовали наждачной бумагой различной зернистости, обезжиривали ацетоном и помещали в ячейку. Расстояние до центра образца составляло 13 мм, объем ячейки 80 см³. На ячейку плотно прикручивали винтами крышку. Через отверстие в крышке добавляли навеску исследуемого ЛИК объемом 0,1 мл. Отверстие закрывали шлифом и проводили измерения эллипсометрических углов Δ и Ψ . Значения углов регистрировали непрерывно в течение первых 3-х часов после начала эксперимента, а затем один раз в день на протяжении 7 суток. При исследовании десорбции снимали крышку, удаляли остатки вещества, тщательно протирали окна ячейки и регистрировали углы Δ и Ψ .

Номограммы роста пленок ЛИК на стали Ст3 представлены на плоскости $\delta\Delta$ – $\delta\Psi$ (рисунок 4).

Точки на кривых в приведенной номограмме различаются временем экспозиции электрода. Толщины адсорбированных пленок вычисляли по модели многослойной пленки, при условии, что каждый слой однороден по толщине. Была предложена следующая модель: на поверхности Ст3 с эффективным показателем преломления Ст3 $N=1,8$ – $3,1$ растёт пленка с $N_{\text{пленки}}=2,6$ для АГМ–9 и ОШ–1, а для их совместного использования $N_{\text{пленки}}=1,4$. Толщина пленки, образованной ОШ–1 и АГМ–9 за 7 дней была наибольшей и достигала 5 нм (рисунок 5). При разгерметизации ячейки и удалении из неё ингибиторов происходила незначительная десорбция ЛИК, так АГМ–

9 за 5 суток практически не десорбируется, ОШ–1 десорбция $\approx 0,2$ нм, а при одновременном введении ОШ–1 и АГМ–9 $\approx 0,9$ нм. Исследования этих ЛИК на меди и цинке приведено в [37].

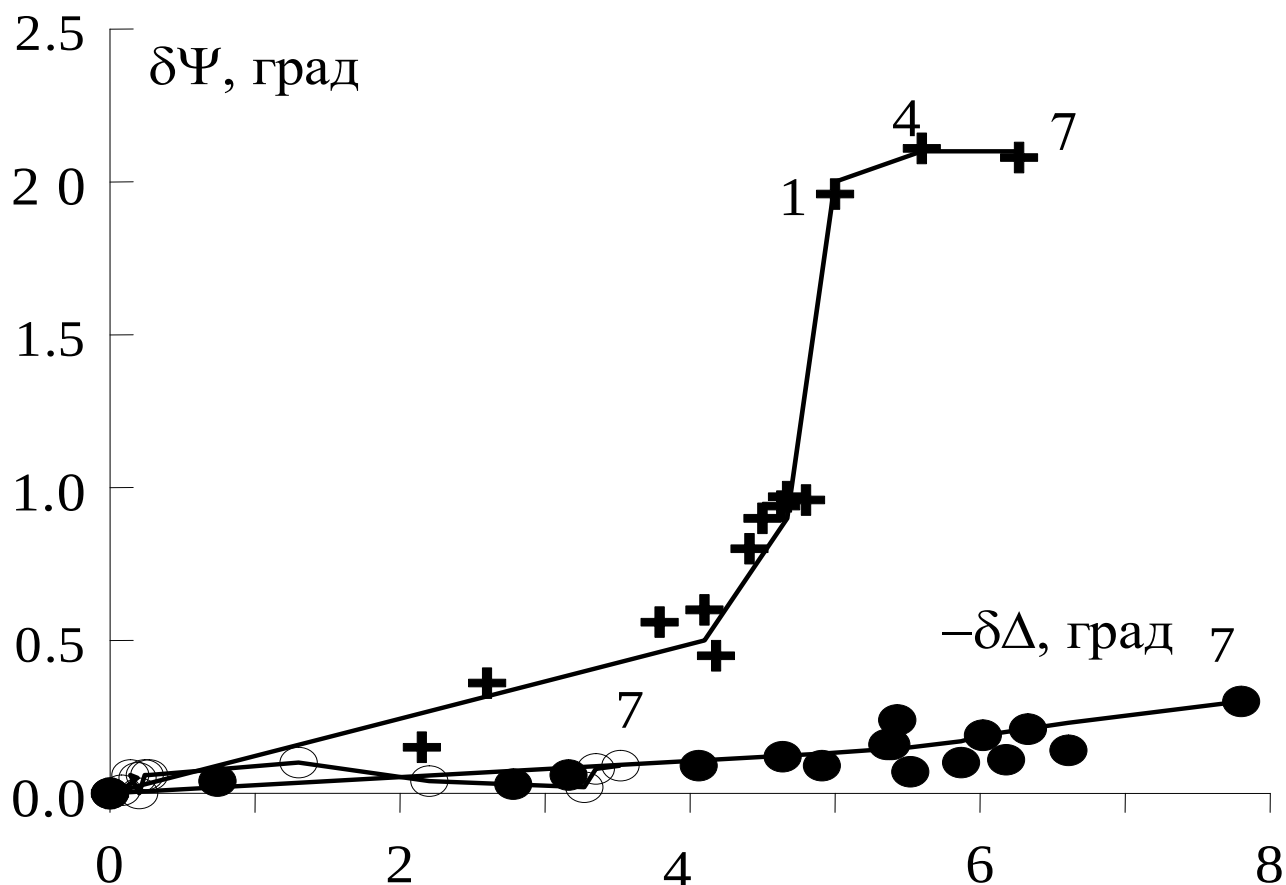


Рисунок 4. Изменения эллипсометрических углов на поверхности электрода Ст3 при его выдержке в парах: ○–ОШ-1, ●–АГМ-9 и +–параллельно введенных ОШ-1 и АГМ-9. Цифры на кривых указывают на время выдержки в парах ингибитора.

Недавно в [38] был предложен новый тип парофазных ИК. Он основан на способности малолетучих ИК, т. е. ЛИК с относительно–низким при нормальных условиях давлениях равновесных паров p^0 хемосорбироваться на металлах при повышенных температурах (обычно $\geq 80^\circ\text{C}$). Такие ИК в отличие от многих ЛИК обеспечивают длительное защитное последствие во влажной атмосфере. Поскольку они медленно десорбируются с поверхности при обычных температурах и обработку их парами проводят в камерах, то они были названы камерными ИК (КИН). Эллипсометрия оказывается полезной для определения толщин КИН или подавляется ли рост оксида металла в парах КИН при повышенных температурах [39].

