

январь-март

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.cpmgm.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.

Г. Скордалу, С. Клерик, Г. Буйтаерт, И. Верлент, С. Ливенс и К.Д. Демадис *Раскрытие химической автоконденсации и растворения диоксида кремния в охлаждающих жидкостях двигателя: применение в технологии органических присадок для автомобильных охлаждающих жидкостей (ОАТ).....* 1

И.А. Кузнецов, О.А. Гончарова, А.А. Чиркунов, А.Ю. Лучкин, В.А. Лучкина, Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов *Строение и свойства защитных пленок олеиновой кислоты при контактной и камерной защите металлов. 1. Магний* 23

М.А. Гаврюшина, Ю.М. Панченко, А.И. Маршаков *Модель прогноза коррозионных потерь углеродистой стали за первый год экспозиции на основе алгоритма «случайный лес»* 41

Я.Г. Авдеев, Т.Э. Андреева *Защита низкоуглеродистой стали в растворе соляной кислоты смесевыми ингибиторами, содержащими поверхностно-активные вещества* 60

Н.Г. Ануфриев, Ю.А. Кузнецов *Коррозионное обследование водооборотной системы охлаждения термопластавтоматов* 75

А.Е. Городецкий, А.В. Маркин, В.Л. Буховец, Т.В. Рыбкина, Ю.М. Неволлин, Р.Х. Залавутдинов *Структура и оптические свойства тонких пленок оксида алюминия (Al_2O_3) после контакта с парами воды и после отжига в вакууме.....* 87

А.В. Караулова, А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев *О влиянии соотношения октадециламина и бензотриазола на защитные свойства их смеси при камерной обработке стали* 106

Д.О. Чугунов, Ю.А. Кузнецов, С.Ю. Рыбаков *Влияние температуры и модифицирующих добавок на защитные свойства ингибированных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6* 119

М.О. Агафонкина, Н.П. Андреева *Защита меди и сплава мнж5-1 в нейтральном растворе кислотным красителем* 127

В.В. Душик, Т.Н. Игонин, Е.А. Лямасова, Д.Е. Карзанов, С.П. Баранов, А.Н. Сорвина, Е.А. Шингарев, Г.И. Алиев, А.А. Илюшкин, Х.И. Алиев *Коррозионная агрессивность атмосферы на территории Старомайнского района Ульяновской области по отношению к сталям и меди.....* 137

УДК 620.197.3

Раскрытие химической автоконденсации и растворения диоксида кремния в охлаждающих жидкостях двигателя: применение в технологии органических присадок для автомобильных охлаждающих жидкостей (ОАТ)

Г. Скордалу,¹ С. Клерик,² Г. Буйтаерт,² И. Верлент,² С. Ливенс² и К.Д. Демадис^{1*}

¹*Лаборатория разработки, выращивания и проектирования кристаллов, Химический факультет, Университет Крита, Кампус Вутес, Ираклион, Крит, GR-71003, Греция*

²*Arteco NV, B-9051 Синт-Денийс-Вестрем, Бельгия*

**E-mail: demadis@uoc.gr*

Аннотация

Охлаждающие жидкости двигателя представляют собой смеси воды и гликолей (чаще всего моноэтиленгликоля, МЭГ), содержащие ингибиторы коррозии материалов системы. В настоящее время органические ингибиторы обычно используются в сочетании с неорганическими ингибиторами, такими как силикаты. Чтобы эффективно создать такую охлаждающую жидкость для двигателя, крайне важно понять поведение силиката в «полуводной» среде. Поликонденсация силиката была тщательно изучена в водных растворах, а также основных факторах, влияющих на ее водный химический состав, четко контролируемых (т.е. pH, температура, концентрация и т.д.). В этой статье тщательно изучена химия поликонденсации силиката в различных частях смеси МЭГ/вода и исследовано влияние нескольких экспериментальных параметров, таких как рабочий pH, время конденсации и соотношение МЭГ:вода. Присутствие МЭГ в смесях МЭГ/вода обеспечивает автоконденсацию силиката с образованием аморфного кремнезема при всех изученных значениях pH. Конденсация силиката начинается в течение 10 мин после регулирования pH и происходит быстрее с введением МЭГ. Самые низкие уровни активного силиката наблюдались в пределах pH от 8,0 до 8,5 (наиболее распространенный pH для охлаждающих жидкостей двигателя). Поведение силиката также изучалось в обычных охлаждающих жидкостях (которые, кроме МЭГ, содержат органические ингибиторы коррозии). В обоих случаях конденсация значительно усиливается. Температурно-зависимое растворение частиц аморфного кремнезема было изучено в выбранных смесях МЭГ/вода и было обнаружено, что оно незначительно при температуре окружающей среды независимо от соотношения МЭГ:вода, тогда как оно существенно при 90°C в чистой воде. Определение химического состава силикатов в матрицах охлаждающих жидкостей будет ценной информацией для разработки более эффективных составов охлаждающих жидкостей для двигателей.

Ключевые слова: силикат, охлаждающая жидкость двигателя, моноэтиленгликоль, МЭГ, поликонденсация, ингибитор коррозии.

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.; После доработки 25.12.2023 г.; Принята к публикации 28.01.2024

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-1-22](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-1-22)

Введение

Кремнийсодержащие соединения являются важной составляющей природных силикатных минералов, которых много в земной коре. Они состоят в основном из кремния и кислорода, часто в сочетании с ионами металлов [1]. С другой стороны, многие из этих соединений производятся промышленностью и имеют прямое коммерческое применение, например, в глинах, стеклянной посуде, строительных камнях, а диоксид кремния встречается в составе силиконов [2]. Кремний также перерабатывается микроорганизмами, такими как диатомеи, радиолярии и кремнистые губки, которые используют биогенный кремнезем в качестве конструкционного материала для своих скелетов [3], а для некоторых растений кремний является важнейшим микроэлементом, необходимым для их роста [4].

Несмотря на использование кремния природой, одним из важных применений силикатов является их использование в качестве ингибиторов коррозии (ИК) в охлаждающих жидкостях двигателей [5]. Антифризы, состоящие из моноэтиленгликоля (МЭГ) и воды, обычно используются для охлаждения двигателей внутреннего сгорания. Основная задача охлаждающей жидкости – отводить тепло от горячих деталей двигателя и передавать его в окружающую среду. Поскольку вода является лучшим теплоносителем, она часто является основным компонентом охлаждающей жидкости. МЭГ добавляется для повышения температуры кипения жидкости, чтобы избежать нежелательных последствий из-за перегрева двигателя. В то же время температура замерзания снижается, что защищает двигатель от любого повреждения из-за замерзания при слишком низкой температуре окружающей среды. Неудивительно, что осаждение отложений накипи обычно происходит в основном из-за присутствия ионов металлов в результате использования жесткой воды для разбавления. Кроме того, коррозионные отложения могут образовываться из-за использования агрессивных вод. Прилипание этих отложений к критическим поверхностям системы охлаждения ухудшает теплопередающую способность системы и может представлять большие проблемы при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания [6].

Следовательно, добавление ИК является необходимостью. В обычных охлаждающих жидкостях в качестве неорганических ИК используются фосфаты, силикаты, бораты и нитриты. Различные комбинации этих ингибиторов можно использовать для обеспечения желаемой защиты от мультиметаллической коррозии путем формирования защитных слоев на критических поверхностях системы охлаждения, которые изолируют охлаждающую жидкость от возможного появления ионов металлов [6]. Существенным недостатком этого вида защиты от

коррозии является относительно небольшой срок службы. Для решения этой проблемы неорганические ИК комбинируют с карбоновыми кислотами с более длинной цепью (технология органических добавок, ОАТ). Присутствие ингибиторов ОАТ обеспечивает защиту от коррозии с длительным сроком службы за счет создания тонкого молекулярного слоя в местах коррозии, предотвращающего коррозию [7–11].

Алюминиевые сплавы широко используются в системах теплообмена. Известно, что силикаты будучи одними из наиболее эффективных ИК для сплавов Al, образуют на их поверхности защитный слой [12–14]. Тем не менее, если процесс не контролируется тщательно, могут образоваться толстые слои отложений, препятствующие необходимой передаче тепла. Хуже того, осадки силиката в объеме охлаждающей жидкости могут засорить узкие каналы в системах охлаждения, что в конечном итоге приведет к перегреву и выходу двигателя из строя. Точная настройка этого процесса осаждения требует понимания химии конденсации силиката в МЭГ или системах теплоносителя, а также факторов, которые либо усиливают, либо препятствуют конденсации силиката. Недостаток данных по химии силикатов в неводных матрицах (с акцентом на МЭГ-содержащие системы) побудил нас начать систематическое исследование конденсации силиката и растворения аморфного кремнезема в этих системах. При планировании эксперимента были учтены следующие вопросы:

- (а) Поскольку МЭГ повсеместно является основным компонентом незамерзающей жидкости, необходимо определить его роль в процессе конденсации силиката.
- (б) рН типичной охлаждающей жидкости двигателя находится в диапазоне от 7,5 до 9,0, при этом силикат, как известно (по крайней мере, на основании данных в чистой воде), быстро полимеризуется с образованием осадков и отложений аморфного кремнезема. Чрезмерное образование и отложение накипи приведет к снижению теплопередающей способности системы охлаждения.
- (в) Рабочие температуры двигателей внутреннего сгорания находятся в диапазоне 60–130°C.

Обоснование этого исследования

Силикаты использовались в качестве ингибиторов коррозии в различных металлургических процессах в водных системах [15–23]. Эффективность ингибиторов на основе силиката в основном зависит от образования осадков, действующих как физический барьер для коррозии. Силикатные добавки, если они не стабилизированы должным образом, могут подвергнуться полимеризации и вызвать нежелательное накипь/засорение из-за толстых слоев накипи, которые затрудняют теплопередачу. Следовательно, чтобы силикаты действовали как эффективные ингибиторы коррозии, они должны находиться в «активной» форме в растворе, а не инактивироваться в поверхностном отложении, образовавшемся в результате неконтролируемой полимеризации силиката.

Экспериментальная часть

Терминология кремнезема

Используемая здесь терминология «молибдат-реакционноспособный диоксид кремния» относится к разновидностям “Si”, которые реагируют на кремний-комолибдатный тест (см. ниже). Эти разновидности “Si” состоят из монокремниевой кислоты (основной продукт, ~90%) и дикремниевой кислоты (второстепенный продукт, ~10%) [24, 25]. Здесь кремнезем, реагирующий с молибдатом, также называется «растворимым силикатом» или «активным силикатом».

Инструментарий

Определения активного силиката проводили на спектрофотометре НАСН 1900 фирмы Nash Co., Лавленд, Колорадо, США. СЭМ-изображения и данные ЭДС были собраны на сканирующем электронном микроскопе LEO VP-35 FEM в Университете Крита. Предпочтительный pH регулировали с помощью измерителя Ph/mВ/температуры PHS-3BW от Tsingtao Toky Instruments Co. Ltd с электродом типа SenTix 22 (pH 0–14/0–80°C) от компании WTW.

Реагенты и материалы

Все химикаты были получены из коммерческих источников и использовались в том виде, в котором они были получены, без дополнительной очистки. Силикат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, молибдат аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) были получены от EM Science (Merck). Оксид кремния (IV), 50% в H_2O , коллоидная дисперсия (частицы 0,02 мкм) – от Alfa Aesar. Бисульфит натрия (NaHSO_3) был от Sigma-Aldrich, безводный сульфит натрия (Na_2SO_3) был от FlukaGarantie и 4-амино-3-гидрокси нафталин-1-сульфоновая кислота была от Fluorochem. Гидроксид натрия (NaOH) был от Merck, соляная кислота 37% – от Riedel de Haen. Для всех исследований использовалась собственная деионизированная (ДИ) вода с электропроводностью 0,05 мкСм/см. Эту воду проверили на наличие растворимого кремнезема, и было обнаружено, что оно содержит незначительное количество. МЭГ был поставлен компанией Arteco NV. Во всех приготовлениях растворов и рабочих экспериментах использовалась ПЭТ-тара (вместо стекла) для исключения выщелачивания силиката.

Приготовление раствора

Маточный раствор силиката натрия на водной основе. Этот исходный раствор силиката натрия был приготовлен путем растворения 4,4137 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл деионизированной воды. Раствор перемешивали в течение ночи, чтобы обеспечить полное растворение силиката. Конечная концентрация силикатов составила 5000 млн⁻¹ (выражено как “млн⁻¹ SiO_2 ”, 83,33 мМ).

Дисперсия исходного раствора коллоидных наночастиц кремнезема. Этот

исходный раствор готовили путем смешивания 0,200 г коллоидной дисперсии оксида кремния (IV) в 10 мл деионизированной воды. Раствор перемешивали в течение нескольких часов для обеспечения гомогенности. Конечная концентрация наночастиц кремнезема составила 10000 мл^{-1} (выраженная как “ $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$ ”).

Маточный раствор силиката натрия на основе МЭГ. Рабочий раствор чистого МЭГ готовили растворением 0,0883 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл МЭГ. Раствор перемешивали в течение нескольких часов для обеспечения полного растворения. Конечная концентрация силиката составляла 500 мл^{-1} силиката (выраженного как « $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$ », или 8,33 мМ).

Маточные растворы МЭГ/вода. Путем смешивания различных количеств МЭГ и воды были приготовлены десять рабочих растворов с различным объемным соотношением МЭГ:вода в диапазоне от 90:10 до 0:100 (чистый водный раствор). Например, чтобы приготовить 50 мл раствора 90:10 раствор МЭГ:вода, 45 мл МЭГ смешивали с 5 мл деионизированной воды. Растворы перемешивали в течение нескольких минут для обеспечения гомогенности.

Состав охлаждающей жидкости. В ходе экспериментов использовался базовый состав охлаждающей жидкости, но без каких-либо добавок ингибиторов накипи, которые иногда присутствуют в концентратах охлаждающей жидкости. Основным компонентом концентратов теплоносителя является МЭГ (93%). Состав также содержит карбоновые кислоты с длинной цепью (3%), остальная часть представляет собой концентрированный КОН (50%), используемый для измерения, регулировки pH и вода. Значение pH этого состава охлаждающей жидкости составляет $\sim 8,5$.

Реагентные растворы для силикомолибдатного (молибденового синего) метода. Для спектрофотометрического обнаружения силикомолибдатов были приготовлены следующие растворы:

- (а) Раствор молибдата аммония (хранящийся в холодильнике) готовили растворением 10 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл деионизированной воды, к которой предварительно было добавлено $\sim 2,5$ г твердого NaOH добавляют при перемешивании с последующим доведением pH до 7,7–7,8, чтобы избежать осаждения молибдата аммония.
- (б) Исходный раствор соляной кислоты 1:1 (хранился в холодильнике) был приготовлен путем смешивания равных количеств концентрированной HCl (37% мас./об.) и деионизированной воды.
- (в) Раствор щавелевой кислоты готовили растворением 8,75 г твердой гидратированной щавелевой кислоты в 100 мл деионизированной воды.
- (г) Исходный раствор восстановителя (хранящийся в темной ПЭТ-бутылке и в холодильнике) был приготовлен путем смешивания двух растворов (I и II), приготовленных следующим образом: с окончательным добавлением воды до конечного объема 100 мл:
 - (I) растворяя 0,25 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновой кислоты и 0,5 г сульфита натрия в 25 мл деионизированной воды и
 - (II) растворяя 15 г бисульфит натрия в 70 мл деионизированной воды.

Протокол силикатной конденсации

В ПЭТ-контейнер загружали 50 мл определенной смеси МЭГ/вода, к которой добавляли 5 мл исходного раствора силиката натрия (приготовленного выше). Конечная концентрация силиката в каждом рабочем растворе составляла 500 млн^{-1} силиката (выраженная в “ $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$ ”, 8,33 мМ). Для рабочего раствора чистого МЭГ в пластиковый контейнер загружали раствор МЭГ/силикат (500 млн^{-1}), приготовленный, как указано выше. Исходный pH составлял 11,8–12,0. Впоследствии pH снижали до желаемого значения [7,50, 8,00, 8,50, 9,00 или $9,50(\pm 0,1)$] добавлением HCl (раствор NaOH использовался для незначительной корректировки pH с незначительным изменением объема). Затем контейнер накрыли пластиковой мембраной, чтобы избежать попадания CO_2 , и отставили в сторону. Отбор проб (с помощью пипетки Гилсона) осуществляли каждые 2 часа в течение первых 8 часов или 24, 48, 72 и т.д. часов в дальнейшем. Время=0 (начало эксперимента) соответствует моменту, когда pH доводится до желаемого значения. Количественное определение активного силиката силикомолибдатным методом (см. ниже) проводили сразу после отбора проб.

Протокол растворения кремнезема

Эти эксперименты проводились в 50 мл определенной смеси МЭГ/вода. Водная фаза в каждом растворе содержала 1,25 мл исходного раствора дисперсии наночастиц коллоидного кремнезема (приготовленного, как описано выше). В этом отношении так называемая смесь МЭГ/вода 100:0 на самом деле составляет 97,5:2,5. Это соответствует конечной концентрации наночастиц кремнезема 250 млн^{-1} (выраженной как “ $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$ ”) в каждом рабочем растворе. Впоследствии pH довели до желаемого значения [$8,50(\pm 0,1)$] добавлением HCl (для незначительной корректировки pH использовали раствор NaOH с незначительным изменением объема). Затем контейнер накрыли пластиковой мембраной, чтобы избежать попадания CO_2 , и отставили в сторону. Одну серию экспериментов проводили при температуре окружающей среды, а вторую – при 90°C , оба в течение 3 дней. Отбор проб (с помощью пипетки Гилсона) осуществляли в первый час и каждый день в течение следующих 3 дней после корректировки pH ($t=0$) для количественного определения активного силиката силикомолибдатным методом (см. ниже).