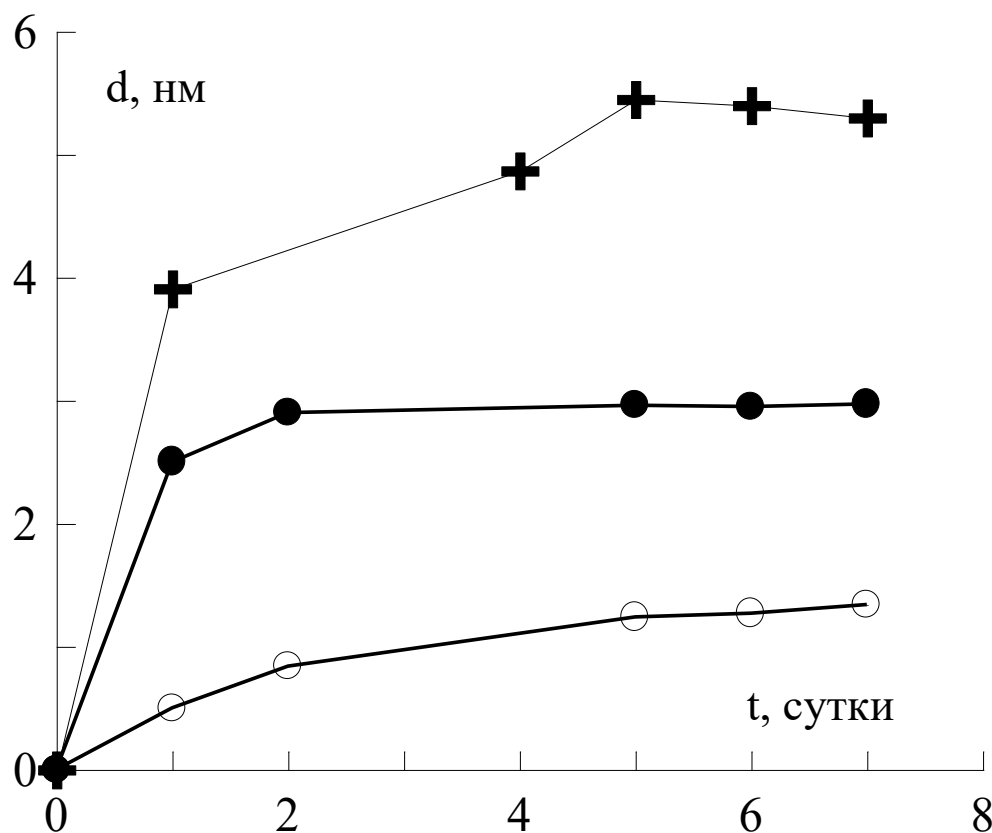


Рисунок 5. Кинетика роста пленок ЛИК на поверхности Ст3: ○—ОШ-1, •—АГМ-9 и +—одновременно введённые ОШ-1 и АГМ-9

Заключение

Эллипсометрический метод исследования поверхности, получивший распространение в 70-е годы, и в настоящее время применяется для исследования адсорбции органических ингибиторов коррозии из водной среды и паровой фазы. Этим методом исследована адсорбция на поверхности практически всех технически важных металлов и сплавов: Fe зонной плавки, Fe, Fe–АРМКО, Ст3, Cu, сплав МНЖ5–1, Ni, Ag, Al, Au, Mg. Из полученных изотерм адсорбции определяется свободная энергия адсорбции. Также этим методом определяется толщина адсорбированного слоя и его ориентация на поверхности.

Список использованных источников

1. Р. Аззам и Н. Башара, *Эллипсометрия и поляризованный свет*, М.: Мир, 1981, 583 с.
2. М. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon press, Oxford-London-Edinburgh-New York, Paris-Frankfurt, 1968, 720 p.
3. Г.С. Ландсберг, *Оптика*, М.: Наука, 1976, 927 с.

-
4. С.А. Ахманов и С.Ю. Никитин, *Физическая оптика*, М.: Издательство Московского Университета, 1998, 656 с.
 5. В.А. Кизель, *Отражение света*, М.: Наука, 1973, 352 с.
 6. М.М. Горшков, *Эллисометрия*, М.: Советское радио, 1974, 200 с.
 7. В.И. Пшеницын, М.И. Абаев, и Н.Ю. Лызлов, *Эллисометрия в физико-химических исследованиях*, Ленинград: Химия. Ленинградское отд-ние, 1986, 152 с.
 8. А.В. Ржанов, К.К. Свиташев, А.И. Семененко, Л.В. Семененко и В.К. Соколов, *Основы эллисометрии*, Новосибирск: Наука, 1978, 424 с.
 9. McCrackin, *A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurement*, Natl. Bur. Std., Technical Note 479, Washington, 1969.
 10. F.L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg and H. Steinberg, Measurement of the Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry, *J. Res. Natl. Bur. Std.–A. Physics and Chemistry*, 1963, **67**, 363–377. doi: [10.6028/jres.067A.040](https://doi.org/10.6028/jres.067A.040)
 11. А.В. Ржанова, *Эллисометрия: теория, методы, приложения*, Новосибирск: Наука, Сибирское отд-ние, 1987, 192 с.
 12. N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, The use of ellipsometry for studying adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 1. Methods for obtaining adsorption isotherms, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, 1716–1733. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-20](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-20)
 13. N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, The use of ellipsometry for studying the adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 2. Adsorption of salts of organic acids and azoles, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, 560–585. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-10)
 14. R.F.V. Villamil, G.G.O. Cordeiro, J. Matos, E. D’Elia and S.M.L. Agostinho, Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 448–452. doi: [10.1016/S0254-0584\(02\)00347-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00347-4)
 15. Karpagavalli Ramji, D.R. Cairns and S. Rajeswari, Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4483–4493. doi: [10.1016/j.apsusc.2008.01.031](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.031)
 16. Da-Quan Zhang, Qi-RuiCai, Xian-Ming He, Li-Xin Gao and G.S. Kim, Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 612–617. doi: [10.1016/j.matchemphys.2008.10](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10)
 17. G. Mu, X. Li and G. Liu, Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid, *Corros Sci*, 2005, **47**, 1932–1952. doi: [10.1016/j.corsci.2004.09.020](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.020)
 18. I. Sekine and Y. Hirakawa, Effect of 1-Hydroxyethylidene-1, 1-Diphosphonic Acid on the Corrosion of SS 41 Steel in 0.3% Sodium Chloride Solution, *Corrosion*, 1986, **42**, 272–277. doi: [10.5006/1.3584904](https://doi.org/10.5006/1.3584904)

-
19. M. Hosseini and F.L. Stijn Mertens and Mohammed R. Arshadi, Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine, *Corros Sci*, **45**, 1473–1489. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00246-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00246-9)
 20. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, N.P. Sokolova and R.A. Bulgakova, Joint adsorption of oleic and phenylanthranilic acids at passive iron, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2003, **39**, 462–467. doi: [10.1023/A:1025898803486](https://doi.org/10.1023/A:1025898803486)
 21. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, N.P. Sokolova and R.A. Bulgakova, Adsorption of the inhibiting anions on passive iron from an aqueous solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2001, **37**, 519–524. doi: [10.1023/A:1012851110325](https://doi.org/10.1023/A:1012851110325)
 22. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum Press: New York and London, 1996, 283 p.
 23. C. Hansch and A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York. 1979, 339 pp.
 24. L.P. Hammet, *Physical Organic Chemistry*, New York: McGraw–Hill Book Company G.T, 1970
 25. Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, The Designing of Nanometer–Sized Passive Films at Metal Surfaces Using Organic Inhibitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, **48**, 442–449. doi: [10.1134/S102319351204009X](https://doi.org/10.1134/S102319351204009X)
 26. Yu.I. Kuznetsov, N.H. Andreeva, N.P. Sokolova and R.A. Bulgakova, Joint adsorption of oleic and phenylanthranilic acids at passive iron, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2003, **39**, 462–467. doi: [10.1023/A:1025898803486](https://doi.org/10.1023/A:1025898803486)
 27. Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, On the coadsorption of mephenamate and phenylundecanoate anions at passive iron, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2005, **41**, 531–535. doi: [10.1007/s11124-005-0075-3](https://doi.org/10.1007/s11124-005-0075-3)
 28. L.P. Kazansky, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and Y.G. Bober, Self-assembled monolayers of flufenamate anions on mild steel surface formed in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 1166–1174. doi: [10.1016/j.apsusc.2010.07.077](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.077)
 29. O.Yu. Grafov, L.P. Kazansky, S.V. Dubinskaya and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of depocolin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 549–559. doi: [10.1134/S2070205119070074](https://doi.org/10.1134/S2070205119070074)
 30. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and L.P. Kazansky, Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2015, **100**, 535–543. doi: [10.1016/j.corsci.2015.08.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.028)
 31. O.Y. Grafov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of Depocolin and Dimegin on Nickel from Neutral Aqueous Solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, 1304–1310. doi: [10.1134/S2070205119070074](https://doi.org/10.1134/S2070205119070074)

-
32. Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov, A.Yu. Potapov and V.E. Solov'ev, Formation of Passivating Layers by 1,2,4-Triazole Derivatives on Copper in Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2017, **91**, 2458–2465. doi: [10.1134/S0036024417120147](https://doi.org/10.1134/S0036024417120147)
33. S.Z. Roginsky and J. Zeldovich, *The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxid*, *Acta Physicochim*, U.R.S.S, 1934, **1**, 554–594.
34. G. Reinhard and U. Kunzelmann, Characterization of the interactions of vapour phase inhibitors on metal surfaces by ellipsometry, *Werkst. Korros.*, 1987, **38**, 110–114. doi: [10.1002/maco.19870380303](https://doi.org/10.1002/maco.19870380303)
35. Ю.И. Кузнецов, А.В. Агафонкин и О.О. Зель, Летучие ингибиторы атмосферной коррозии металлов на основе азометинов, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, **4**, 17–23
36. Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова и А.В. Агафонкин, О защите металлов от коррозии при конденсации на них влаги летучими ингибиторами, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, **10**, 29–33
37. A.V. Agafonkin, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Formation of Protective Nano - Layers 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)
38. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Защита стали обработкой смесью паров октадециламином, 1,2,3-бензотриазолом и их смесью при повышенной температуре, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **12**, 20–26.
39. O.A. Goncharova, N.N. Andreev, A.Y. Luchkin, Y.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, and S.S. Vesely, Protection of copper by treatment with hot vapors of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole, and their mixtures, *Werkst. Korros.*, 2019, **70**, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366)

Application of ellipsometry to study the adsorption of corrosion inhibitors on metals from aqueous solutions and vapor phase

N.P. Andreeva

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

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

Keywords: *ellipsometry, corrosion inhibitors, adsorption isotherms, molecular sizes.*

Annotation

The article continues the analysis of the application of the ellipsometry method for the study metal corrosion inhibitors and considered joint, as well as induced adsorption of inhibitors and compositions based on them. Examples are given determination of the sizes of adsorbed monolayers, kinetics of their growth. Apart from already have become a common application of ellipsometry for the study of adsorption inhibitors from the aqueous phase, the application of this method for volatile corrosion inhibitors and chamber corrosion inhibitors.

УДК 620.197.3

Защита алюминиевых сплавов АМгб и Д16 от атмосферной коррозии водными растворами ингибиторов¹

А.М. Семилетов

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д. 31/4, 119071, Москва, Россия
E-mail: semal1990@mail.ru

Аннотация

В статье рассмотрены возможности защиты алюминиевых сплавов АМгб и Д16 водными растворами ингибиторов коррозии типа карбоксилатов и триалкоксисиланов. Исследована эффективность ингибирования ими анодного растворения сплава АМгб в нейтральном боратном буферном растворе (рН 7,4). Защитная способность получаемых слоев оценена методом капельной пробы, испытаниями в термовлагокамере и камере солевого тумана. Эффективность обработки алюминиевых сплавов в водных растворах органических ингибиторов соотнесена с защитной способностью хроматных пленок. Показано, что модификация сплавов алюминия смесью олеилсаркозината и аминоэтиламинопропилтриметоксисилана при соотношении 3:1 является наиболее эффективным методом защиты от атмосферной коррозии.

Ключевые слова: коррозия, алюминий и его сплавы, ингибиторы коррозии, триалкоксисиланы, карбоксилаты.

Статья поступила в редакцию 10.10.2023 г., После доработки 10.10.2023 г.; Принята к публикации 10.10.2023 г.

Введение

Сплавы алюминия широко применяются в авиационной промышленности, автомобилестроении и судостроении. В настоящее время для их защиты от коррозии используют конверсионные и лакокрасочные покрытия [1]. Ранее для повышения защитных свойств покрытий на алюминиевых сплавах в качестве ингибиторов коррозии (ИК) широко использовали соединения шестивалентного хрома. Их высокая эффективность обусловлена не только способностью восстанавливаться с образованием труднорастворимых соединений, но и залечивать дефекты покрытия, образующиеся при эксплуатации изделия.

¹Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления».

Проблема самозалечивания защитных покрытий для алюминиевых сплавов, как и других металлов, при отказе от использования хроматов стоит достаточно остро.

В некоторых случаях на смену хроматам пришли нетоксичные органические ИК, обеспечивающие даже более высокую защиту [2–4]. Адсорбция органических ИК на алюминиевых сплавах, чаще всего исследовалась на примере поверхностно-активных соединений, например солей олеиновой кислоты [2] или диоктилового эфира фосфорной кислоты (ДОФ) [5, 6]. Во многом это связано с трудностями экспериментального разделения эффектов окисления сплава, которое происходит в водных растворах, и непосредственно адсорбцией ингибитора.