Определение молибдат-реактивного кремнезема (силикомолибдатный “синий” метод)

Молибдат-реактивный кремнезем (в виде смеси монокремниевой и дискремниевой кислот) определяли с использованием хорошо зарекомендовавшего себя силикомолибдатного спектрофотометрического метода (молибденовый синий) [26, 27]. В типичном эксперименте около 2 мл рабочего раствора фильтровали через фильтр. шприцевой фильтр 0,45 мкм (при необходимости), 100 мкл которого разбавляли до 25 мл деионизированной водой в специальной цилиндрической кварцевой кювете с длиной пути 1 см. Затем к

ячейке добавляли 1 мл маточного раствора молибдата аммония и 0,5 мл HCl 1:1, смесь тщательно перемешивали встряхиванием и оставляли в стороне на 10 мин. В это время при комнатной температуре развивался желтый цвет, поскольку молибдат аммония реагировал с моно- и дискремниевыми кислотами, а также с любым присутствующим фосфатом и образовывал комплексы желтого цвета. Добавление соляной кислоты обеспечивало сильно кислый раствор, необходимый для количественного протекания этой реакции. В течение 10-минутного периода высшие олигомеры или коллоидный кремнезем не участвовали в реакции и, следовательно, не вносили вклад в интенсивность желтого цвета. Затем добавляли 1 мл исходного раствора щавелевой кислоты и раствор хорошо перемешивали с последующим 2-минутным периодом отдыха. Щавелевую кислоту добавляли для разрушения любых образовавшихся соединений фосфорномолибдата (также желтого цвета), чтобы избежать каких-либо помех, приводящих к “ложному положительному результату”. По истечении 2-минутного периода добавляли 1 мл исходного раствора восстановителя (приготовленного, как указано выше), смесь хорошо перемешивали и оставляли еще на 5 мин. Синий цвет возник в результате химического восстановления всех силикомолибдатных комплексов. Фотометр был установлен на “нулевое поглощение”, используя образец деионизированной воды (“холостой”). После третьего периода времени оптическая плотность измерялась при 800 нм, и результаты выражались в “частях на миллион SiO₂”.

Для расчета концентрации реактивного кремнезема в исходном рабочем растворе применяли соответствующий коэффициент разбавления (28,5/0,1).

Проблема pH в воде по сравнению с МЭГ.

Сообщалось, что присутствие МЭГ изменяет термодинамику водной фазы и, следовательно, влияет на несколько факторов, таких как pH, растворимость газа и кислотность CO₂. Одной из проблем, возникших в ходе этого исследования, была необходимость точного измерения pH в водных растворах, содержащих МЭГ (рассматриваемых как системы смешанных растворителей). Когда раствор состоит из более, чем одного растворителя, внешний потенциал не остается постоянным, и возникают трудности с точным измерением pH, особенно если электрод предварительно калибровался в водных растворах. На основе литературных данных было использовано общее уравнение, которое описывает разницу между фактическим значением pH и измеренным значением pH из-за влияния смешанных растворителей (т.е. различных смесей МЭГ/вода) [28]. Тогда фактическое значение pH можно получить из измеренного значения (pH_{изм}) согласно уравнению (1).

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{изм}} + \Delta\text{pH}_{\text{МЭГ}}, \quad (1)$$

где $\Delta\text{pH}_{\text{МЭГ}}$ – поправка pH за счет влияния МЭГ и определяется путем калибровки в стандартных растворах МЭГ (0,05 моль KHPH/кг растворителя, KHPH – гидрофталат калия).

Если калибровка отсутствует, для обычного комбинированного стеклянного

электрода с мостиком KCl: уравнение (2) дает удобное приближение для $\Delta pH_{MЭГ}$:

$$\Delta pH_{MЭГ} = 0,416 \cdot w_G - 0,393 \cdot w_{G^2} + 0,606 \cdot w_{G^3} \quad (2)$$

где w_G обозначает массовую долю МЭГ в растворителе вода+МЭГ. Все корректировки pH здесь осуществлялись на основе уравнения (2). Например, для того чтобы довести фактический pH рабочего раствора 90:10 (соотношение МЭГ:вода) до 7,5, рассчитанное значение $\Delta pH_{MЭГ}$ равно 0,5329, поэтому значение pH, полученное с помощью pH-метра, должно быть

$$pH_{изм} = pH_{фактическое} - \Delta pH_{MЭГ} = 7,5 - 0,5329 = 6,97$$

Результаты

Сложность силикатной химии в водных системах тщательно исследовалась рядом исследователей [24, 25, 29–38]. Насколько нам известно, систематических исследований по химии силикатов (конденсация, растворение и т. д.) в неводных и полуводных системах не проводилось. Следовательно, в свете важности силиката как ИК в системах охлаждающей жидкости двигателя, мы инициировали настоящее исследование, чтобы разгадать тонкости силикатных преобразований в МЭГ и смесях МЭГ/вода. Было исследовано влияние ряда важных переменных, последние включают в себя:

(а) pH раствора, (б) изменчивость соотношения МЭГ:вода (от 100:0, т.е. чистый МЭГ, до 0:100), то есть чистая вода), (с) время (для реакций конденсации силиката и растворения кремнезема) и (d) присутствие других компонентов в смесях МЭГ/вода, обычно встречающихся в составах охлаждающих жидкостей.

Силикатная стабильность (без контроля pH)

Все описанные здесь эксперименты включают использование растворенного силиката натрия (источника “Si”) в нескольких смесях МЭГ и воды. Поэтому крайне важно обеспечить стабильность рабочих растворов МЭГ/вода/силикат (т.е. отсутствие химических превращений) до тех пор, пока к системе намеренно не будет применен внешний триггер (обычно падение pH). Стабильность силиката (без корректировки pH) исследовали в четырех различных смесях МЭГ/вода (МЭГ:вода 100:0, 50:50, 40:60 и 20:80). Молибдат-реактивный кремнезем контролировали в течение 12 дней, и результаты показаны на рисунке 1. На основании этих результатов установлено, что весь силикат существует в растворимой (молибдат-реактивной) форме и остается стабильным в течение как минимум 7 дней, при этом только небольшое падение после этого. Кроме того, соотношение МЭГ:вода, по-видимому, не оказывает существенного влияния на стабильность силиката. Следует отметить, что pH в этих смесях колеблется от 11 до 12, если его не контролировать. Ранее было установлено, что такие силикатные растворы в чистой воде остаются стабильными неопределенно долго [39–42].

Влияние соотношения МЭГ:вода на уровни активного силиката в растворах с контролируемым рН.

Для того чтобы систематически изучить этот эффект, мы исследовали смеси МЭГ/вода, в которых соотношение МЭГ:вода охватывало все значения между двумя крайними значениями: МЭГ:вода. 100:0 (чистый МЭГ) и МЭГ:вода 0:100 (чистая вода). Результаты представлены на рисунке 2 (см. гистограмму) и включают измерения активности силикатов через 8, 24 и 168 часов (рН 8,5).

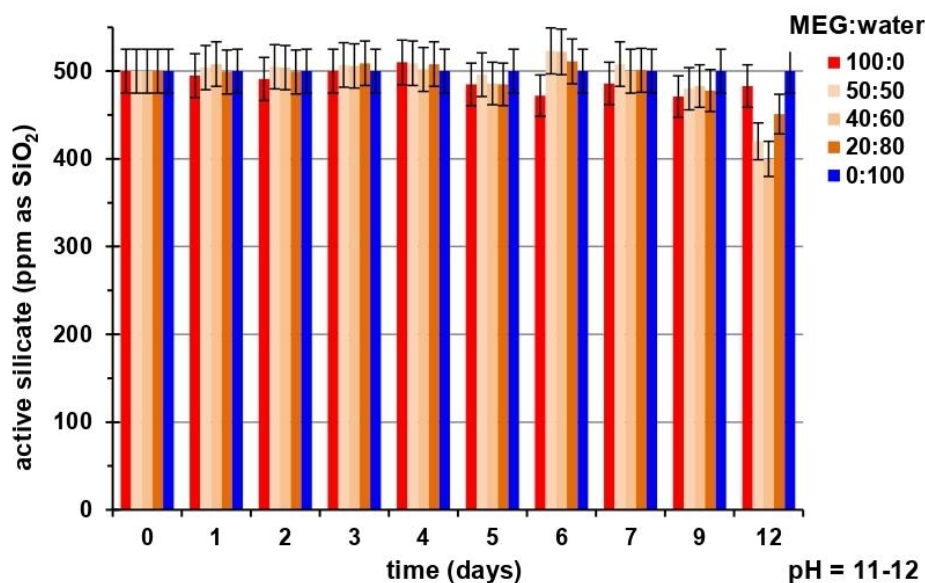


Рисунок 1. Устойчивость силиката в различных смесях МЭГ/вода при рН > 11,0.

Непосредственное (и ожидаемое) наблюдение заключается в том, что уровни активного силиката падают по мере увеличения времени конденсации, однако этот вопрос (эффект времени) будет обсуждаться позже. Общая тенденция заключается в том, что уровни активного силиката снижаются по мере постепенного увеличения содержания МЭГ в смеси МЭГ/вода. Врезка рисунка 2 может дать более четкое представление об этом. Там “% активного силиката” был построен в зависимости от числового значения соотношения МЭГ:вода (“крайние значения”, чистая вода и чистый МЭГ, были исключены). Следовательно, 8-часовые результаты для смеси МЭГ:вода 10:90 (соотношение МЭГ:вода = 0,11) показывают, что только ~30% исходного силиката (500 млн⁻¹) остается активным. Это указывает на то, что большая часть химической конденсации силиката происходит в течение первых 8 часов (см. ниже). “% активного силиката” продолжает довольно быстро падать (с ~30% до ~13%) до соотношения МЭГ:вода 70:30 (2,3), но достигает плато для смесей МЭГ/вода с более высоким содержанием МЭГ. . Идентичные тенденции отмечаются для 24-часовых и 168-часовых измерений.

Влияние времени на поликонденсацию силиката в смесях МЭГ/вода

Три типа экспериментов: «сверхкороткие» (0–60 минут), «короткие» (до 8 часов) и «длинные» (до 7 дней) проводились при разных значениях рН (7,5, 8,5 и 9,5). для

оценки процесса конденсации силиката. В этом разделе обсуждаются только результаты при $\text{pH} = 8,5$.

Длительные эксперименты ($t = \text{до } 7 \text{ дней}$)

Полимеризацию силиката изучали в различных смесях МЭГ/вода при $\text{pH } 8,5$ в длительных экспериментах (7 дней = 168 часов). Результаты показаны на рисунке 3 как “% потерь активного силиката” в зависимости от соотношения МЭГ:вода. Зеленые столбцы представляют собой % активного силиката, потерянного в течение периода времени от 24 до 168 часов. Замечено, что в этом конкретном временном режиме потеря активного силиката лишь незначительно выше, чем в течение более коротких периодов времени, например, до 24 часов. Обратите внимание на небольшие различия между синими, красными и зелеными полосами.

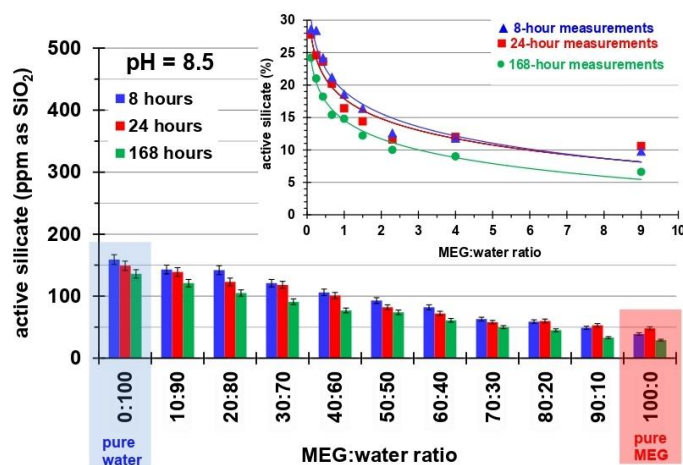


Рисунок 2. Влияние соотношения МЭГ:вода на стабильность силиката при $\text{pH } 8,5$ на основе измерений, проведенных через 8, 24 и 168 часов. Врезка: % снижения содержания активного силиката, поскольку доля МЭГ систематически увеличивается. Линии тренда добавлены для помощи читателю.

Краткосрочные эксперименты ($t = \text{от } 1 \text{ до } 8 \text{ часов}$)

Результаты % активного силиката на рисунке 3 для периода времени от 8 до 24 часов (красные столбцы) обнаруживают некоторое сходство с результатами для периода времени от 24 до 168 часов. Потери активного силиката увеличиваются по мере увеличения соотношения МЭГ:вода, но достигают плато после 70:30. Синие столбцы на рисунке 3 показывают процент потери активного силиката через 8 часов и демонстрируют четкую разницу между различными соотношениями МЭГ:вода. В системе чистой воды 68% активного силиката теряется в результате конденсации. По мере систематического увеличения содержания МЭГ потери силикатов также увеличиваются и достигают значения ~87% при соотношении МЭГ:вода 70:30, после чего выходят на плато.

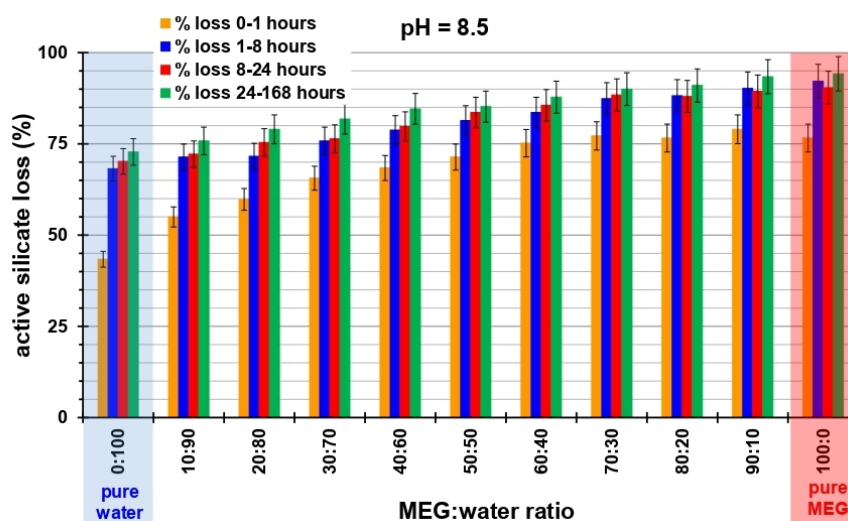


Рисунок 3. Потеря (%) активного силиката в различных смесях МЭГ/вода при pH 8,5 за три периода времени: от 1 до 8 часов (зеленые столбцы), от 8 до 24 часов (красные столбцы) и от 24 до 168 часов (синие столбцы). бары).

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что большая часть химического процесса конденсации силиката происходит в течение первых 8 часов. Следовательно, необходимо было изучить поведение силиката в интервале времени от 1 до 8 часов. Постепенное снижение содержания активного силиката показано на рисунке 4.

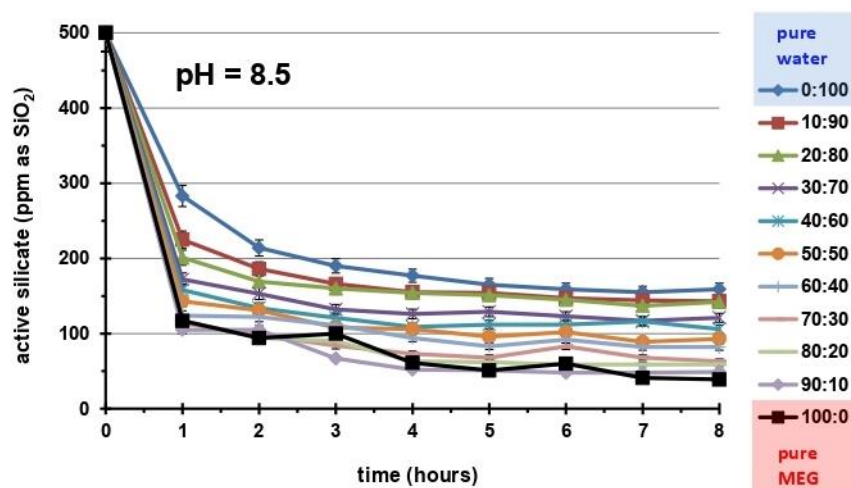


Рисунок 4. Потеря активного силиката в различных смесях МЭГ/вода в период времени от 1 до 8 часов и при pH 8,5.

В системе чистой воды содержание активного силиката упало до 283 млн^{-1} (с первоначальных 500 млн^{-1}) в первый час (около 57% остается активным). В чистой системе МЭГ содержание активного силиката упало до 39 млн^{-1} (с первоначальных 500 млн^{-1}) в течение 1-го часа (осталось активным ~8%). Промежуточные соотношения МЭГ:вода соответствуют уже обсуждавшимся тенденциям: (а) активная полимеризация силиката продолжается с течением

времени и (б) более низкие уровни активного силиката измеряются по мере увеличения соотношения МЭГ:вода. Резкое падение активного силиката, наблюдавшееся в первый час, обусловило необходимость проведения «ультра» кратковременных экспериментов в интервале времени от 0 до 1 часа.

“Ультра” кратковременные эксперименты ($t = 0–1$ час).