Ранее было показано, что в качестве эффективных пассиваторов весьма привлекательны не только высшие аминокислоты, карбоксилаты и алкилфосфонаты, но и кремнийорганические соединения – триалкоксисиланы (ТАС) [7]. В ряде работ продемонстрирована высокая эффективность ТАС при защите алюминия и его сплавов [8–10]. В [8] изучена адсорбция винилтриэтоксисилана (ВТЭС) и аминопропилтриэтоксисилана из водных растворов на поверхности алюминия. Показано, что эти ТАС хемосорбируются на поверхности. Коррозионные испытания в 0,01 М NaCl, показали, что силоксановый слой ВТЭС препятствует возникновению очагов коррозии в течение 10 сут.

В [9] установлено, что пленка, сформированная метакрилоксипропилтриметоксисиланом, ингибирует общую и локальную коррозию чистого алюминия в 3,5% NaCl за счет формирования Al-силоксановой полимерной пленки.

В качестве эффективных ИК алюминия и его сплавов широкое применение нашли высшие карбоновые кислоты жирного ряда и их соли, в том числе и для придания поверхности гидрофобных свойств. Авторами [11] в качестве ИК алюминиевого сплава 2024 использовался деканоат натрия, который при $C_{\text{ин}} = 0,05$ моль/л в растворе, содержащем 0,1 моль/л Na_2SO_4 демонстрировал не только высокие защитные свойства, но и после 1 ч выдержки придавал поверхности сплава гидрофобность (краевой угол смачивания $\Theta_c = 115^\circ$).

В работе [12] показана высокая эффективность ингибитора ИФХАН-25 на основе карбоксилатов при защите алюминиевых сплавов после химического или плазменного оксидирования, способного повысить защитные свойства покрытий в хлоридных растворах. Сделано предположение, что модификация покрытий ИК обеспечивает увеличение вклада гидрофобизации в повышение защитных свойств покрытий.

Цель настоящей работы показать возможность защиты от атмосферной коррозии алюминиевых сплавов АМгб и Д16 тонкими пассивирующими слоями, нанесенными из водных растворов солей карбоновых кислот и ТАС, и сравнить их эффективность с пленками, сформированными в хроматном растворе.

Методика эксперимента

Коррозионные и электрохимические испытания проводились на образцах из

алюминиевых сплавов АМг6 и Д16 состав которых представлен в Таблице 1. Перед началом опытов образцы зачищали наждачной бумагой различной зернистости до «зеркального» блеска и обезжиривали ацетоном.

Таблица 1. Состав Al сплавов.

	Al	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Cu	Mg	Zn	Be
АМг6	91,1–93,68	до 0,4	до 0,4	0,5–0,8	–	0,02–0,1	до 0,1	5,8–6,8	до 0,2	0,0002–0,005
Д16	90,9–94,7	до 0,5	до 0,5	0,3–0,9	до 0,1	до 0,15	3,8–4,9	1,2–1,8	до 0,25	–

В качестве ИК исследованы натриевые соли высших карбоновых кислот: олеиновой $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}]$ (ОЛН) и олеил-саркозина $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COONa}]$ (ОСН); и ТАС: винилтриметоксисилан (ВС) $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ и аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТС) $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$.

ОЛН исследовали в виде порошка натриевой соли (ч), а ОСН – концентрированного (60%) раствора натриевой соли. Рабочие концентраты ТАС готовили растворением в дистиллированной воде (АЭАПТС) и изопропанолем (ВС) при постоянном перемешивании в течение 30 мин.

Формирование защитных слоев на металлах проводилось в водных растворах в течение 10 мин, при комнатной температуре $t=20\pm 2$ или 60°C и постоянном перемешивании, с последующей сушкой образцов на воздухе. В ряде случаев, при обработке алюминиевых сплавов, раствор нейтрализовали, чтобы pH не превышал 8,2, поскольку при $\text{pH}\geq 8,2$ возможно частичное подтравливание пленки оксида.

В электрохимических исследованиях фоновым раствором служил боратный буферный раствор с $\text{pH}=7,4$, содержащий 0,01 моль/л NaCl. Анодные поляризационные кривые алюминиевых сплавов снимали в стеклянной ячейке с разделенными электродными пространствами с помощью потенциостата IPC-Pro. Потенциалы электродов (E) измеряли относительно насыщенного хлорид серебряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – платина.

Рабочие электроды не подвергались предварительной активации, их выдерживали 1 ч в фоновом растворе. После установления потенциала свободной коррозии ($E_{\text{кор}}$) в ячейку вводили исследуемый ИК. При новом значении $E_{\text{кор}}$ (через 15 мин) включали потенциостат и проводили анодную поляризацию электрода. Потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$) фиксировали на анодных поляризационных кривых по скачку плотности тока (i_a) с последующей визуальной идентификацией питтинга на электроде.

Кроме того, определяли $E_{\text{пт}}$ на электродах, обработанных в течение 10 мин в пассивирующих растворах ИК. Анодные поляризационные кривые снимали в боратном буферном растворе ($\text{pH } 7,4$), содержащем 1 ммоль/л NaCl, обработанный в растворе ИК электрод высушивали на воздухе, а затем погружали в раствор и

сразу включали анодную поляризацию. Защитные свойства пассивирующих слоев ИК оценивали по увеличению $E_{пт}$ в сравнении с аналогичной величиной, измеренной в отсутствии ингибиторной обработки электрода.

Защитная способность покрытий определялась тремя методами: капельной пробы, экспозиции в термовлагокамере и камере солевого тумана. В первых (ускоренных) испытаниях на изучаемую поверхность алюминиевых сплавов наносилась капля раствора 30 г/л двуххромовокислого калия в 2,0 М HCl. Затем определялось время до появления первых изменений окраски капли (τ_1) и достижения полного изменения окраски капли с оранжевого до зеленого цвета (τ_2). Стойкость покрытия оценивалась по времени прошедшему до изменения цвета. Испытание проводили в 3 различных участках образца и рассчитывали среднее значение.

Испытания в условиях повышенной влажности проводили в термовлагокамере. В камере поддерживали 100%-ную относительную влажность воздуха, а температура 8 ч в сутки составляла $t = (40 \pm 2)^\circ\text{C}$, а затем нагрев выключали, в результате чего происходила обильная конденсация воды на образцах. В процессе испытаний проводили осмотр пластинок через равные промежутки времени от начала испытаний, но не реже одного раза в сутки для установления времени появления первого коррозионного очага ($\tau_{кор}$).

Испытаниям в камере солевого тумана подвергались образцы, обработанные лишь растворами наиболее эффективных пассиваторов, предварительно выявленных описанными выше испытаниями. В качестве солевого раствора использовали 5% NaCl (pH=6,5÷7,2). Солевой раствор распылялся внутри камеры с испытуемыми образцами в виде тумана. Камера работала непрерывно в циклическом режиме (один цикл – распыление солевого раствора в течение 15 мин, затем камера отключена в течение 45 мин, далее повторение цикла). Испытания проводили при $t = 35^\circ\text{C}$ и влажности 95–100%. Осмотр образцов проводили три раза в сутки для установления времени появления первого коррозионного поражения ($\tau_{кор}$).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Сплав АМгб

В боратном буферном растворе, содержащем 10 ммоль/л NaCl, электрод сплава АМгб, благодаря наличию на поверхности оксидной пленки, находится в пассивном состоянии. Через 1 ч выдержки в таком растворе его $E_{кор} = -0,54$ В (Рисунок 1). При анодной поляризации электрод подвергается локальной депассивации хлоридами, а $E_{пт} = -0,40$ В. При добавлении 1,0 мМ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ потенциал свободной коррозии $E_{кор}$ смещается в сторону более отрицательных величин, а $E_{пт}$ меняется мало ($-0,38$ В). Однако противопиттинговый базис, т.е. разность $E_{пт} - E_{кор} = 0,30$ В, что заметно выше аналогичной величины для фонового раствора (0,14 В). Это свидетельствует об ингибирующем действии хромата и торможении им и катодной реакции на сплаве.

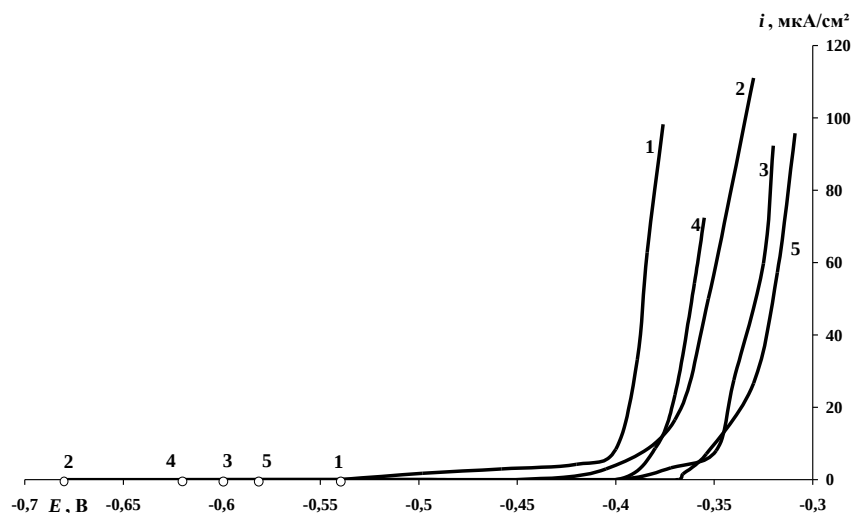


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые сплава АМг6 в боратном буферном растворе с pH 7,36, содержащем 10 ммоль/л NaCl и добавки 1,0 ммоль/л ИК: 1 – 0; 2 – $K_2Cr_2O_7$; 3 – ОСН; 4 – ОЛН; 5 – ОСН + АЭАПТС (3:1).

Известно [2], что весьма эффективными ИК при пассивации черных и цветных металлов являются высшие карбоксилаты ОЛН и ОСН. Добавка 1,0 мМ ОЛН или 1,0 мМ ОСН также смещает $E_{кор}$ в отрицательную сторону, но $E_{пт}$ несколько увеличивается, и для ОСН $E_{пт} = -0,35$ В. Вместе с тем, противопиттинговый базис, наблюдаемый в присутствии ОЛН и ОСН меньше, чем в случае хромата: 0,24 и 0,25 В, соответственно. Добавка 1,0 мМ смесового ИК ОСН+АЭАПТС (соотношение компонентов 3:1) не уступает по эффективности ОСН.

Однако обычно пассивацию металлов проводят в более концентрированных растворах с дальнейшей сушкой поверхности [13]. В связи с этим, во второй серии опытов, анодную поляризацию электрода АМг6 осуществляли после его обработки в пассивирующем растворе, содержащем 16 мМ ИК и сушкой на воздухе.

После пассивации в водном растворе, содержащем 16 мМ ИК защитный эффект в более разбавленном растворе хлорида (1,0 ммоль/л NaCl) виден вполне отчетливо (Рисунок 2). Увеличение $E_{пт}$ по сравнению с аналогичной величиной без пассивирующей обработки составляет для $K_2Cr_2O_7$, ОЛН и ОСН соответственно 0,17, 0,33 и 0,43 В.

Для усиления эффективности карбоксилатных ИК, как показано ранее [13], можно использовать ТАС, которые сами недостаточно эффективны при предотвращении локальной активации сплава АМг6. Так, величина после обработки водным раствором ВС и АЭАПТС увеличивается лишь на 0,18 и 0,26 В, соответственно. Однако, если пассивацию провести в растворе смеси ОСН с ВС или АЭАПТС (3:1), то значения $\Delta E = E_{пт}^{ин} - E_{пт}^{фон}$ достигают соответственно 0,53 и 0,59 В. Этот эффект позволяет предположить, что обработка сплава АМг6 в водном растворе композиции ОСН с АЭАПТС способна превзойти по защите хроматную пассивацию.

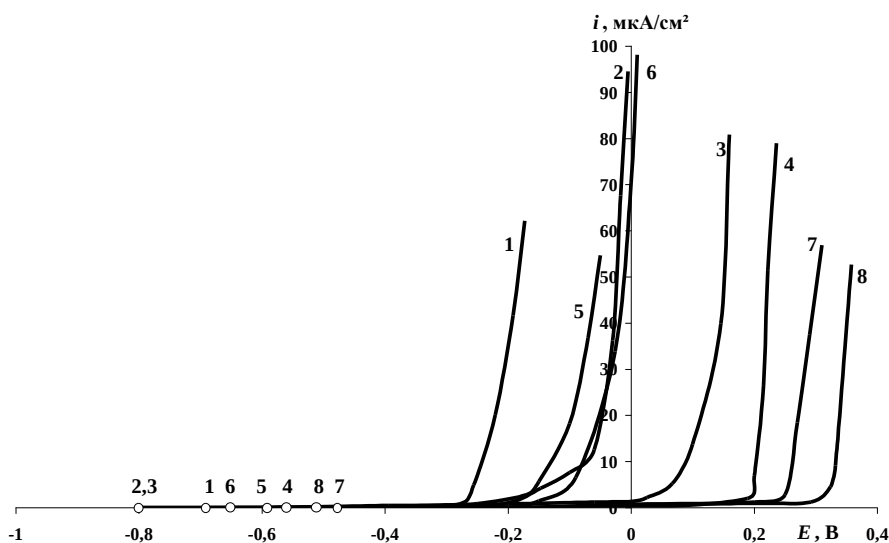


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые сплава АМг6, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (16 ммоль/л), в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: **1** – без обработки; **2** – $K_2Cr_2O_7$; **3** – ОЛН; **4** – ОШН; **5** – ВС; **6** – АЭАПТС; **7** – ОШН+ВС (3:1); **8** – ОШН+АЭАПТС (3:1).