Для изучения процесса поликонденсации силиката на ранних стадиях ($t = 0–1$ час) были проведены измерения при четырех различных соотношениях МЭГ:вода (0:100, чистая вода; 5:95; 50:50; 100). : 0, чистый МЭГ), при $\text{pH} = 8,5$. Отбор проб производился каждые 10 минут в рабочие решения. Результаты показаны на рисунке 5.

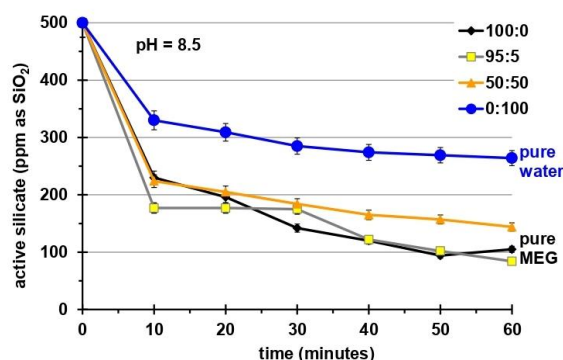


Рисунок 5. Начальные этапы активной поликонденсации силиката в течение первого часа при $\text{pH} 8,5$.

Данные на рисунке 5 совершенно ясно показывают, что все протестированные соотношения МЭГ:вода оказывают незначительное влияние на поликонденсацию силиката, за исключением системы с чистой водой, в которой содержание активного силиката 300 млн^{-1} (60%) измеряется в первые 10 минут. период. Напротив, только ~35–46% силиката остается активным в присутствии МЭГ, даже в небольшом его содержании (5%).

Влияние pH

Выбор pH был основан на следующих важных аргументах. (а) Поликонденсация силиката зависит от pH . (б) Значение pH типичной охлаждающей жидкости двигателя находится в диапазоне 7,5–9,0. Общую тенденцию, наблюдаемую в системах чистой воды, можно описать с помощью U-образной кривой. Короче говоря, в областях pH от 7 до 8,5 растворимость силиката оказывается ниже, чем в областях pH ниже ~7 и выше ~9 [43–46]. Зависимость уровня активного силиката от pH в чистых растворах МЭГ представлена на рисунке 6. Данные были собраны по растворам, отобраным через 10 минут, 1, 8, 24 и 168 часов. При $\text{pH} < 7,0$ эксперименты не проводились, поскольку такие измерения не имеют практического значения для технологий охлаждения двигателей.

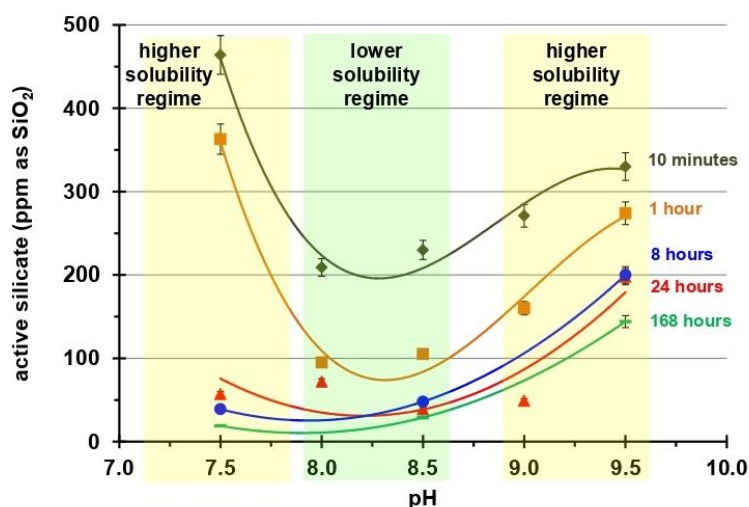


Рисунок 6. Зависимость содержания активного силиката от pH раствора в чистом МЭГ и при разном времени отбора проб (от 10 минут до 168 часов). Линии тренда добавлены для помощи читателю.

Химия силикатной конденсации в охлаждающих жидкостях двигателя

До сих пор процесс поликонденсации силиката изучался в смесях МЭГ/вода, поскольку, как упоминалось ранее, основным компонентом теплоносителя является этиленгликоль. Тем не менее, концентрат охлаждающей жидкости содержит и другие растворенные компоненты, наиболее распространенными из которых являются карбоновые кислоты с более длинной цепью, которые потенциально могут повлиять на полимеризацию силиката. Так, полимеризацию силиката изучали также в среде теплоносителя при значениях pH 7,5, 8,5 и 9,5 в течение от 1 до 24 часов. Результаты в совокупности показаны на рисунке 7 (левая часть) и сравниваются с результатами, полученными в чистой системе МЭГ (правая часть).

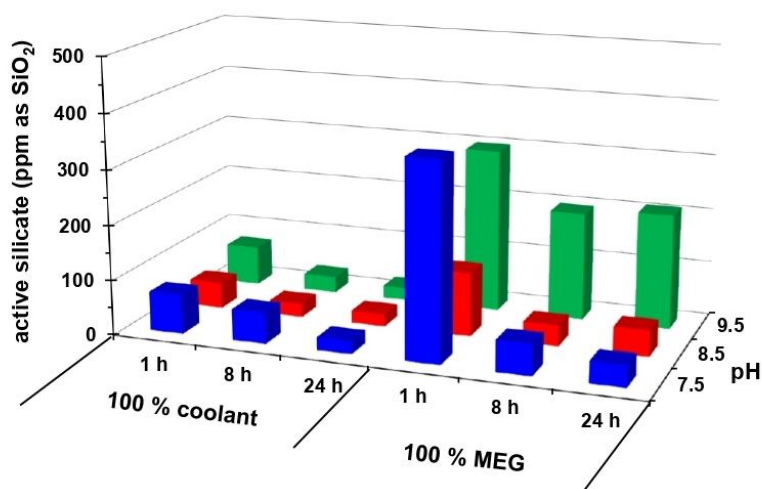


Рисунок 7. Уровни активного силиката в чистом теплоносителе (левая часть) и чистом МЭГ (правая часть) при значениях pH 7,5, 8,5 и 9,5 в течение периода времени от 1 до 24 часов.

Непосредственное наблюдение состоит в том, что уровни активного силиката в чистом охлаждающем веществе всегда ниже, чем в чистом МЭГ. Эта разница особенно очевидна при 1-часовых измерениях при значениях pH 7,5 и 9,5. Уровни активного силиката постепенно падают по мере увеличения времени конденсации и, как ожидается, достигают самых низких значений через 24 часа. pH 8,5 дает самые низкие значения в обеих системах. Как показано выше (рисунки 3, 4 и 5), конденсация силиката происходит на ранних стадиях (до 8 часов).

Таким образом, этот период времени был изучен более подробно для трех значений pH 7,5, 8,5 и 9,5, и результаты показаны на рисунке 8 (верхний – для чистого теплоносителя, нижний – для чистого МЭГ). Измерения активного силиката весьма показательны.

В случае чистого теплоносителя (рисунок 8, вверху) в течение 1-го часа отмечается значительная потеря активного силиката (потеря 86–90%), независимо от pH раствора. После этого потери силикатов минимальны.

В случае чистого МЭГ наблюдаются переменные потери активного силиката, зависящие от pH. Здесь также наблюдается та же тенденция, отмеченная на рисунке 6. При pH 7,5 происходит только 28% потеря активного силиката. Значение составляет 40% для pH 9,5. При pH 8,5 теряется 77% силиката. В отличие от чистой системы теплоносителя (в которой конденсация силиката происходит в очень ограниченном объеме за период после 1-го часа), в чистой силикатной системе МЭГ продолжается

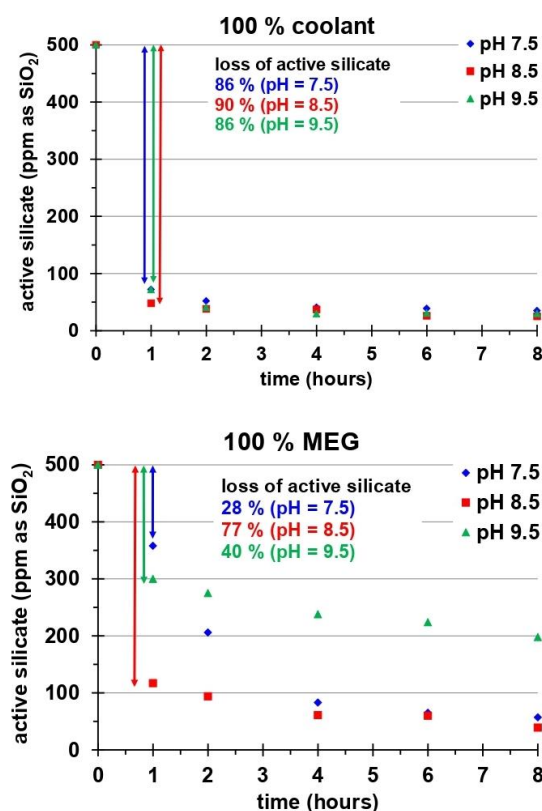


Рисунок 8. Уровни активного силиката в чистом теплоносителе (вверху) и в чистом МЭГ (внизу) при значениях pH 7,5, 8,5 и 9,5 и за период времени 8 часов.

Растворение наночастиц кремнезема

Продукты полимеризации силиката могут представлять собой гели, коллоиды или отложения на поверхности. Для автомобильных охлаждающих жидкостей большой интерес представляет возможность преобразования полимеризованных форм силиката в “активные” формы. Судя по литературе, растворение аморфного или кристаллического (кварцевого) кремнезема интенсивно изучается в водных системах с целью решения нескольких задач [47–52]. Например, в системах промышленного водоснабжения в технологических водах с высоким содержанием кремнезема образуются нежелательные осадки и отложения аморфного кремнезема. Они прилипают к поверхностям критического оборудования (например, теплообменников) и должны быть удалены (механическими средствами [53]) или растворены (химическими средствами [54]).

Настоящее применение, представляющее интерес, предполагает циркуляцию охлаждающей жидкости в двигателе с прерывистой работой. Обычно автомобильный двигатель несколько часов работает в условиях высокой температуры, а затем на несколько часов отключается, остывая до температуры окружающей среды. Эксперименты по конденсации силиката, описанные в предыдущих разделах, показали, что в смеси МЭГ:вода 50:50 только 82 млн^{-1} ($\sim 16\%$) силиката остаются активными через 24 часа (см. рисунок 2). Остальные 84% силиката были преобразованы в “неактивные” формы силиката (возможно, олигомеры, полимеры и частицы). Недавние исследования показали, что для эффективной защиты от коррозии должны присутствовать “активные” уровни силикатов [6]. Следовательно, гипотеза, которую необходимо проверить, заключается в том, могут ли эти “неактивные” формы силиката, образующиеся в результате конденсации силиката, превратиться обратно в активный силикат при повышении температуры.

Чтобы проверить вышеизложенную гипотезу, растворение дисперсии коллоидных наночастиц кремнезема (250 млн^{-1}) изучали в трех системах растворителей: чистой воде, чистом МЭГ (практически 97,5% об. МЭГ) и МЭГ:вода 50:50, при двух разных температурах, т.е. температуре окружающей среды и 90°C . Эти коллоидные наночастицы кремнезема рассматриваются здесь как модель конденсированного аморфного кремнезема. Выбор двух температур основывался на состоянии охлаждающей жидкости при работающем двигателе (90°C) и при выключенном двигателе (25°C). Результаты показаны на рисунке 9.

Растворение кремнезема минимально ($<25 \text{ млн}^{-1}$, $\sim 10\%$) при температуре окружающей среды для всех трех систем растворителей и в течение периода времени до 96 часов. Кажется, нет какой-либо особой зависимости от содержания МЭГ. Напротив, при повышенной температуре 90°C наблюдается четкая дифференциация. Система чистой воды обеспечивает высокий выход растворения ($\sim 92\%$) через 24 часа и почти количественный ($>97\%$) через 48 и 72 часа. Однако кинетика растворения кажется медленной, поскольку только $\sim 14\%$ коллоидного кремнезема растворяется за 1-й час.

Удивительно, но результаты растворения для систем чистого МЭГ и

МЭГ:вода 50:50 кажутся неразличимыми при обеих температурах. Следовательно, присутствие МЭГ (либо в виде чистого растворителя, либо в концентрации 50%) сильно затрудняет растворение кремнезема. Возможным объяснением инертности наночастиц коллоидного кремнезема к растворению в присутствии МЭГ является большой размер молекулы МЭГ (значительно больше, чем у воды) и его неспособность проникать в сетку кремнезема и гидролизовать Si–O связи.

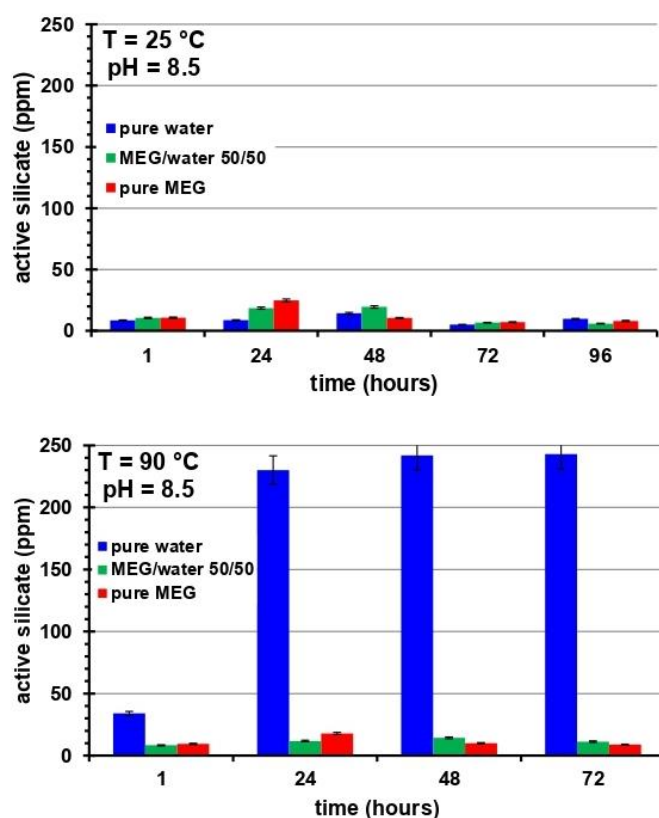


Рисунок 9. Термически индуцированное растворение наночастиц кремнезема при температуре окружающей среды (вверху) и при 90°C (внизу) в чистой воде, смеси чистого МЭГ и смеси МЭГ:вода 50:50.

Обсуждение

Некоторые технологии охлаждающей жидкости автомобильных двигателей включают использование силикатов в качестве ИК, особенно для металлургии алюминия [6]. Для достижения эффективной защиты от коррозии должен присутствовать “активный” силикат. Серьезным препятствием для этого является склонность силиката к автоконденсации в полимеризованные формы, которые откладываются на поверхности системы. Это приводит к истощению ИК в системе и может затруднить защиту от коррозии. В литературе по химии кремнезема в неводных системах отсутствуют систематические исследования поведения силиката и переменных, которые могут влиять на его химический состав. Таким образом, в предыдущих разделах химия силикатной конденсации была тщательно изучена в смесях МЭГ/вода с учетом следующих переменных: (а) соотношение МЭГ:вода, (б) pH раствора, (в) время конденсации и (г) наличие

других присадок, растворенных в МЭГ (хладагенте).

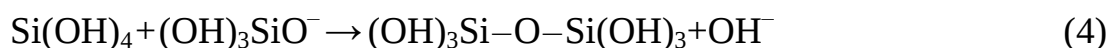
Общая тенденция конденсации силиката по мере увеличения содержания МЭГ заключается в том, что силикат имеет тенденцию автоконденсироваться быстрее и эффективнее с увеличением содержания МЭГ в смесях МЭГ/вода (рисунок 2). При типичном соотношении МЭГ:вода 50:50 только ~30% силиката остается активным всего после 1 часа конденсации при $\text{pH} = 8,5$. В чистом МЭГ это значение составляет ~20% (рисунок 5).

Величина pH раствора существенно влияет на конденсацию силиката, особенно на ранних стадиях конденсации. Чистая система МЭГ была подробно изучена и было обнаружено, что при длительном времени конденсации влияние pH уменьшается (рисунок 6). Наиболее эффективная конденсация (потеря) силиката происходит при значениях pH около 8,5, что, к сожалению, является общим рабочим значением pH для большинства применяющихся охлаждающих жидкостей.

Конденсация силиката, по-видимому, является быстрым процессом, по крайней мере, в масштабе времени работы автомобильного двигателя. В частности, ~55% активного силиката теряется в течение первых 10 минут конденсации в смеси МЭГ: вода в соотношении 50:50 (рисунок 5).

Охлаждающие жидкости автомобильных двигателей обычно содержат другие органические присадки, такие как карбоновые кислоты с более длинной цепью. Судя по результатам, показанным на рисунках 7 и 8, такие добавки оказывают серьезное вредное воздействие на уровень активного силиката при всех протестированных значениях pH (7,5, 8,5 и 9,5), при этом 86–90% силиката теряется даже в течение 1-го часа.

Фундаментальный вопрос, который необходимо решить, заключается в том, почему конденсация силиката более выражена (как по скорости, так и по выходу) в МЭГ по сравнению с водой. Ниже мы постараемся рассмотреть этот важный вопрос. В системах чистой воды первый этап конденсации силиката (с образованием дискремниевой кислоты) основан на тонком балансе между его полностью протонированной формой, кремниевой кислотой $\text{Si}(\text{OH})_4$, и ее однократно депротонированной формой, силикатом $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$. Последний может быть получен из $\text{Si}(\text{OH})_4$ простым депротонированием (уравнение 3). Впоследствии $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ действует как нуклеофил по отношению к соседнему $\text{Si}(\text{OH})_4$ по механизму типа SN_2 (уравнение 4).