Для проверки этого предположения были проведены ускоренные коррозионные испытания капельным методом. Как видно из результатов, представленных в Таблице 2, обработка в растворе бихромата калия даёт лучшие результаты при $t \approx 20^\circ C$. Повышение t до 60° не улучшает, а ослабляет защитные свойства хроматной пленки. На негативное влияние повышения t указывают и результаты коррозионных испытаний в камере тепла и влаги.

Обработка сплава АМг6 в водных растворах самих ТАС выявила существенное различие между ними. Менее устойчивый и легко подвергающийся даже в нейтральном растворе химическим превращениям ВС, обладает пассивирующим действием, даже несколько превосходящим по защите сплава эффект обработки раствором бихромата при одинаковой концентрации ИК – 16 ммоль/л. Это подтверждают и результаты испытаний в камере тепла и влаги. Недостатком раствора является его низкая стабильность, особенно при $60^\circ C$, в котором ВС из-за его химических превращений может образовывать труднорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Значительно более стабилен водный раствор АЭАПТС, пассивация в котором не столь эффективна, но и она в случае частичной нейтрализации этого раствора улучшается: хотя капельная проба показывает несколько худший результат, чем хроматная пассивация, но в камере тепла и влаги, обработанные водным раствором образцы АЭАПТС, демонстрируют даже лучший защитный эффект.

Растворы самого ОЛН также могут быть весьма эффективными при защите алюминиевых сплавов [2]. Неудивительно, что испытания по кабельной пробе и в камере тепла и влаги после обработки образцов сплава АМг6 водным раствором, содержащем 16 мМ ОЛН демонстрирует лучшую коррозионную стойкость, чем после хроматной пассивации. Замена одной трети ОЛН на ВС, по-видимому,

ослабляет защиту сплава в отличие от аналогичной замены на АЭАПТС.

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний (методом капельной пробы, в камере тепла и влаги, камере солевого тумана) образцов сплава АМгб, предварительно обработанных в водных растворах ингибиторов коррозии.

№	Состав пассивирующего водного раствора, ммоль/л	t обра- ботки, °С	рН рас- твора	Капельная проба		Время до появ- ления первого коррозионного поражения, $\tau_{кор}$, ч	
				τ_1 , мин:с	τ_2 , мин:с	КТВ	КСТ
1	Без обработки	—	—	1:00	2:15	18	10
2	16 $K_2Cr_2O_7$	20	4,2	2:00	3:05	100	40
3	—“—	60	4,2	1:10	2:30	76	—
4	4 ВС	20	6,5	1:00	2:00	72	—
5	16 ВС	20	6,6	2:30	4:00	170	15
6	4 АЭАПТС	20	8,7	0:50	1:50	50	—
7	16 АЭАПТС	20	9,0	1:00	2:10	96	—
8	—“—	20	8,2	1:40	2:30	120	10
9	16 ОЛН	60	8,0	3:00	5:10	128	50
10	12 ОЛН+4 ВС	60	7,7	2:50	4:00	78	—
11	12 ОЛН+4 АЭАПТС	60	8,3	1:10	2:50	176	—
12	1 ОСН	60	8,0	1:00	2:00	—	—
13	4 ОСН	60	8,0	1:30	4:00	—	—
14	8 ОСН	60	8,0	3:30	8:20	—	—
15	16 ОСН	60	7,9	4:20	10:00	200	56
16	12 ОСН+4 ВС	60	8,0	4:00	12:45	240	80
17	12 ОСН+4 АЭАПТС	60	9,4	3:00	11:20	304	—
18	—“—	60	8,2	3:30	13:40	390	110

Лучшим ИК, судя по капельной пробе и испытаниям в камере тепла и влаги, является ОСН. Уже при вдвое меньшей $C_{ОСН} = 8$ мМ обработка раствором этого ИК заметно превосходит хроматную пассивацию, а увеличение $C_{ОСН}$ до 16 мМ еще больше усиливает защиту сплава. Интересно, что в этом случае замены части ОСН на ВС и особенно АЭАПТС придаёт обработке сплава АМгб более высокую эффективность. Так, в камере тепла и влаги пленки, сформированные в растворе, содержащем 12 мМ ОСН+ 4 мМ АЭАПТС с рН 8,2, почти в 4 раза дольше не допускают появления первого коррозионного поражения в условиях камеры тепла и влаги. Судя по капельной пробе, развитие коррозии после появления ее первого проявления также успешней замедляется, чем при хроматной пассивации. На это

указывает величина отношения τ_1/τ_2 , которое достигает 4,0 вместо 1,5 для хроматной обработки.

Коррозионные испытания образцов в камере соляного тумана, конечно, являются наиболее жестким методом. Однако и в этом случае можно заметить, что обработка водным раствором ОСН в 1,4 раза превосходит эффективность хроматной пассивации Таблица 2. Несколько слабее действие ОЛН, но и он не уступает в эффективности хромату. Напротив, обработка водными растворами самих ТАС для условий соляного тумана значительно слабее хроматной пассивации, и даже в случае обработки водным раствором ВС не превышает 15 ч. Использование же композиций ОСН с ТАС позволяет существенно увеличить эффективность защиты сплава АМгб. Так, время до появления первого коррозионного поражения при обработке в смеси ОСН+ВС (3:1), и ОСН+АЭАПТС (3:1) составляет 80 и 110 ч, соответственно.

При более длительных испытаниях в камере соляного тумана замечено, что ОСН и его композиция с АЭАПТС продолжает тормозить развитие очагов коррозии во времени. Как видно на фотографиях образцов, полученных после 240 ч испытаний (Рисунок 3), обработка раствором, содержащим 12 мМ ОСН+4 мМ АЭАПТС намного эффективнее пассивации растворами его компонентов при той же концентрации.