Относительные пропорции между этими видами по максимальной конденсации не определены. Примечательно, что в “чистых” водных растворах $\text{pK}_{\text{a}1}$ кремниевой кислоты составляет ~9,2 [55]. Это означает, что растворы с $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$ обогащены нейтральной кремниевой кислотой, тогда как растворы с $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}1}$ обогащены анионным силикатом. В каждом случае конденсация замедляется и повышается уровень активного силиката (который не

конденсировался). Если основываться на наших результатах, то оказывается, что pH для максимальной конденсации в чистой воде, чистом МЭГ и смесях МЭГ/вода составляет ~8,5 (рисунок 6). По данным литературы, в чистой воде и при pH~8,5 только ~10% силиката существует в виде $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$, остальное – $\text{Si}(\text{OH})_4$. Даже в таких низких концентрациях $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ можно добиться максимальной конденсации pKa 15,1 [56], чем вода (с pKa 14 [57]). Это делает МЭГ лучшим акцептором протонов, чем вода. Это важно, поскольку для образования анионного силиката $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$, необходимого компонента для протекания конденсации, надо удалить протон из нейтральной кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. Следовательно, когда присутствует МЭГ, протон может быть принят и находиться на одном (или обоих) атомах кислорода МЭГ, уравнения 5 и 6.



Оба уравнения 5 и 6 должны увеличить концентрацию $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$, который участвует в уравнении 4, и, следовательно, усилить конденсацию силиката. Подтверждающими данными в пользу вышеизложенной гипотезы являются исследования константы кислотной диссоциации (pKa) метилдиэтанолamina (МДЭА) в смесях МЭГ:вода 0:100, 20:80, 40:60, 80:20 [58]. МДЭА представляет интерес для настоящей работы, поскольку его pKa (8,58, при 25°C в воде) близок к pKa₁ кремниевой кислоты (см. выше). Авторы установили, что с увеличением содержания МЭГ значение pKa МДЭА снижается от 8,57 до 8,32. Путем экстраполяции разумно ожидать, что pKa₁ кремниевой кислоты будет уменьшаться по мере увеличения содержания МЭГ, что делает кремниевую кислоту более кислой. Это, в свою очередь, означает, что концентрация $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ должна систематически увеличиваться по мере увеличения содержания МЭГ и тем самым ускорять активную конденсацию силиката.

И последнее, но не менее важное: поведение наночастиц кремнезема при нагревании требует некоторого обсуждения. Как показано выше, растворение наночастиц кремнезема при температуре окружающей среды и pH 8,5 минимально (~2–9%) во всех системах растворителей (рисунок 9, вверху). Ранее мы показали, что для достижения эффективного растворения кремнезема (в системах чистой воды) pH должен быть выше 10 [47–52]. Это связано с тем, что фактическим растворителем кремнезема является гидроксид-ион. Следовательно, неудивительно, что заметного растворения не наблюдается даже через 96 часов. При повышении температуры до 90°C системы чистый МЭГ и МЭГ:вода 50:50 показывают очень низкие проценты растворения (~3–7%) даже через 72 часа, однако система с чистой водой может достигать выходов растворения 92% и 97% в течение 24 и 48 часов, соответственно.

Резкую разницу в наблюдаемом растворении мы связываем с двумя факторами: (а) образованием пленок МЭГ на поверхности кремнезема и (б) влиянием МЭГ на кислотность поверхностных силанольных групп ($\text{Si}-\text{OH}$).

Наличие пленок МЭГ с водородными связями на поверхности кремнезема было экспериментально подтверждено методом НПВО-Фурье-спектроскопии [59]. Следовательно, возможно, что такие пленки покрывают поверхность кремнезема (в определенной степени) и не позволяют иону OH^- проникнуть, достичь связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и гидролизовать их.

Выводы

В этой статье химия конденсации силиката в смесях МЭГ/вода была подробно исследована на основе нескольких экспериментальных параметров (рН, соотношение МЭГ:вода, время конденсации, влияние добавок охлаждающей жидкости). Целью этой работы было изучение процесса поликонденсации в среде охлаждающей жидкости двигателя и сравнение его с химией конденсации в чистой воде. Подводя итоги, из полученных результатов были сделаны следующие выводы:

- а) МЭГ существенно влияет на реакцию конденсации силиката, ускоряя процесс полимеризации в смесях МЭГ/вода.
- б) рН раствора существенно влияет на конденсацию силиката, особенно на ранних стадиях конденсации. Наиболее эффективная конденсация (потеря) силиката происходит при значениях рН около 8,5, что является обычным рабочим значением рН для большинства применений охлаждающей жидкости.
- в) Когда МЭГ заменяется обычным хладагентом, процесс конденсации происходит намного быстрее при всех изученных значениях рН, что приводит к минимальной растворимости силиката.

Целью настоящей работы было исследование химии силиката в смесях МЭГ/вода и сбор ценной информации о факторах, влияющих на его конденсацию и, как следствие, на его потерю из растворов. Поддержание достаточного уровня активного силиката в охлаждающей жидкости двигателя обеспечивает эффективную защиту от коррозии, особенно алюминиевых компонентов двигателя. Результаты в этом направлении будут опубликованы в свое время в нашей групп.

Благодарность:

К.Д.Д. и GS благодарят Arteco NV за финансовую поддержку исследовательского проекта CoLoBRI – Coolant Lobrid Technology (исследовательский проект, спонсируемый Агентством инноваций и предпринимательства Фландрии и частично управляемый Специальным счетом для исследований в Университете Крита, КА 10583).

Приложение А. Дополнительные данные

Разные данные по полимеризации силиката при различных значениях рН, соотношениях МЭГ:вода и в различных растворителях (МЭГ/вода и смеси охлаждающей жидкости/воды). Дополнительные данные к этой статье можно найти в Интернете по адресу:

https://ijcsi.pro/wp-content/uploads/2023/05/ijcsi2023_v12-n2-p13_SI.pdf.

Литература

1. M. Wysokowski, T. Jesionowski and H. Ehrlich, Biosilica as a source for inspiration in biological materials science, *Am. Mineral.*, 2018, 103(5), 665–691. doi: [10.2138/am2018-6429](https://doi.org/10.2138/am2018-6429)
2. O.W. Flörke, H.A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H.E. Bergna, W.O. Roberts, W.A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies and D. Schiffmann, Silica, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2008, 32, 421–507. doi: [10.1002/14356007.a23_583.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a23_583.pub3)
3. D.J. Belton, O. Deschaume and C.C. Perry, An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances, *FEBS J.*, 2012, 279(10), 1710–1720. doi: [10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x](https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x)
4. N.C. Brady and R.R. Weil, The Nature and Properties of Soils, 14th Edition, *Prentice Hall*, Hoboken NJ, 2007.
5. P.V.D. Ven and J.P. Maes, The effect of silicate content in engine coolants on the corrosion protection of aluminum heat-rejecting surfaces, *SAE Trans.*, 1994, 103, 270–278. doi: [10.4271/940498](https://doi.org/10.4271/940498)
6. L.B. Coelho, M. Lukaczynska-Anderson, S. Clerick, G. Buytaert, S. Lievens and H.A. Terryn, Corrosion inhibition of AA6060 by silicate and phosphate in automotive organic additive technology coolants, *Corros. Sci.*, 2022, 199, 110188. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110188](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110188)
7. D.A. Washington, D.L. Miller, P.B. Valkovich, R.A. Armstrong, F.A. McMullen, M.J. Quinn, F.A. Kelly and E.J. McWilliams, Performance of organic acid based coolants in heavy duty applications, *SAE Tech. Pap. Ser.*, 1996, 960644. doi: [10.4271/960644](https://doi.org/10.4271/960644)
8. D. Scott, J.V. Orth and D. Miller, Coolant Pump Failure Rates as a Function of Coolant Type and Formulation. *SAE Tech. Pap. Ser.*, 1994, 940768. doi: [10.4271/940768](https://doi.org/10.4271/940768)
9. F. Verpoort, T. Haemers, P. Roose and J.P. Maes, Characterization of a surface coating formed from carboxylic acid-based coolants, *Appl. Spectrosc.*, 1999, 53(12), 1528–1534.
10. P.V.D. Ven and J.P. Maes, The effect of silicate content in engine coolants on the corrosion protection of aluminum heat-rejecting surfaces, *SAE Trans.*, 1994, 103, 270–278. doi: [10.4271/940498](https://doi.org/10.4271/940498)
11. B. Yang, P. Woyciesjes and A. Gershun, Comparison of extended life coolant corrosion protection performance, 2017, *Conference: WCX™ 17: SAE World Congress Experience*. doi: [10.4271/2017-01-0627](https://doi.org/10.4271/2017-01-0627)
12. M. Jayalakshmi and V.S. Muralidharan, Inhibitors for aluminium corrosion in aqueous medium, *Corros. Rev.*, 1997, 15(3–4), 315–340. doi: [10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.315](https://doi.org/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.315)
13. W.T. Tsai, Y.H. Hon and J.T. Lee, Corrosion inhibition of aluminum alloys in heat exchanger systems, *Surf. Coat. Technol.*, 1987, 31, 365–380.
14. O. Lopez-Garrity and G.S. Frankel, Corrosion inhibition of AA2024-T3 by sodium silicate, *Electrochim. Acta*, 2014, 130, 9–21. doi: [10.1016/j.electacta.2014.02.117](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.117)

-
15. S.T. Amaral and I.L. Muller, Effect of silicate on passive films anodically formed on iron in alkaline solution as studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion*, 1999, 55, 17–23.
 16. D.B.V.D. Heuvel, E. Gunnlaugsson and L.G. Benning, Passivation of Metal Surfaces Against Corrosion by Silica Scaling, Proceedings, *41st Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, 2016, paper SGP-TR209.
 17. J.C. Rushing, L.S. McNeill and M. Edwards, Some effects of aqueous silica on the corrosion of iron, *Water Res.*, 2003, 37(5), 1080–1090. doi: [10.1016/S0043-1354\(02\)00136-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00136-7)

Unraveling silica auto-condensation and dissolution chemistry in engine coolant fluids: Applications in automotive coolant organic additive technology (OAT)

G. Skordalou,¹ S. Clerick,² G. Buytaert,² I. Verlent,² S. Lievens² and K.D. Demadis^{1*}

¹Crystal Engineering, Growth and Design Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete, Voutes Campus, Heraklion, Crete, GR-71003, Greece

²Arteco NV, B-9051 Sint-Denijs-Westrem, Belgium

*E-mail: demadis@uoc.gr

Abstract

Engine coolants are mixtures of water and glycols (most commonly monoethylene glycol, MEG), formulated with corrosion inhibitors to protect the system materials. Nowadays, organic corrosion inhibitors are generally used in combination with inorganic corrosion inhibitors, such as silicates. To effectively formulate such engine coolant, it is of crucial importance to understand the behavior of silicate in a “semi-aqueous” environment. Silicate polycondensation has been thoroughly studied in aqueous solutions and the key factors influencing its aqueous chemistry are well defined (i.e. pH, temperature, concentration, etc.). In this paper the polycondensation chemistry of silicate in a wide range of MEG/water mixtures is thoroughly studied and the influence of several experimental parameters, such as working pH, condensation time and the MEG:water ratio, is investigated. The presence of MEG in MEG/water mixtures enhances silicate auto-condensation to form amorphous silica, at all pH values studied. Silicate condensation starts to occur within 10 minutes of pH adjustment and is faster with increasing MEG. The lowest levels of active silicate were observed in the pH region 8.0 to 8.5 (most common pH for engine coolants). The behavior of silicate was also studied in a generic coolant (which contains organic corrosion inhibitors in addition to MEG). In both cases condensation is severely enhanced. Temperature-driven amorphous silica particle dissolution was studied in selected MEG/water mixtures and it was found that it is negligible at ambient temperature regardless of the MEG:water ratio, whereas it is substantial at 90°C in pure water. Delineating silicate chemistry in coolant matrices will be valuable information for designing betterperforming formulations for engine coolant applications.

Keywords: *silicate, engine coolant, monoethylene glycol, MEG, polycondensation, corrosion inhibitor.*

УДК 620.197.3

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНТАКТНОЙ И КАМЕРНОЙ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ. 1. МАГНИЙ

**И.А. Кузнецов, О.А. Гончарова, А.А. Чиркунов, А.Ю. Лучкин,
В.А. Лучкина, Н.Н. Андреев* и Ю.И. Кузнецов**

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

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

Поступила в редакцию 17.01.2024 г. После доработки 20.01.2024 г.; Принята к публикации 25.01.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-1-23-40

Аннотация

Комплексом коррозионных, электрохимических и физических методов исследованы структура и свойства защитных слоев олеиновой кислоты (ОлК), полученных контактным и камерным методом обработки магния. Показано, что обработка магния в растворе ОлК в изопропиловом спирте и в горячих парах ОлК ведет повышению коррозионной стойкости металла и торможению его анодного растворения. Камерная обработка (КО) более эффективна по сравнению с иммерсионной. При обоих вариантах обработки магния ОлК формирует на поверхности защитные пленки приблизительно одинаковой толщины, имеющие, тем не менее, разную структуру. При окунании магния в раствор ОлК на нем формируются почти сливающиеся друг с другом округлые агломераты. В случае КО поверхностные пленки имеют сетчатую структуру. Защитное действие ОлК связано с пассивацией магния. Однако при КО пассивные пленки характеризуются большими значениями потенциала питтингообразования и противопиттингового базиса в хлоридсодержащих электролитах. Оба варианта ингибирования коррозии магния характеризуются смешанным блокировочно–активационным механизмом. При этом в случае КО активационный механизм доминирует.

Ключевые слова: магний, ингибиторы коррозии, олеиновая кислота, АСМ, СЭИ

Введение

В связи с интенсификацией применения магния и его сплавов в различных отраслях промышленности последние годы ведется активный поиск путей повышения их

коррозионной стойкости в атмосферных условиях [1–2]. Для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии, в т.ч. при их транспортировке и хранении, широко применяются органические ингибиторы [3–5]. Их действие связано с формированием на металле тонких поверхностных пленок.

Существует два основных типа ингибиторов атмосферной коррозии:

–контактные ингибиторы, наносимые в виде активного вещества или растворов непосредственно на защищаемую поверхность. Консервация ими часто осуществляется методом погружения [6–8].

–парофазные ингибиторы, достигающие поверхности металлов в виде паров при температуре окружающей среды (летучие ингибиторы), либо при нагреве (камерные ингибиторы, КИН).

В качестве летучих используются ингибиторы с высоким давлением паров. Их применение целесообразно, когда имеется возможность герметизации защищаемого объема на весь срок консервации. Испаряясь при естественной температуре, летучие ингибиторы насыщают упаковку, в виде паров достигают металла и адсорбируются на нем, формируя защитные слои. Теоретическим и практическим аспектам их действия посвящено множество работ [9–11]. Они могут защищать как черные, так и цветные металлы. Однако приходится констатировать, что на рынке средств временной защиты металлов эффективные летучие ингибиторы коррозии магния отсутствуют.

Новым направлением парофазной защиты является применение КИН. Консервация ими металлов (камерная обработка, КО) заключается в кратковременном воздействии на металл в специальных камерах паров малолетучих в обычных условиях ингибиторов, но при повышенной температуре, когда их летучесть многократно возрастает. За время такой обработки на металле формируются защитные адсорбционные пленки, устойчивые после извлечения металла из камеры. Такой метод позволяет получить защитные пленки в т.ч. на магниевых материалах [12].

Очевидно, что малолетучие органические вещества, например олеиновая кислота (ОлК), могут использоваться как в виде контактных ингибиторов, так и как КИН [13–14]. При этом структура и свойства защитных слоев одного и того же ингибитора, полученных парофазным и контактным способами, ранее не сравнивались. Такое сравнение при защите магния ОлК было целью данной работы.

Материалы и методика исследований

2.1 Материал образцов.

Исследования проводили на образцах магния Мг90 [15], состав которого указан в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав Mg90 (в мас. %).

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

Все использованные в работе реактивы были марки “ч” и “хч”.

2.2. Подготовка и пассивация образцов

Для коррозионных исследований использовали пластины магния размерами 30×25×5 мм. Перед обработкой их полировали шлифовальной бумагой зернистостью P240–P1500, после чего обезжиривали ацетоном.

Образцами для атомно-силовой микроскопии служили прямоугольные металлические пластины размерами 10×10×1 мм. После шлифовки их последовательно полировали алмазными пастами АСМ с размерами частиц от 20 до 0,1 мкм. Финишную полировку производили с помощью жидкости OPS (Германия), содержащей частицы коллоидного SiO₂ размерами 0.05 мкм.

Эллипсометрические исследования проводили на пластинах магния с размерами 30 × 20 × 4 мм. Подготовка поверхности образцов была аналогичной таковой для атомно-силовой микроскопии.

Для вольтамперометрических и импедансных исследований использовали цилиндрические электроды, запрессованные в оболочку эпоксидной смолы. Рабочей поверхностью при этом служил нижний торец цилиндра. Его площадь составляла 0,5 см². Подготовка поверхности перед нанесением пленок ОлК была аналогична использованной в коррозионных опытах.

Контактную защиту магния проводили погружением образцов и электродов в перемешиваемые с помощью магнитной мешалки растворы ОлК в изопропиловом спирте (ИпС).