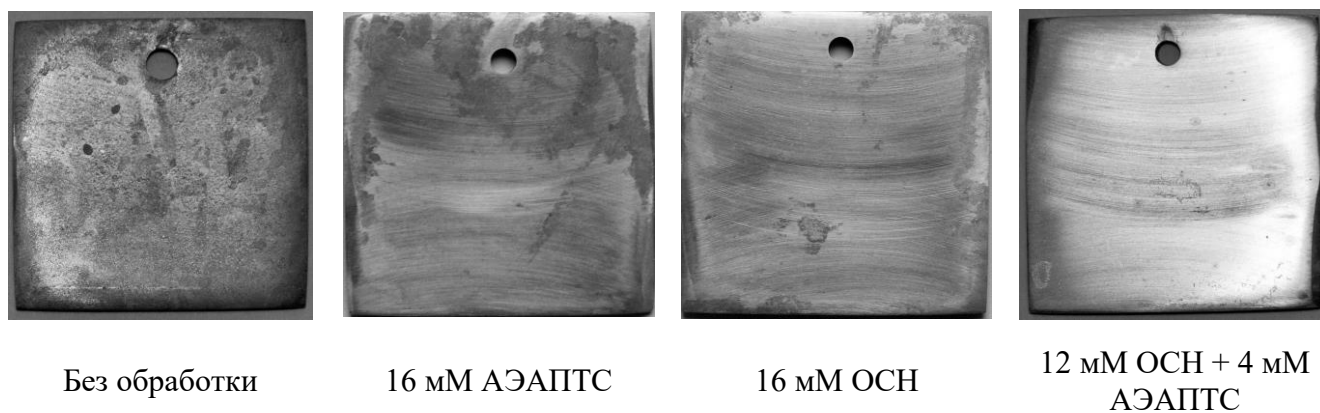


Рисунок 3. Фотографии внешнего вида образцов сплава АМгб после 240 ч испытаний в камере солевого тумана.

Сплав Д16

В условиях камеры влажности на образцах сплава Д16 появляются первые очаги коррозионных поражений через 8 ч испытаний (Рисунок 4). Обработка сплава в растворе хромата при 20°C обеспечивает $\tau_{\text{кор}} = 150$ ч, повышение t негативно влияет на защитные свойства получаемой защитной пленки $\tau_{\text{кор}} = 98$ ч.

Испытания в камере тепла и влаги показали, что обработка образцов водным раствором ОЛН с $C_{\text{олн}} = 16$ мМ уступает хроматной пассивации, а $\tau_{\text{кор}} = 80$ ч. Гораздо лучшей защитной способностью, чем ОЛН, обладает ОСН, а $\tau_{\text{кор}} = 194$ ч, который превосходит по защитной способности хромат в 1,3 раза.

Обработка сплава Д16 в водных растворах ТАС выявила преимущество ВС перед АЭАПТС. Модификация сплава в растворе ВС, который легко подвергается

гидролизу, обеспечивает $\tau_{\text{кор}} = 126$ ч и немного уступает раствору хромата. Обработка в водном растворе более стабильного ТАС – АЭАПТС, не столь эффективна, при этом $\tau_{\text{кор}}$ не превышает $\tau_{\text{кор}} = 50$ ч.

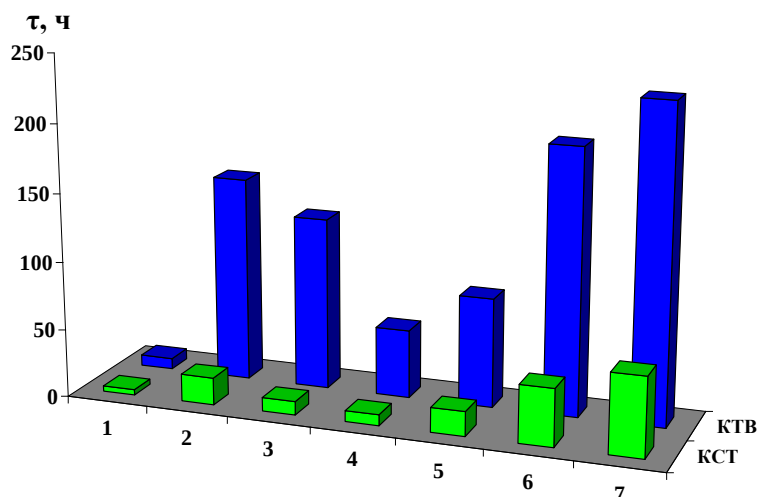


Рисунок 4. Время до появления первого коррозионного поражения ($\tau_{\text{кор}}$) на образцах из сплава Д16, помещенных в камеру солевого тумана и термовлагокамеру без (1) и подвергнутых предварительно пассивации (2-7) в водных растворах ингибиторов коррозии (16 ммоль/л) содержащих: 2 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 3 – ВС; 4 – АЭАПТС; 5 – ОЛН; 6 – ОСН; 7 - ОСН+АЭАПТС (3:1).

Пассивация в растворе смесового ингибитора с $C_{\text{ин}} = 16$ мМ ОСН+АЭАПТС (3:1) позволяет получать пленки с наилучшими защитными свойствами, а $\tau_{\text{кор}} = 230$ ч.

Преимущество смесовой обработки сплава Д16 подтверждается и электрохимической оценкой предварительно сформированных защитных слоев ИК в боратном буферном растворе с 1 ммоль/л NaCl (Рисунок 5). Пассивация раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с $C_{\text{ин}} = 16$ мМ смещает потенциал $E_{\text{кор}}$ на 0,2 В, по сравнению с $E_{\text{кор}}$ фонового образца, а значение $\Delta E_{\text{пт}}$ меняется мало и составляет $\Delta E_{\text{пт}} \leq 0,1$ В. Обработка в растворах АЭАПТС и ОСН при той же концентрации слабо изменяет $E_{\text{кор}}$, но величина $E_{\text{пт}}$ выше, чем для хроматной обработки. Смещение $\Delta E_{\text{пт}}$ составляет для ОСН и для его смеси с АЭАПТС (3:1) соответственно 0,3 и 0,4 В.

Коррозионные испытания в условиях камеры солевого тумана показали, что обработка в водных растворах органических ИК не уступает по эффективности защиты сплава Д16 хроматной пассивации ($\tau_{\text{кор}} = 20$ ч). Обработка в водном растворе ОСН с $C_{\text{ин}} = 16$ мМ эффективнее хромата в условиях нейтрального солевого тумана в 2,1 раза ($\tau_{\text{кор}} = 42$ ч). Небольшие добавки ВС и АЭАПТС к ОСН увеличивают защитные свойства пленок, а время до появления первого коррозионного поражения возрастает до $\tau_{\text{кор}} = 55$ и 58 ч.