Парофазную защиту осуществляли в герметичной камере объемом 0,6 л, содержащем 0,5 г ОлК. Камеру помещали в сушильный шкаф, нагретый до необходимой температуры.

Режимы (концентрации растворов, продолжительность и температура) обработки магния ингибитором описаны в тексте статьи.

2.3 Ускоренные коррозионные испытания

Защитное последствие сформированных пленок, оценивали в условиях 100%-ной относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги. Образцы крепили на полимерных крючках к крышкам герметичных стеклянных ячеек таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом и стенками ячейки. Объем ячеек составлял 0.6 л. На дно каждой наливали 0,15 л горячей (50°C) воды, что вызывало обильную конденсацию влаги на образцах. После этого ячейки помещали в термостатируемый шкаф SNOL 50/350, где поддерживали следующий температурный

режим: 8 ч.–40°C, 16 ч.–20°C. Образцы осматривали раз в 30 минут, не открывая ячеек. В ходе испытаний фиксировали время до появления коррозионных поражений на магнии ($\tau_{защ}$).

2.4 Атомная силовая микроскопия

Топографию поверхности измеряли в амплитудно-модуляционном режиме на атомно-силовом микроскопе SolverNext II производства компании ООО “НоваФотоникс” (РФ) в условиях открытой атмосферы. Использовали кремниевый зонд с проводящим платиновым покрытием, резонансной частотой 73 кГц и коэффициентом упругости 4,5 Н/м.

2.5 Эллипсометрия

Толщины пленок (d), формирующихся на магнии, измеряли на ручном эллипсометре Гартнер с модуляцией светового пучка и усовершенствованной регистрацией светового излучения. Источником излучения служил твердотельный лазер с диодной накачкой, модели LSM-S-111-10-NNP25 с длиной волны 540 нм. Точность в определении углов поляризатора и анализатора составляла $\pm 0.05^\circ$. Определение углов Δ и Ψ проводили по нулевой схеме: поочередно вращая поляризатор и анализатор и добиваясь минимума интенсивности на регистрирующем приборе. Величины Δ и Ψ вычисляли из угловых значений поляризатора и анализатора при минимуме интенсивности (в положении гашения). Толщины пленок рассчитывали при помощи программы ELIPSOMETRY CALCULATION SPREAD SHEET (E. Kondoh) [16]. Для описания экспериментальных данных пользовались изменениями эллипсометрических углов $\Delta(1)$ и $\Psi(2)$:

$$(1) \quad \delta\Delta = \Delta - \Delta_0,$$

$$(2) \quad \delta\Psi = \Psi - \Psi_0,$$

где Δ_0 и Ψ_0 относятся к исходному состоянию поверхности.

2.6 Вольтамперометрические тесты

В них использовали потенциостат IPC-pro (РФ) и стандартную трёхэлектродную ячейку с разделёнными электродными пространствами. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Потенциалы (E) измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Опыты проводили в водном растворе с содержанием NaCl 0,05 М. Электроды помещали в ячейку с электролитом, выдерживали 5 мин и поляризовали в анодную область от установившегося E (E_o) со скоростью развертки 0,2 мВ/с. Защитные свойства пленок оценивали по значениям E , пиктингообразования ($E_{no.}$) и противопиктингового базиса:

$$(3) \quad \Delta E = E_{no} - E_o$$

2.7 Спектроскопия электрохимического импеданса

Для получения спектров электрохимического импеданса использовали потенциостат ИРС-рго и анализатор частотного отклика FRA (РФ). Эксперименты проводили в ячейке, на электродах и при условиях, аналогичных использованным в вольтамперометрических тестах. Диапазон изменения частот составлял $0,1 \div 100000$ Гц. При расчёте параметров электрохимического импеданса использовали эквивалентную схему (рисунок 1), широко применяемую для различных металлов и сплавов [12, 17, 18]:

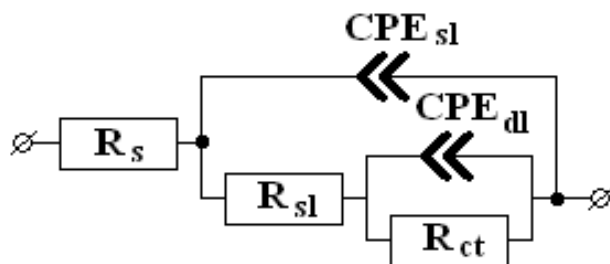


Рисунок 1. Эквивалентная схема, использованная для описания данных спектров электрохимического импеданса.

В этой схеме: R_s —сопротивление объёмного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки; R_{sl} —сопротивление поверхностных слоёв (окисдно-гидроксидных и адсорбционных); R_{ct} —поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса; CPE_{sl} —элемент постоянной фазы, характеризующий ёмкость поверхностных оксидных и/или адсорбционных слоёв; CPE_{dl} —элемент постоянной фазы, отражающий ёмкость двойного электрического слоя. Импеданс элемента постоянной фазы описывали уравнением:

$$(4) \quad Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n},$$

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

Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы “Dummy Circuits Solver version 2.1” [16]. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

Степень защиты стального электрода вычисляли по формуле:

$$(5) \quad Z = (R_{инг} - R_{фон}) / R_{инг} \cdot 100\%,$$

где $R_{фон}$ и $R_{инг}$ – общее сопротивление межфазного взаимодействия металл-электролит, включающее R_{ct} и R_{sl} , после обработки электрода, соответственно.

Результаты и обсуждение

3.1 Ускоренные коррозионные испытания.

На первом этапе испытаний определяли оптимальные с точки зрения защитных свойств условия формирования пленок ОлК для обоих методов обработки. При пассивации магния в растворах ОлК ключевыми факторами были концентрация кислоты в растворе и время обработки⁰, а для КО – время и температура. Ввиду легкой воспламеняемости изопропилового спирта, опыты при повышенных температурах не проводились.

Для определения оптимальной концентрации раствора ОлК в ИпС металл в течение часа обрабатывали в растворах, содержащих 2, 4, 8, 16, 32 и 64 мМ ингибитора. Результаты коррозионных опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2. ЗП адсорбционных пленок, формируемых при обработке магния в растворах ОлК различной концентрации. Продолжительность обработки 1 час.

Концентрация ОлК, мМ	0	2	4	8	16	32	64
$\tau_{заш}$, час	0,5	22,5	22,5	40	36	22,5	22,5

Во влажной атмосфере магний в исходном состоянии (ИС) и обработанный в течении часа в чистом ИпС (условия обработки А), начинал корродировать уже через 0,5 ч проведения испытаний. Поверхность сплава тускнела, на ней появлялись обширные черные пятна.

Введение ОлК тормозило инициирование коррозии. Это может быть связано с образованием защитных слоев самой ОлК и/или ее солей с магнием.

С ростом концентрации ОлК от 2 до 8 мМ коррозионная стойкость металла росла. При 8 мМ величина $\tau_{заш}$ составляла 40 часов. Планируя данный эксперимент, авторы рассчитывали определить концентрацию ОлК, превышение которой сопровождалось бы лишь незначительным ростом защитных свойств. Однако, превышение концентрации ОлК 8 мМ не только не способствовало повышению защитного действия, но и приводило к его снижению. Стоит отметить, что при обработке образцов в растворе концентрации 16 мМ и выше на них формировались неравномерные покрытия с каплями кислоты, видными невооруженным глазом. Возможно, снижение защиты обусловлено растворением в ней защитных пленок олеатов магния.

Во второй серии опытов варьировали продолжительность погружения образцов в раствор с оптимальной (8 мМ) концентрацией ингибитора. Данные таблицы 3 свидетельствуют, что с ростом продолжительности обработки защитные свойства ОлК сначала росли, а спустя 60 минут стабилизировались. Таким образом, оптимальное время формирования защитной пленки в спиртовом растворе составляло 60 мин. Следует отметить, что при выдержке образцов в растворе ОлК с оптимальной концентрацией независимо от времени обработки капли кислоты на поверхности не формировались.

Таблица 3. ЗП адсорбционных пленок, формируемых при различной по продолжительности обработке магния в растворах ОлК. Концентрация раствора—8 мМ

Продолжительность обработки, мин.	0	5	15	30	60	90	120
$\tau_{\text{заш}}$, час	0,5	8	16	30	40	40	40

Таким образом, при обработке магния в растворах ОлК в ИпС оптимальными условиями являются: концентрация—8 мМ и продолжительность—60 мин (условия В).

При камерной защите металлов критическими параметрами являются температура и время КО [12, 13, 19]. Сама по себе термообработка (ТО) магния, независимо от продолжительности, не влияла на коррозионную стойкость металла. При температурах обработки до 100°C поверхность металла тускнела уже через 0,5 часа выдержки в коррозивных условиях. При температурах выше 100°C (в т.ч. при 140°C, 15 мин.—условия С) значение $\tau_{\text{заш}}$ оставалось тем же, однако, характер коррозии менялся — поражения представляли собой черные пятна.

Часовая выдержка магния в ячейке—камере с навеской ОлК при комнатной температуре не способствовала росту коррозионной стойкости металла (таблица 4). Повышение температуры до 40–80°C вело к 6–8-и кратному увеличению $\tau_{\text{заш}}$. Еще больший рост защитных свойств ОлК наблюдали в температурном диапазоне КО 100–120°C. Максимум ЗП фиксировали при 140°C. Обработка образцов при более высоких температурах не приводила к увеличению защитного действия поверхностных пленок. При этом после 1 ч КО при 140°C на поверхности металла можно было невооруженным глазом видеть матовую пленку, устойчивую к механическим воздействиям. Можно полагать, что такая пленка является результатом полимеризации ОлК. С ростом температуры до 150°C поверхностная пленка становилась неоднородной.

Таблица 4. Результаты ускоренных коррозионных испытаний магния после КО ОлК при различных температурах. Время обработки – 1 ч.

Температура КО, °С	25	40	60	80	100	120	140	150
$\tau_{\text{заш}}$, час	0,5	3,0	4,0	4,0	12,0	24,0	42,0	40,0

Поиск оптимального времени обработки показал, что максимальная коррозионная стойкость магния достигается при 15-ти минутной КО (таблица 5). Внешний вид поверхности металла при ней не изменялся, что свидетельствует об относительно малой толщине пленок ОлК. Продолжительная (3 часа и более) КО образцов в парах ОлК способствовала формированию на поверхности толстого неоднородного коричневого поверхностного слоя. Оценить время полной защиты такого покрытия не представлялось возможным из-за его окраски, “маскирующей” коррозионные поражения.

Таблица 5. Результаты ускоренных коррозионных испытаний магния после КО ОлК различной продолжительности. Температура обработки – 140°С.

Продолжительность КО, мин	5	15	30	60	90	180	300
$\tau_{\text{заш}}$, час	24	120	96	42	36	-	-

Таким образом, при КО магния ОлК оптимальными условиями являются: температура – 140°С и продолжительность – 15 мин (условия D).

Введенные выше обозначения условий обработки магния, которые будут использованы в дальнейшем описании экспериментальных данных сведены в таблице 6.

Таблица 6. Обозначения различных условий обработки магния.

Обозначение	Условие обработки
ИС	исходное состояние
А	1 час в чистом ИпС, (фон для контактной защиты)
В	1 час в 8 мМ растворе ОлК в ИпС (оптимальные условия для контактной защиты)
С	ТО 15 мин при 140°С без ОлК (фон для камерной защиты)
Д	КО 15 мин при 140°С с ОлК (оптимальные условия для КО)

3.2 Атомно-силовая микроскопия.

Изображения поверхности до и после различных вариантов обработки представлены на рисунке 2.

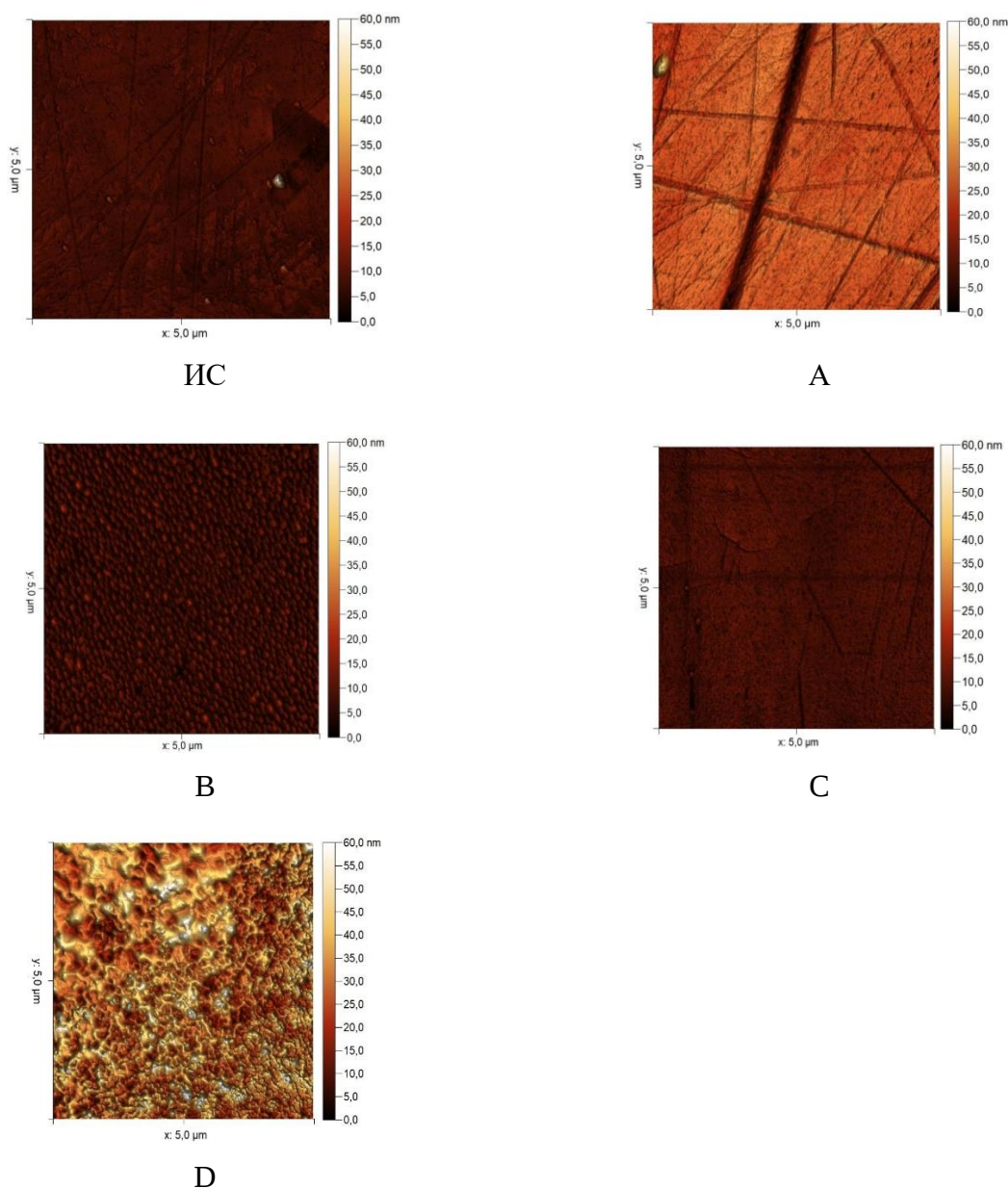


Рисунок 2. Топография поверхности магниевого образца в ИС, после обработки в условиях А, В, С, D.

На изображении поверхности магния в ИС видны следы зачистки, а также зерна высотой до 17 нм. Шероховатость поверхности составляла 7 ± 1 нм.

Часовая обработка магния в ИпС фактически не меняла вид поверхности.

Обработка магния в условиях В приводила к формированию на поверхности округлых агломератов, средний размер которых составлял 100–150 нм. Они

способствовали увеличению шероховатости поверхности образца (10 ± 2 нм.). Такие структуры закрывали дефекты подготовки образца – на изображении не видно ни царапин, ни зерен.

Внешний вид поверхности образцов после ТО (условия С) принципиально не менялся относительно ИС.

КО магния в оптимальных условиях приводила к осаждению ОлК в виде светлорычневого слоя. Он достаточно устойчив и не деформировался при слабом механическом воздействии. Как видно на рисунке 2. Д сформированное на поверхности образца покрытие имело сетчатую структуру, немного неравномерную по толщине. Такая пленка полностью «маскирует» рельеф подложки.

Таким образом, обработка контактная и парофазная обработка магния ОлК в оптимальных условиях ведет к образованию на поверхности слоев, имеющих различную структуру.

3.3 Эллисометрия

Используя метод отражательной эллисометрии, были оценены толщины поверхностных слоев ОлК, формируемых при оптимальных параметрах контактной и парофазной защиты магния (условия В и Д). В обоих случаях на поверхности образуется пленка толщиной около 65 нм. Этот факт указывает на то, что в рассматриваемом эксперименте толщина покрытия не является определяющим защитные свойства фактором.

3.4 Вольтамперометрические тесты

Результаты вольтамперометрических исследований приведены на рисунке 3 и в таблице 7.

После погружении магния в ИС в электролит на нем устанавливался $E_o = -1,405$ В. При анодной поляризации электрода плотность тока растворения металла резко увеличивалась, что характерно для активного растворения металла. Поверхность электродов после извлечения их из электролита по окончании поляризации была матовой. Поляризационные кривые для магния, обработанного в условиях А и С фактически повторяли кривые электрода в ИС, что согласуется с результатами коррозионных испытаний, где эти условия не сказывались на коррозионной стойкости магния.

Обработка магния раствором ОлК в условиях В облагораживала E_o на 0,03 В. На кривой появлялась пассивная область протяженностью 0,065 В. При $E = -1,305$ В, плотность тока резко возрастала. Поверхность электродов после испытаний сохраняла металлический блеск, но на ней были заметны черные точки – места пробоя пленки.

КО электрода ОлК в условиях Д в наибольшей степени подавляла анодный процесс. Пассивная область заметно удлинялась. Значения E_{no} облагораживались до $-1,28$ В.

Таким образом, поляризационные измерения свидетельствуют о пассивации магния ОлК при обоих вариантах ее использования. Камерный способ обработки металла заметно эффективнее подавляет его анодное растворение, по сравнению с контактным.

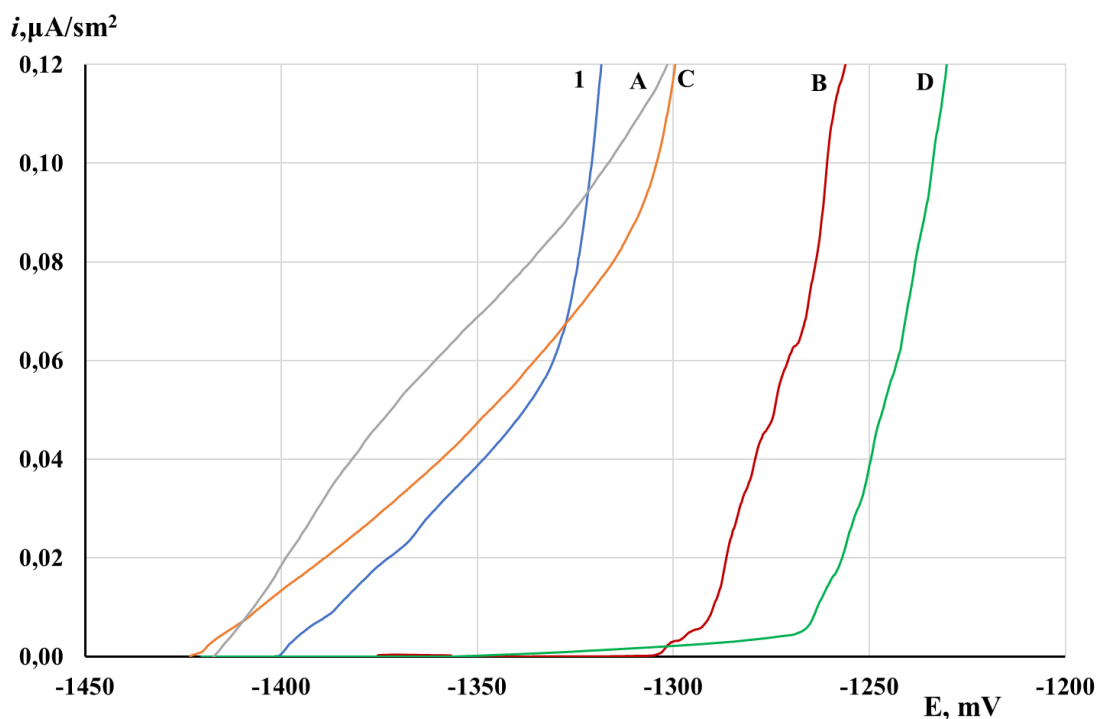


Рисунок 3. Кривые анодной поляризации магния в растворе 0,05 М NaCl. ИС и обработка в условиях А, В, С и D

Таблица 7. Характеристики анодных поляризационных кривых для электродов с различными вариантами обработки поверхности. Раствор 0,05 М NaCl

Условия обработки	E_o , В	E_{no} , В	ΔE
ИС	–1,405	–1,405	0
А	–1,420	–	–
В	–1,370	–1,305	0,065
С	–1,425	–	–
Д	–1,420	–1,280	0,140

3.5 Спектроскопия электрохимического импеданса.

Данный метод позволяет получить больше информации о влиянии пленок на коррозионный процесс и определить механизм действия ингибитора.

Спектр электрохимического импеданса магниевое электрода в ИС представлен на рисунке 4. Диаграмма Найквиста такого образца представляла искаженную полуокружность, имеющую две выраженные емкостные петли. Первая, находящаяся в области высоких и средних частот, относится к поверхностным оксидно-гидроксидным слоям. Вторая с меньшим радиусом была локализована в области низких частот. Она характеризует процессы, протекающие в двойном слое. Согласно результатам моделирования (таблица 8) основной вклад в сопротивление переноса заряда через границу металл-раствор обеспечивала поверхностная оксидно-гидроксидная пленка: величина R_{sl} в 2 раза превосходит R_{ct} . Величина n_{sl} указывала на однородность оксидно-гидроксидной пленки, а n_{dl} – на то, что электродные процессы в двойном слое практически не осложнены диффузией. Абсолютные величины CPE_{sl} и CPE_{dl} характеризовали начальное состояние поверхности магния и служили, наряду со значениями R_{sl} и R_{ct} , отправной точкой для оценки изменения его свойств после различных способов обработки металла.

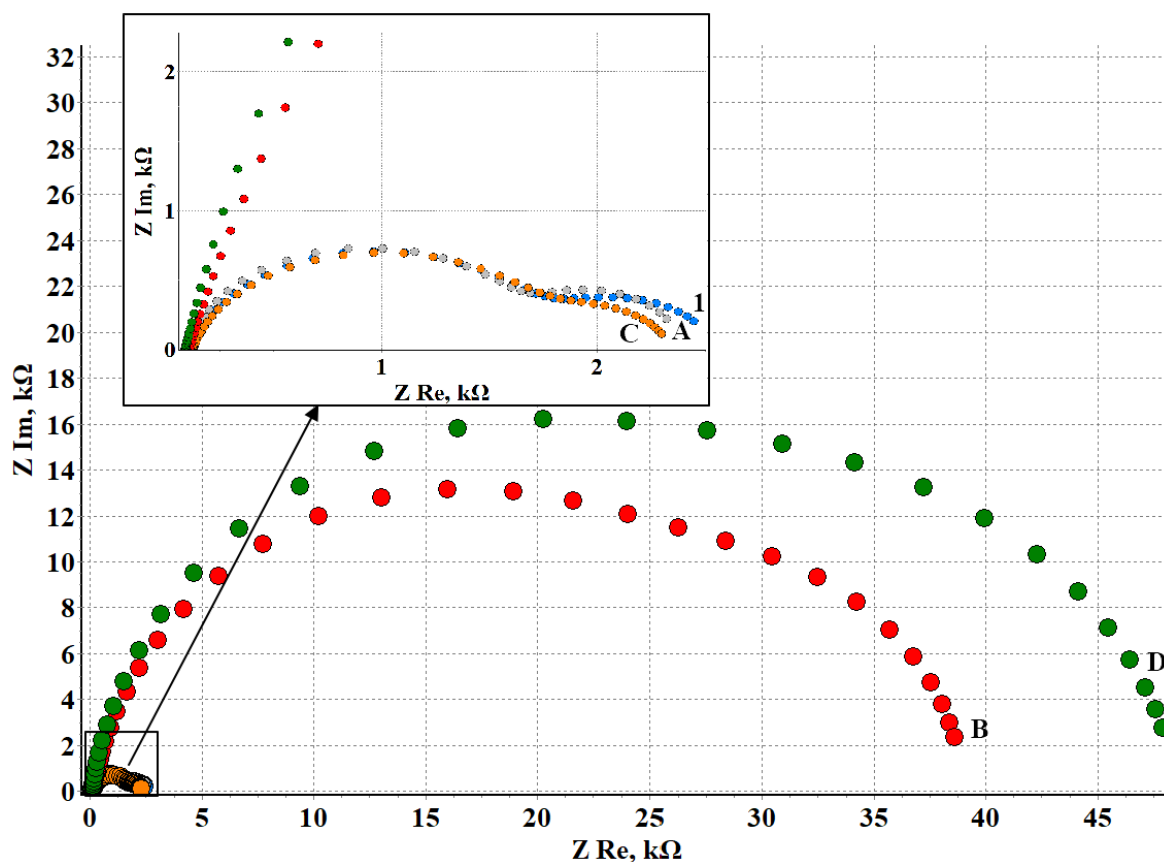


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста магния в растворе 0.05 М NaCl. ИС и обработка в условиях А, В, С и D.

Таблица 8. Параметры эквивалентной схемы при различных условиях обработки магниевого электрода после различных вариантов обработки. Раствор 0,05 М NaCl.

Условия обработки	R_r кОм	CPE_{sl} Ss ⁿ	n_{sl}	R_{sl} кОм	CPE_{dl} Ss ⁿ	n_{dl}	R_{ct} кОм	Z, %	S, %
ИС	0,10	$8,72 \times 10^{-6}$	0,88	1,69	$5,90 \times 10^{-4}$	0,85	0,75	–	2,21
А	0,10	$7,55 \times 10^{-6}$	0,92	1,64	$7,4 \times 10^{-4}$	1	0,65	– 6,65	3,26
В	0,10	$1,51 \times 10^{-6}$	0,88	31,34	$2,40 \times 10^{-5}$	1,00	7,66	93,75	2,94
С	0,10	$9,71 \times 10^{-6}$	0,86	1,72	$5,80 \times 10^{-4}$	0,86	0,50	– 9,71	3,00
Д	0,10	$9,78 \times 10^{-7}$	0,91	22,12	$1,19 \times 10^{-5}$	0,87	26,45	94,98	2,84

Обработка электрода в условиях А и С почти не влияла на форму и радиус годографов. Незначительное отклонение величин от значений для ИС укладывались в разброс данных в параллельных опытах.

Обработка магния в условиях В приводила к росту R_{sl} в 18,5 раз, а R_{ct} в 10 раз. При этом CPE_{sl} и CPE_{dl} значительно снижались – в 5,8 и 25 раз соответственно. Величины n_{sl} и n_{dl} показывают, что элемент постоянной фазы пленки и двойного слоя представлял собой чистую емкость. В свою очередь снижение емкости двойного слоя связано с уменьшением электрохимически-активной поверхности. Значение Z составляло 93,75%.

КО магния в парах ОлК (условия Д) значительно повышала радиус годографа и значения R_{sl} и R_{ct} (в 13 и 35 раз, соответственно). Величины CPE_{sl} и CPE_{dl} также уменьшались значительно, чем для электрода после контактной обработки при оптимальной концентрации. Если сравнивать по величинам CPE_{dl} изменение площади электрохимически активной поверхности, то после КО таковая уменьшалась фактически в 2 раза больше. Вероятно, этим обусловлена большая величина R_{ct} . Значения n_{sl} и n_{dl} равны или близки к 1, что указывает на однородность пленок и отсутствие диффузии в двойном слое. Значение Z возрастало до 94,98%

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

Известно два основных механизма действия ингибиторов коррозии адсорбционного типа: блокировочный и активационный [20]. В первом случае ингибитор, адсорбируясь, блокирует часть поверхности металла, снижая, таким образом, скорость коррозии, но не влияет на кинетику электродных процессов на

оставшейся, не блокированной поверхности. Активационный механизм, напротив, подразумевает торможение коррозии за счет изменения энергии активации коррозионных процессов и, следовательно, их кинетики. Обычно оба механизма реализуются одновременно, но вклад их в ингибирующее действие может быть различен.

Величина R_{sl} в использованной эквивалентной схеме отражает влияние поверхностного слоя и, следовательно, может служить критерием для оценки блокировочного эффекта ингибитора. При этом коэффициент торможения коррозии за счет блокировки поверхности ($\gamma_{бл}$) представляет собой отношение сопротивлений R_{sl} образца после обработки с ингибитором к R_{sl} неингибированного образца:

$$(6) \quad \gamma_{бл} = R_{sl}^{инг} / R_{sl}^{фон}.$$

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

$$(7) \quad \gamma_{акт} = R_{ct}^{инг} / R_{ct}^{фон}.$$

Степени защиты Мг90 пленками ОлК разного происхождения на различных подложках по блокировочному и активационному механизму приведены в таблице 8.

Таблица 8. Коэффициенты торможения коррозии за счет активационного и блокировочного механизмов при оптимальных вариантах обработки магния.

Условия обработки	$\gamma_{бл}$	$\gamma_{акт}$
В	11,18	10,26
Д	13,07	35,46

После контактной обработки магния значение $\gamma_{бл}$ достигало 11,18, а $\gamma_{акт}$ —10,26, что позволяет говорить о смешанном механизме действия ингибитора, с преобладанием блокировки. В случае же КО $\gamma_{акт} > \gamma_{бл}$ практически в 3 раз—это указывает на преобладание активационного механизма.

Выводы

1. Обработка магния в растворе ОлК в ИпС и в горячих парах ОлК ведет повышению коррозионной стойкости металла и торможению его анодного растворения. КО более эффективна по сравнению с иммерсионной.

2. При обоих вариантах обработки магния ОлК формирует на поверхности защитные пленки приблизительно одинаковой толщины, имеющие, тем не менее, разную структуру. При окунании магния в раствор ОлК на нем формируются почти сливающиеся друг с другом округлые агломераты. В случае КО поверхностные пленки имеют сетчатую структуру.
3. Защитное действие ОлК связано с пассивацией магния. Однако при КО пассивные пленки характеризуются большими значениями потенциала питтингообразования и противопиттингового базиса в хлоридсодержащих электролитах.
4. Оба варианта ингибирования коррозии магния характеризуются смешанным блокировочно – активационным механизмом. При этом в случае КО активационный механизм доминирует.

Конфликт интересов: авторы заявляют о отсутствии конфликта интересов

Источник финансирования: Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00092 “Разработка научных принципов самоорганизации защитных наноразмерных пленок органических ингибиторов на поверхности металлов и сплавов из парогазовой фазы”).

Список литературы

1. M. Esmaily, J.E. Svensson, S Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas and L.G. Johansson, Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, *Prog. Mater. Sci.*, 2017, **89**, 92–193. doi: [10.1016/j.pmatsci.2017.04.011](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011)
2. A.S. Gnedenkov, V.S. Filonina, S.L. Sinebryukhov and S.V. Gnedenkov, A Superior Corrosion Protection of Mg Alloy via Smart Nontoxic Hybrid Inhibitor-Containing, Coatings, *Molecules*, 2023, **28**, 2538. doi: [10.3390/molecules28062538](https://doi.org/10.3390/molecules28062538)
3. Lu Xiaopeng, Yan Li, Pengfei Ju, Yan Chen, Jingshuai Yang, Kun Qian, Tao Zhang and Fuhui Wang, Unveiling the inhibition mechanism of an effective inhibitor for AZ91 Mg alloy, *Corros. Sci.*, 2019, **148**, 264–271. doi: [10.1016/j.corsci.2018.12.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.025)
4. Youmin Qiu, Xiaohui Tu, Xiaopeng Lu, Junjie Yang. A novel insight into synergistic corrosion inhibition of fluoride and DL-malate as a green hybrid inhibitor for magnesium alloy, *Corros. Sci.*, 2022, **199**, 110177. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110177](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110177)
5. S.V. Lamaka, B. Vaghefinazari, Di Mei, R.P. Petrauskas, D. Höche and M.L. Zheludkevich, Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 2017, **128**, 224–240. doi: [10.1016/j.corsci.2017.07.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.011)
6. K.A. Yasakau, A. Maltseva, S.V. Lamaka, Di Mei, H. Orvi, P. Volovitch, M.G.S. Ferreira and M.L. Zheludkevich, The effect of carboxylate compounds on Volta potential and corrosion inhibition of Mg containing different levels of iron, *Corros. Sci.*, 2022, **194**, 109937. doi: [10.1016/j.corsci.2021.109937](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109937)

-
7. D. Jones Joseph Jebaraj et al 2022 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1258 012035. doi: [10.1088/1757-899X/1258/1/012035](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1258/1/012035)
 8. Zeqi Liu, Wenlu Yang, Xiaoxiao He, Tiancai Cheng, Hualiang Huang, Jing Xiong and Gangliang Huang, Synthesis of a green inhibitor and its inhibition behavior on AZ91D magnesium alloy in distilled water, *Surf. Interfaces*, 2022, **30**, 101870. doi: [10.1016/j.surf.2022.101870](https://doi.org/10.1016/j.surf.2022.101870)
 9. K.R. Ansari, A. Singh, K.A. Alanazi and M.A. Quraishi, CHAPTER 9–Vapor inhibitors for corrosion protection, *Eco-Friendly Corrosion Inhibitors*, 2022, 127–136. doi: [10.1016/B978-0-323-91176-4.00012-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91176-4.00012-X)
 10. Y.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and A.I. Marshakov, Physicochemical Aspects of Metal Corrosion Inhibition, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, **94**, 505–515. doi: [10.1134/S0036024420030152](https://doi.org/10.1134/S0036024420030152)
 11. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and M.A. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
 12. O.A. Goncharova, A.Y. Luchkin, I.N. Senchikhin, Y.B. Makarychev, V.A. Luchkina, O.V. Dement'eva, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Structuring of Surface Films Formed on Magnesium in Hot Chlorobenzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, **15**, 6625. doi: [10.3390/ma15196625](https://doi.org/10.3390/ma15196625)
 13. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.A. Archipushkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and S.S. Vesely, Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 568–599. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-9)
 14. A.A. Chirkunov, A.G. Rakoch, E.P. Monakhova, A.A. Gladkova, Z.V. Khabibullina, V.A. Ogorodnikova, M. Serdechnova, Yu.I. Kuznetsov and M.L. Zheludkevich, Corrosion protection of magnesium alloy by PEO-coatings containing sodium oleate, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 1170–1188. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-22)
 15. ГОСТ 804-94 Магний первичный в чушках. Технические условия.
 16. ELLIPSHEET: Spreadsheet Ellipsometry (Excel Ellipsometer): [Электронный ресурс] EXCEL Worksheets for Basic Ellipsometry Calculation. http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~kondoh/ellips_e.html
 17. N. Mahato and M.M. Singh, Investigation of passive film properties and pitting resistance of ALSI 316 in aqueous ethanoic acid containing chloride ions using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Port. Electrochimica Acta*, 2011, **29**, 233–251. doi: [10.4152/pea.201104233](https://doi.org/10.4152/pea.201104233)
 18. J.R. Macdonald and E. Barsoukov, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005; pp. 1–13. doi: [10.1002/0471716243](https://doi.org/10.1002/0471716243)

-
19. 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)
 20. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov Yuri I. Mutual effect of components of protective films applied on copper and brass from octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole vapors. *Materials*, 2022, **15**, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541)

Structure and properties of protective films of oleic acid for contact and chamber protection of metals. 1. Magnesium

I.A. Kuznetsov, O.A. Goncharova, A.A. Chirkunov., A.Yu. Luchkin,
V.A. Luchkina, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov

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

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

Annotation

Using a complex of corrosion, electrochemical and physical methods, the structure and properties of protective layers of oleic acid (OLA) obtained by contact and chamber processing of magnesium were studied. It has been shown that the treatment of magnesium in a solution of OIK in isopropyl alcohol and in hot vapor of OIK leads to an increase in the corrosion resistance of the metal and inhibition of its anodic dissolution. Chamber processing (CT) is more effective compared to immersion. With both methods of processing magnesium, OIK forms protective films on the surface of approximately the same thickness, which, however, have a different structure. When magnesium is dipped into an OIK solution, rounded agglomerates are formed on it, almost merging with each other. In the case of CO, the surface films have a network structure. The protective effect of OLC is associated with the passivation of magnesium. However, during CO, passive films are characterized by high values of pitting potential and anti-pitting basis in chloride-containing electrolytes. Both options for inhibiting magnesium corrosion are characterized by a mixed blocking and activation mechanism. Moreover, in the case of CR, the activation mechanism dominates.