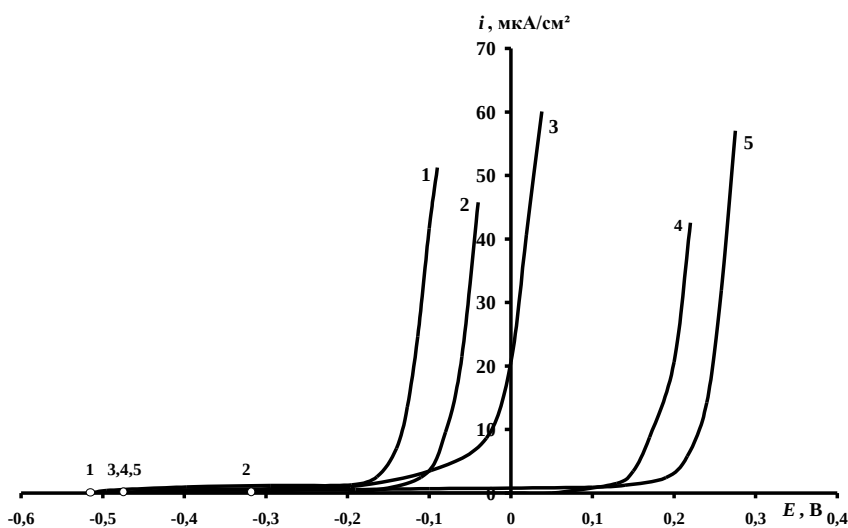


Рисунок 5. Анодные поляризационные кривые сплава Д16, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (16 ммоль/л), в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: **1** – без обработки; **2** – $K_2Cr_2O_7$; **3** – АЭАПТС; **4** – ОСН; **5** – ОСН+АЭАПТС (3:1).

Выводы

1. Результаты поляризационных исследований показали способность органических ИК: ОЛН и ОСН замедлять анодное растворение сплава АМг6 в нейтральном боратном буферном растворе, содержащем 10 ммоль/л NaCl.
2. Обработка поверхности алюминиевых сплавов АМг6 и Д16 в растворах ОЛН и ОСН позволяет сформировать пленки, не уступающие по защитным свойствам хроматным в условиях камер тепла и влаги или соляного тумана.
3. Хотя ВС и АЭАПТС обладают некоторым защитным действием по отношению к алюминиевым сплавам, но оно слабее хромата, особенно для условий соляного тумана. Однако эти ТАС способны усиливать защитные свойства натриевых солей высших карбоновых кислот.
4. Обработка алюминиевых сплавов в водном растворе смесового ингибитора ОСН и АЭАПТС при соотношении компонентов 3:1 и суммарной $C_{ин} = 16$ мМ является наиболее эффективным методом предотвращения коррозии не только в условиях ежесуточной конденсации влаги на образцах, но и в особенно жестких условиях атмосферы соляного тумана.

Литература

1. M.W. Kendig and R.G. Buchheit, Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, *Corrosion*, 2003, 59, 379–400. doi:[10.5006/1.3277570](https://doi.org/10.5006/1.3277570)
2. Yu.I. Kuznetsov, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals, 1996, New York and London, Plenum Press, 283 pp.

3. A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov and Yu.I. Kuznetsov, Protection of D16 Alloy against corrosion in neutral aqueous solutions and in an aggressive atmosphere using organic inhibitors, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, 56, 1285–1292. doi:[10.1134/S2070205120070163](https://doi.org/10.1134/S2070205120070163)
4. Kl. Khanari and M. Finsgar, Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review, *Arabian J. Chem.*, 2019, 12, 4646–4663. doi: [10.1016/j.arabjc.2016.08.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009)
5. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and G.Yu. Kazanskaya, On the inhibition effect of dialkyl phosphates in the depassivation of metals, *Prot. Met.*, 2000, 36, 351–355. doi:[10.1007/BF02758507](https://doi.org/10.1007/BF02758507)
6. С.В. Олейник, Ю.А. Кузенков, Н.П. Андреева и Ю.И. Кузнецов, Бесхроматные пигменты для защиты алюминиевого сплава Д16, *Коррозия: материалы, защита*, 2008, № 3, 29–34.
7. A.A. Chirkunov, A.M. Semiletov, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Passivation of steel with aqueous solutions of trialkoxysilanes, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, 51, 1154–1159. doi: [10.1134/S2070205115070059](https://doi.org/10.1134/S2070205115070059)
8. M.A. Petrunin, L.B. Maksaeva, T.A. Yurasova, E.V. Terekhova, V.A. Kotenev and A.Yu. Tsivadze, Adsorption of alkoxysilanes on aluminum surface from aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013, 49, 655–661. doi: [10.1134/S2070205113060117](https://doi.org/10.1134/S2070205113060117)
9. A.M. Beccaria and L. Chiaruttini, The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions, *Corros. Sci.*, 1999, 41, 885–899. doi: [10.1016/S0010-938X\(98\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00161-9)
10. F. Frignani, F. Zucci, G. Trabanelli and V. Grassi, Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain, *Corros. Sci.*, 2006, 48, 2258–2273. doi: [10.1016/j.corsci.2005.06.018](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.06.018)
11. G. Boiser, N. Portail and N. Pebere, Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 6182–6189. doi: [10.1016/j.electacta.2009.10.080](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.080)
12. С.В. Олейник, В.С. Руднев, Ю.А. Кузенков, Т.П. Яровая, Л.Ф. Трубецкая и П.М. Недозоров, Модифицирование ПЭО–покрытий на алюминиевых сплавах ингибиторами коррозии, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, № 11, 36–41.
13. A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Improving steel passivation with aqueous solutions of [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2015, 89, 2271–2277. doi: [10.1134/S0036024415120262](https://doi.org/10.1134/S0036024415120262)

Protection of aluminum alloys AMg6 and D16 from atmospheric corrosion with aqueous solutions of inhibitors

A.M. Semiletov

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky av. 31/4, 119071 Moscow, Russian Federation
e-mail: semal1990@mail.ru*

Abstract

The article discusses the possibilities of protecting aluminum alloys AMg6 and D16 with aqueous solutions of corrosion inhibitors such as carboxylates and trialkoxysilanes. The effectiveness of their inhibition of anodic dissolution of the AMg6 alloy in a neutral borate buffer solution (pH 7.4) was studied. The protective ability of the layers was assessed using the drop test method, tests in a thermal moisture chamber and a salt fog chamber. The effectiveness of processing aluminum alloys in aqueous solutions of organic inhibitors is correlated with the protective ability of chromate films. It has been shown that modification of aluminum alloys with a mixture of oleyl sarcosinate and aminoethylaminopropyltrimethoxysilane at a ratio of 3:1 is the most effective method of protection against atmospheric corrosion.

Key words: *corrosion, aluminum and its alloys, corrosion inhibitors, trialkoxysilanes, carboxylates.*