Keywords: *magnesium, corrosion inhibitors, oleic acid, AFM, SEI.*

УДК 620.193.2

МОДЕЛЬ ПРОГНОЗА КОРРОЗИОННЫХ ПОТЕРЬ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ЗА ПЕРВЫЙ ГОД ЭКСПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМА «СЛУЧАЙНЫЙ ЛЕС»

М.А. Гаврюшина*, Ю.М. Панченко и А.И. Маршаков

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

**E-mail: maleeva.corlab@yandex.ru*

Аннотация

На основе алгоритма «случайный лес» (RF) получены две модели для прогноза перво годовых коррозионных потерь (K_1) углеродистой стали в открытой атмосфере в различных регионах мира. Первая модель RF_общая получена с использованием объединенных баз данных международных программ ISO CORRAG, MICAT, ECE/UN и испытаний на территории России и предназначена для оценки K_1 в различных типах атмосферы в различных регионах мира. Вторая модель RF_конт позволяет предсказать K_1 в континентальных районах мира. Проведено сравнение точности предсказаний K_1 по моделям RF и двум функциям «доза-ответ»: представленной в стандарте ISO 9223 и новой версии, разработанной ИФХЭ РАН для континентальных регионов. Показано, что достоверность обеих моделей RF существенно лучше, чем функций «доза-ответ», за исключением предсказаний коррозионных потерь стали на территории России с холодным климатом.

Ключевые слова: малоуглеродистая сталь, модели, вероятная скорость коррозии, методы машинного обучения.

Поступила в редакцию 12.02.2024 г.; После доработки 14.02.2024 г.; Принята к публикации 15.02.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-41-59](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-41-59)

1. Введение

Коррозионные потери металлов в атмосфере могут варьироваться в больших интервалах в зависимости от агрессивности окружающей среды. По этой причине оправдан интерес к аналитическим и численным моделям, которые позволяют предсказывать массопотерю металлов в различных климатических регионах мира и

типах атмосферы. Наличие в атмосфере значительного числа агрессивных агентов, многостадийность, нелинейность и взаимное влияние физико-химических процессов, протекающих в тонком слое электролита на поверхности металла, делают задачу создания прогнозных моделей атмосферной коррозии очень трудной. Вместе с тем, для решения инженерных задач, таких как предсказание коррозионной стойкости материала конструкций, срока их службы, выбора средств антикоррозионной защиты, требуется разработка моделей, которые использовали бы минимальный набор параметров атмосферы. В идеале, для предсказания коррозионных потерь должны использоваться параметры, которые определяются на метеорологических станциях или на станциях, следящих за загрязнениями атмосферы, на всей территории Земного шара. В настоящее время этому требованию отвечают функции доза ответ (ФДО), которые позволяют предсказать массопотери металлов за первый год экспозиции (K_1) в зависимости от ограниченного числа климатических и аэрохимических параметров атмосферы. Величины K_1 необходимы для определения коррозионной агрессивности атмосферы [1] и для предсказаний долговременных коррозионных потерь в различных регионах мира без проведения натурных испытаний образцов металлов [2].

Модели для предсказания величин K_1 стандартных металлов в различных регионах мира описаны в международном стандарте (ФДО^C) [1]. Новая версия ФДО (ФДО^H) для континентальных районов мира дана в [3, 4], численные коэффициенты ФДО^H были уточнены в [5, 6]. ФДО^C были получены регрессионным анализом баз данных, которые включали экспериментальные коррозионные годовые потери типовых металлов ($K_1^{\text{экc}}$), метеорологические и аэрохимические параметры мест испытаний по программе ISO CORRAG [7] и проекту MICAT [8]. ФДО^H – таким же методом, на основании данных программ ECE/UN [9] и российской [10]. Сопоставление величин K_1 , рассчитанных в соответствии с этими ФДО, с величинами $K_1^{\text{экc}}$, показывает, что ошибка предсказаний довольно значительная [3–5]. В частности, отмечалось, что попытка разработать новые ФДО для прибрежных районов всего мира оказалась неудачной [6]. В связи с этим, представляется необходимым дальнейший поиск прогнозных моделей атмосферной коррозии металлов. В частности, для этого можно использовать методы машинного обучения.

Алгоритм случайного леса (RF) — один из популярных методов машинного обучения [11]. Алгоритм RF использовался для построения прогнозных моделей атмосферной коррозии малолегированных сталей [12, 13]. Скорости коррозии сталей, предсказанные RF моделью, искусственной нейронной сетью, методами регрессии опорных векторов и логистической регрессии, были сопоставлены с экспериментальными значениями, полученными в 10 местах экспозиции на территории Китая [12]. Оценка достоверности предсказаний скорости коррозии по таким статистическим показателям, как коэффициент детерминации (R^2), средняя абсолютная процентная ошибка (MAPE) и корень из среднеквадратичной ошибки (RMSE), показала преимущество RF модели [12]. RF модель, построенная на основе

базы данных, полученной в трех местах экспозиции сталей в открытой атмосфере и под навесом, также показала более точные предсказания скорости коррозии сталей по сравнению с другими методами машинного обучения [13]. В этом случае достоверность моделей оценивалась по величинам R^2 и средней абсолютной ошибке (MAE). Надо отметить, что RF модель, обученная по данным двух мест экспозиции, показала существенно большую ошибку предсказаний в третьем месте экспозиции, данные которого не использовались для обучения этой модели [13].

Алгоритм RF позволяет определить наиболее значимые параметры атмосферы, влияющие на коррозию металлов [12–14]. Это позволяет уменьшить число параметров во входных наборах, которые используются другими методами машинного обучения. Модель, в которой были объединены RF и алгоритм машинного обучения с учителем, была использована для предсказаний скорости коррозии углеродистой стали в 10 местах на территории Китая и показала высокую точность предсказаний [14]. Вместе с тем, достоверность RF моделей [12–14] не была проверена в различных регионах мира, то есть, в местах испытаний, результаты которых не были использованы при разработке этих моделей.

Целью настоящей работы является разработка RF модели на основании результатов первогодовых испытаний углеродистой стали по программам [7–10] и сопоставление величин K_1 стали, предсказанных по RF модели и функциям доза ответ [1, 5] в различных регионах мира.

2. Методика работы

2.1. Базы данных натурных коррозионных испытаний

Для разработки RF моделей использованы базы данных одногодовых экспозиций в каждом месте испытаний по программе ISO CORRAG [7] (далее БД ISO), проекту MICAT [8] (далее БД MICAT), по программе ECE/UN [9] (далее БД ECE/UN) и по российским программам [10] (далее БД RUS).

Из БД ISO использованы 234 набора, полученных в 41 местах за разные одногодовые испытания, включающих коррозионные потери стали, $K_1^{\text{эк}}$ (мкм) и соответствующие этому году среднегодовые значения параметров агрессивности атмосферы: температуры (T , °C) и относительной влажности воздуха (RH , %), концентрации SO_2 в воздухе ($[\text{SO}_2]$, мкг/м^3) и осаждение хлоридов Cl^- ($[\text{Cl}^-]$, $\text{мг/(м}^2 \cdot \text{сут)}$). Значения RH в отдельных местах приведены в соответствии с [15, 16]. Отсутствие данных концентрации SO_2 и осаждения хлоридов Cl^- в отдельных местах, в которых $K_1^{\text{эк}}$ имеют небольшие величины, заменили на фоновые значения, принятые условно: $[\text{SO}_2] = 2,5 \text{ мкг/м}^3$ и $[\text{Cl}^-] = 1,5 \text{ мг/(м}^2 \cdot \text{сут)}$.

Из БД MICAT использованы 175 наборов данных, полученных в 66 местах испытаний. В набор данных входят величины $K_1^{\text{эк}}$, T , RH , $[\text{SO}_2]$, $[\text{Cl}^-]$ и годовое количество атмосферных осадков (P_{prec} , мм/год).

БД ECE/UN состоит из 77 наборов данных, полученных в 27 континентальных местах испытаний. В набор данных входят величины $K_1^{\text{экс}}$, T , RH , $[SO_2]$, $[Cl^-]$ и $Prec$.

БД RUS состоит из 38 наборов данных, полученных в 32 местах испытаний. В набор данных входят величины $K_1^{\text{экс}}$, T , RH , $[SO_2]$, $[Cl^-]$ и $Prec$.

Для сопоставления ФДО^с и модели RF объединены БД ISO, БД MICAT, БД ECE/UN и БД RUS, в общую базу данных (БД_INT), которая включает 524 набора данных. Коды мест испытаний в соответствии с программами представлены в таблице 1.

Таблица 1. Код мест испытаний по разным программам, данные которых использованы при разработке RF модели

Программа	Код мест испытаний
ISO CORRAG [7]	ARG2, AGR5, CND1, CS1, CS2, CS3, D1, SF1, SF2, SF3, F1, F2, F3, F4, F 5, F 6, F 8, F 9, JAP1, JAP2, JAP3, N1, N2, N3, N4, N5, N6, E3, E4, S2, S3, UK1, UK2, UK3, UK4, US1, US3, SU1, SU2, SU3, SU4
MICAT [8]	A1, A2, A3, A4, A5, A6, B1, B10, B11, B12, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, C H1, CH2, CH4, CO1, CO2, CO3, CR1, CR2, CR3, CR4, CU1, CU2, CU3, E1, E4, E5, E7, E8, EC1, EC2, EC3, EC5, M1, M2, M3, M4, PA1, PA2, PA3, PA4, PE2, PE3, PE4, PE5, PE6, PO1, PO2, PO3, U1, U2, U3, U4, U5, V1, V2, V3, V4, V5
ECE/UN [9]	CAN37, CS1, CS2, CS3, EST35, FIN4, FIN5, FIN6, GER10, GER11, GER12, GER7, GER8, GER9, NL18, NL19, NL20, NOR21, NOR23, RUS34, SPA31, SPA3 3, SWE24, SWE25, SWE26, US38, US39
RUS [10, 6]	РФ1, РФ2, РФ3, РФ4, РФ5, РФ6, РФ7, РФ8, РФ9, РФ10, РФ11, РФ12, Армань, Апапельхино, Аян, Чумикан, о. Айон, Оха, Охотск, У-Хайрюзово, П-Камч, о. Байдуков, м. Шмидта, Невельск, м. Чаплина, м. Гамов, Владивосток, ДВКС, СКС, Никольское, м. Лопатка, ГЦКИ

Таблица 2. Параметры атмосферы и коррозионные потери массы, их символы, единицы измерения, интервалы среднегодовых (суммарных за год) значений для мест испытаний, включенных в БД_INT и БД_CON

Параметр	Символ	Единицы измерения	Интервал	
			БД INT	БД CON
Температура воздуха	T	°C	от -16,6 до +28,2	от -16.6 до +27.0
Относительная влажность воздуха	RH	%	от 33 до 98	от 33 до 98
Количество атмосферных осадков	$Prec$	мм/год	-	от 17 до 2624.0
Концентрация диоксида серы	$[SO_2]$	мкг/м ³	от 0,7 до 214,6	от 0,7 до 83.3
Скорость выпадения хлоридов	$[Cl^-]$	мг/(м ² ·сут)	от 0,3 до 1093	-
Первогодовые коррозионные потери	$K_1^{\text{экс}}$	мкм	от 0.4 до 408,1	от 0.69 до 70.9

Для сопоставления ФДО^H и модели RF объединены данные, полученные в континентальных местах испытаний по проекту МІСАТ, программам ЕСЕ/UN и РФ, сформирована база данных БД_CON, которая включает 152 набора данных. В таблице 2 приведен интервал среднегодовых параметров атмосферы и перво годовых коррозионных поражений стали, для мест испытаний, включенных в БД INT и БД CON.

2.2. Функции доза-ответ

Для прогнозирования коррозионный потерь углеродистой стали за первый год для атмосфер, содержащих SO₂ и Cl⁻, использованы два вида функций доза-ответ.

Стандартные ФДО (ФДО^C) [1]:

– при $T \leq 10^\circ\text{C}$:

$$r_{\text{corr}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp[0,02 \cdot RH + 0,150 \cdot (T - 10)] + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033 \cdot RH + 0,04 \cdot T),$$

– при $T > 10^\circ\text{C}$:

$$r_{\text{corr}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp[0,02 \cdot RH - 0,054 \cdot (T - 10)] + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033 \cdot RH + 0,04 \cdot T) \quad (1)$$

где r_{corr} (мкм) – скорость коррозии стали за первый год экспозиции; T – среднегодовая температура, °C; RH – среднегодовая относительная влажность воздуха, %; P_d и S_d – среднегодовые выпадения SO₂ и Cl⁻ соответственно, мг/(м²сут).

Модель ФДО^C была разработана на основании данных программ ISO CORRAG, проекта МІСАТ и результатов испытаний в ряде мест на Дальнем Востоке России [14].

Новые ФДО (ФДО^H) [5]:

– при $T \leq 10^\circ\text{C}$:

$$K_1 = 7,7 \cdot [\text{SO}_2]^{0,47} \cdot \exp[0,024 \cdot RH + 0,095 \cdot (T - 10) + 0,00035 \cdot \text{Prec}],$$

– при $T > 10^\circ\text{C}$:

$$K_1 = 7,7 \cdot [\text{SO}_2]^{0,47} \cdot \exp[0,024 \cdot RH - 0,065 \cdot (T - 10) + 0,00035 \cdot \text{Prec}] \quad (2)$$

где K_1 (г/м²) – коррозионная массопотеря стали за первый год экспозиции; $[\text{SO}_2]$ – среднегодовая концентрация SO₂ в воздухе, мкг/м³; Prec – среднегодовое количество атмосферных осадков, мм/год.

Для пересчета K_1 , выраженной в г/м² (уравнение (2)), в мкм использована плотность углеродистой стали, равная 7,86 г/см³. Для уравнения (1) сделан пересчет скорости осаждения SO₂ (P_d , мг/(м²сут)) в концентрацию SO₂ в воздухе ($[\text{SO}_2]$, мкг/м³) по соотношению: $P_d = 0,8 [\text{SO}_2]$ [1].

2.3. Модель «случайный лес»

В машинном обучении принята следующая терминология: каждый набор данных в БД является объектом, что соответствует местам испытаний. Объект характеризуется признаками (входные данные для модели, то есть параметры атмосферы) и величиной прогноза (выходные данные, то есть, величина K_1).

Реализация алгоритма «случайный лес» проводилась при помощи библиотеки `scikit-learn` [17]. Обучение деревьев проводилось на основе обучающей выборки (train set), которая составляет 70% от всей базы данных. Каждое из деревьев получало на вход свою подвыборку, которая с помощью бутстрапа (bootstrap) получалась из исходной обучающей подвыборки. Бутстреп — один из популярных подходов к построению подвыборок. Он заключается в том, что из обучающей выборки длины L (длина выборки – количество принадлежащих ей объектов) выбирают с возвращением L объектов. При этом новая выборка также будет иметь длину L , но некоторые объекты в ней будут повторяться, а некоторые объекты из исходной выборки в нее не попадут.

Размер выборки был равен размеру обучающей выборки (т.е. часть данных дублировалась). Ветвление производили по случайно выбранным признакам (количество которых является гиперпараметром) до исчерпания данных. Ветвление производилось в согласии с критерием информативности (среднеквадратичной ошибкой) так, чтобы дисперсия значений в листе была минимальной.

В тестовой выборке (test set) (30% объектов БД) каждое из деревьев давало величину прогноза на основании признаков каждого объекта из этой выборки. В итоге прогнозом для объекта тестовой выборки становилось среднее значение прогноза по всем деревьям.

Значения глобальных гиперпараметров (число признаков для ветвления и число деревьев в лесу) подбирали с помощью функции `GridSearchCV` [18]: число деревьев в лесу от 50 до 600 с шагом 50, число признаков: от 1 до 5. Лучший набор соответствовал наименьшему значению средней абсолютной процентной ошибки $MAPE$ по пяти тестовым выборкам.

Расчет важности признаков, показывающих влияние каждого из признаков на величину прогноза коррозионных потерь, проводился с помощью библиотеки `scikit-learn` [17].

2.4. Статистические критерии достоверности прогноза

Для оценки достоверности предсказаний моделей использовали статистические критерии, которые приведены ниже.

(1) Средняя абсолютная процентная ошибка ($MAPE$):

$$MAPE(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|x_i - y_i|}{|x_i|} 100, \quad (3)$$

где x_i и y_i – экспериментальное и прогнозное значения K_1 , соответственно, N – количество объектов в БД. Чем меньше MAPE, тем меньше модель ошибается в прогнозе.

(2) Симметричная средняя абсолютная процентная ошибка (SMAPE):

$$\text{SMAPE}(x, y) = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{|x_i| + |y_i|} 100 \quad (4)$$

Преимущество SMAPE по сравнению с MAPE в том, что SMAPE учитывает возможную погрешность не только прогноза, но и экспериментального значения.

(3) Обобществленный коэффициент детерминации ($R_{\text{нов}}^2$) [19]:

$$R_{\text{нов}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \frac{(yx)_{\text{cp}}}{(x^2)_{\text{cp}}} x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2} \quad (5)$$

$$\text{где } (yx)_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i x_i, \quad (x^2)_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2$$

Коэффициент $R_{\text{нов}}^2$ показывает, насколько хорошо распределение точек с координатами x_i и y_i описывается функцией $y = x$. Значения $R_{\text{нов}}^2$ изменяются от 0 до 1; при $R_{\text{нов}}^2 = 0$ все точки $(x_i; y_i)$ попадают на биссектрису, то есть на прямую $y = x$. Увеличение коэффициента $R_{\text{нов}}^2$ показывает, что точки $(x_i; y_i)$ наилучшим образом описываются прямой $y = ax$, где коэффициент $a \neq 1$.

Необходимость использования коэффициента $R_{\text{нов}}^2$ связана с тем, что стандартный коэффициент детерминации (R^2) не подходит для определения достоверности модели путем сравнения прогнозного и истинного значения [5, 19]. Коэффициент R^2 показывает, насколько хорошо линейная модель вида $y = ax + b$ описывает данные в сравнении с моделью $y = b$, но при $R^2 = 1$ условие $a = 1$ не обязательно выполняется. Так, например, если прогноз будет всегда вдвое больше, чем ожидаемое значение, коэффициент R^2 будет в точности таким же, как и в случае, когда прогноз совпадает с ожидаемым значением.

(4) Процент удовлетворительных значений y (PSV):

$$\text{PSV} = (M/N) \cdot 100\% \quad (6)$$

где M – число y_i , значения которых находятся в интервале от $0,67x_i$ до $1,5x_i$. На графике с координатами $y = K_1^{\text{пр}}$, $x = K_1^{\text{экс}}$ значения $K_1^{\text{пр}}$ должны находиться между линиями относительных ошибок $K_1^{\text{пр}}$, равных -33% и $+50\%$, соответственно [5]. Этот интервал относительных ошибок прогноза соответствуют интервалу неопределенности расчета годовых коррозионных потерь стали по стандарту [1]. Чем ближе PSV к единице, тем большее число $K_1^{\text{пр}}$ лежит между линиями указанных относительных ошибок прогноза, и, следовательно, модель является более достоверной.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Получение моделей «случайный лес» на объединенных базах данных БД INT и БД CON

На основе объединенных баз данных в согласии со схемой, представленной в пункте 2.3, были получены две модели «случайный лес»: RF_общая и RF_континент. В дальнейшем эти модели будут применяться как к объединенным БД, так и к БД различных программ натурных испытаний.

При обучении моделей были рассчитаны значения важности признаков, которые представлены в таблице 3. Видно, что в случае RF_общая наибольшее влияние на величину коррозионных потерь оказывает скорость осаждения хлоридов, примерно одинаково влияют содержание SO_2 и температура воздуха, и меньшее значение имеет относительная влажность воздуха. В случае RF_континент величину коррозионных потерь в первую очередь определяет содержание SO_2 в воздухе, в гораздо меньшей степени влияет температура, и еще меньше – относительная влажность воздуха и количество осадков. Полученные значения важности признаков согласуются с известными представлениями о процессе атмосферной коррозии углеродистой стали [20]. Однако надо подчеркнуть, что данные значения характеризуют модель, обученную на конкретной базе данных.

Таблица 3. Важность признаков моделей, полученных на основе алгоритма «случайный лес»

Модель	Значение важности признака				
	SO_2	Cl	T	RH	Prec
RF_общая	0.187	0.402	0.238	0.173	-
RF_континент	0.617	-	0.179	0.101	0.103

3.2 Сравнение достоверности моделей RF_общая и ФДО^C

Величины $K_1^{\text{пр}}$ были рассчитаны в соответствии с моделью RF_общая и ФДО^C (уравнение (1)), используя БД INT. Сопоставляя предсказанные величины с экспериментальными значениями $K_1^{\text{эк}}$ (рисунок 1), были рассчитаны показатели достоверности этих моделей (таблица 4). Сплошная линия на рисунке 1 отвечает условию $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{эк}}$.

Модель RF_общая была получена на 70% объектов БД INT, а ее оценка была проведена на оставшихся 30% объектов этой базы данных. ФДО^C была получена, используя наборы данных, большая часть которых входит в БД INT. Поэтому для корректного сравнения достоверности моделей RF и ФДО, значения $K_1^{\text{пр}}$ были рассчитаны по обеим моделям как для всей базы данных, так и на 30% БД (тестовая часть). Тестовая выборка, на которой определялись критерии достоверности моделей RF и ФДО, включала одни и те же объекты.

Как видно из таблицы 4, предсказания по модели RF_общая для всей БД являются более точными, чем для ФДО^С, так как коэффициенты $R_{нов}^2$, MAPE и SMAPE имеют меньшие значения, а PSV – большее. Применение обеих моделей к тестовым выборкам данных показывает, что RF_общая также имеет лучшие значения всех статистических критериев (таблица 4).

Модель RF_общая дает значения PSV = 90 и 75 % для всей базы данных и тестовой выборки, соответственно. Это означает, большая часть значений $K_1^{пр}$ лежит в интервале от $0,67K_1^{экс}$ до $1,5K_1^{экс}$. Функция «доза-ответ» может предсказать не более 60 % значений $K_1^{пр}$, которые попадают в интервал допустимых ошибок прогноза [1].

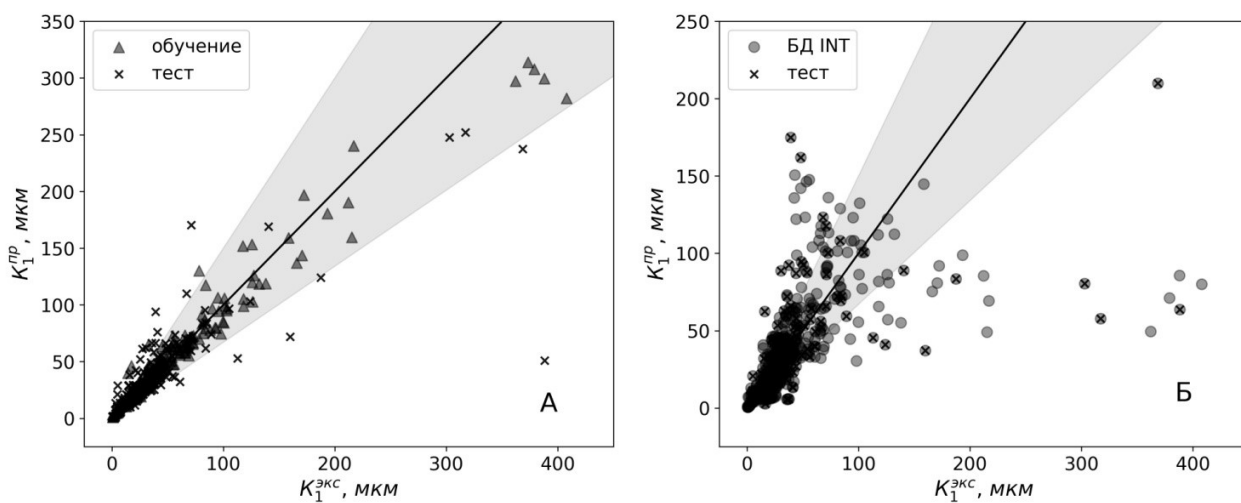


Рисунок 1. БД INT. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями K_1 : по RF_общая (А) и ФДО^С (Б). Линия соответствует $K_1^{пр} = K_1^{экс}$. Выделенная область показывает относительную ошибку предсказаний в интервале от -33% до $+50\%$.

Таблица 4. Значения статистических критериев достоверности модели RF_общая и ФДО^С, полученных на БД INT

Модель	Число объектов	Характер выборки	$R_{нов}^2$	MAPE, %	SMAPE, %	PSV, %
RF_общая	524	БД INT	0.27	22	18	90
	366	Обучение	0.30	15	13	96
	158	Тест	0.36	39	29	75
ФДО ^С	524	БД INT	0.43	44	40	60
	158	Тест	0.50	44	40	60

3.3. Сравнение достоверности моделей RF_континент и ФДО^Н

Сопоставление рассчитанных по модели «случайный лес» и функции «доза-ответ» значений годовых коррозионных потерь стали в континентальных местах испытаний (БД CON) с соответствующими экспериментальными величинами $K_1^{экс}$ показано на рисунке 2. Значения статистических критериев достоверности моделей

RF_континент и ФДО^Н были рассчитаны как для всей БД CON, так и для 30% тестовой выборки объектов этой базы данных (таблица 4). Как видно, в обоих случаях модель RF_континент дает более точный прогноз $K_1^{\text{пр}}$: меньшие значения $R_{\text{нов}}^2$, MAPE, SMAPE и большее значение PSV. При использовании RF_континент величина $R_{\text{нов}}^2$ близка к нулю, то есть, прогноз $K_1^{\text{пр}}$ дает наиболее симметричный разброс точек вокруг линии $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$ как при малых, так и при больших величинах $K_1^{\text{пр}}$. Это означает, что RF_континент наилучшим образом предсказывает коррозионные потери углеродистой стали, если рассматривать весь диапазон полученных экспериментальных данных (рисунок 2А).

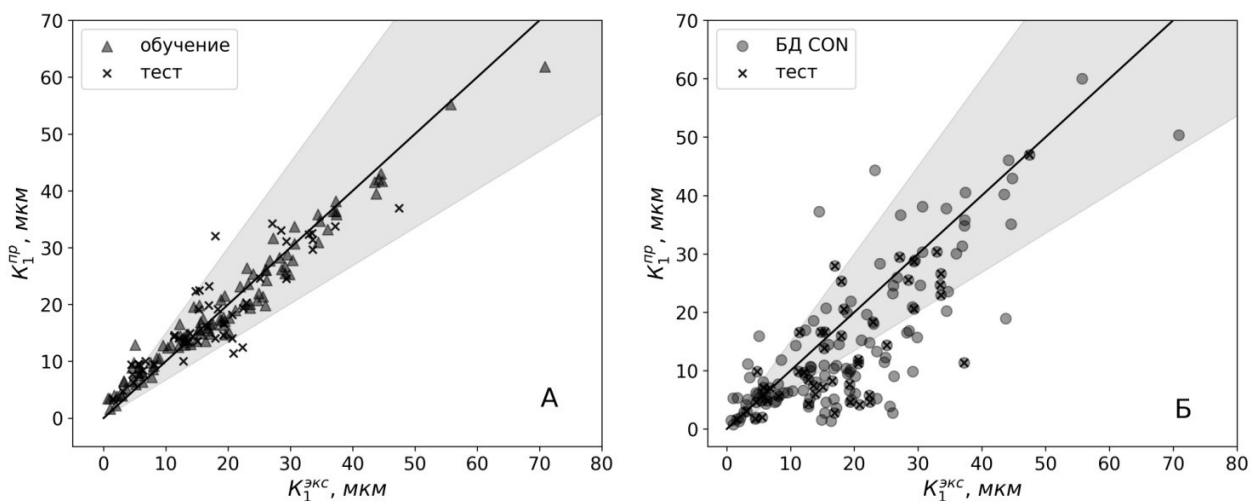


Рисунок 2. БД CON. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями K_1 по RF_континент (А) и ФДО^Н (Б).

Таблица 5. БД CON. Значения статистических критериев достоверности модели RF_континент и ФДО^Н

Модель	Число точек	Характер выборки	$R_{\text{нов}}^2$	MAPE, %	SMAPE, %	PSV, %
RF_континент	152	БД CON	0.06	27	21	86
	106	Обучение	0.114	26	19	89
	46	Тест	0.026	29	25	78
ФДО ^Н	152	БД CON	0.32	44	49	55
	46	Тест	0.40	37	47	57

Надо отметить, что ФДО^Н была разработана на основе данных, полученных в континентальных местах испытаний программ ECE/UN и РФ (всего 89 мест) и на этой базе данных показала большую достоверность предсказаний коррозионных потерь стали, чем ФДО^С [5]. Так, значения MAPE для ФДО^Н и ФДО^С равны 23,6 % и 33,6 %, соответственно [5]. Включение в БД CON данных мест испытаний по проекту MICAT существенно увеличило MAPE предсказаний $K_1^{\text{пр}}$ по ФДО^Н (таблица 5), что возможно

связано как с расширением интервала значений параметров атмосферы объектов базы данных, так и с отдельными ошибками при определении $K_1^{\text{экс}}$ [3].

3.4. Оценка достоверности моделей «случайный лес» и ФДО на базах данных различных программ испытаний

Программы натурных испытаний типовых металлов ISO CORRAG, MICAT, ECE/UN и РФ, результаты которых были объединены в БД INT и БД CON, были проведены в разные годы в различных климатических регионах мира. Подход к выбору мест испытаний также был различным. Например, места испытаний в программе ECE/UN континентальные, которые вошли в соответствующую БД, а в проекте MICAT большинство мест испытаний было с приморской атмосферой. Естественно, что БД отдельных испытательных программ существенно отличаются, и достоверность предсказаний $K_1^{\text{пр}}$ может быть различна. Необходимо проверить достоверность моделей RF_общая и RF_континент в случае их применения к БД различных испытательных программ. Как и в случае объединенных баз данных (п.3.2 и 3.3), достоверность моделей RF сравнивали с точностью предсказаний $K_1^{\text{пр}}$, полученных при использовании ФДО^С и ФДО^Н. ФДО^С применяли для мест испытаний с любым типом атмосферы, ФДО^Н – только для континентальных мест.

БД ISO. В эту БД вошли места испытаний с любым типом атмосферы, но годовое количество осадков в них не измерялось. Для предсказаний K_1 использовали RF_общая и ФДО^С, статистические критерии достоверности моделей даны в таблице 6. Визуализация соответствия фактических и прогнозных значений K_1 представлена на рисунке 3. Видим, что ошибки MAPE и SMAPE для модели RF_общая примерно в 3 раза меньше, чем для ФДО^С. Более 90% предсказанных моделью RF значений $K_1^{\text{пр}}$ укладываются в допустимый интервал ошибок (PSV = 94 %, таблица 6). Величины $R_{\text{нов}}^2$ для обеих моделей примерно одинаковы (0.03 и 0.01 для модели RF_общая и ФДО^С, соответственно).

БД MICAT. Статистические критерии были рассчитаны для всей базы данных проекта MICAT (175 объектов) по моделям RF_общая и ФДО^С и только для континентальных мест испытаний (63 объекта) по моделям RF_континент и ФДО^Н (таблица 6). Визуализация соответствия фактических и прогнозных значений K_1 представлена на рисунке 4. Все критерии достоверности модели RF_общая для полной БД MICAT хуже, чем для БД ISO (таблица 6). Однако, модель RF_общая дает более точные предсказания K_1 в местах испытаний проекта MICAT, чем ФДО^С: ошибки MAPE и SMAPE примерно в 2 раза меньше, а коэффициент PSV – больше. Для континентальной выборки БД MICAT статистические критерии достоверности модели RF_континент также значительно лучше, чем для ФДО^Н (таблица 6). Как отмечалось выше, при разработке ФДО^Н не учитывались данные, полученные по проекту MICAT, поэтому модель дает значительную ошибку прогноза на этой БД.

БД ECE/UN. Поскольку в эту базу данных входят только данные, полученные в континентальных местах испытаний, то статистические критерии рассчитывались для RF_континент и ФДО^Н. Как видно на рисунке 5, модель RF_континент более точно предсказывает коррозионные потери стали, чем функция доза-ответ. Предсказанные моделью RF_континент значения лежат вблизи линии $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{эк}}$ (рисунок 5А), что количественно выражается величиной $R_{\text{нов}}^2$, близкой к нулю, при этом 96% значений $K_1^{\text{пр}}$ попадают в интервал допустимых ошибок (таблица 6). Ошибка предсказаний K_1 по ФДО^Н заметно больше (рисунок 5Б и таблица 6).

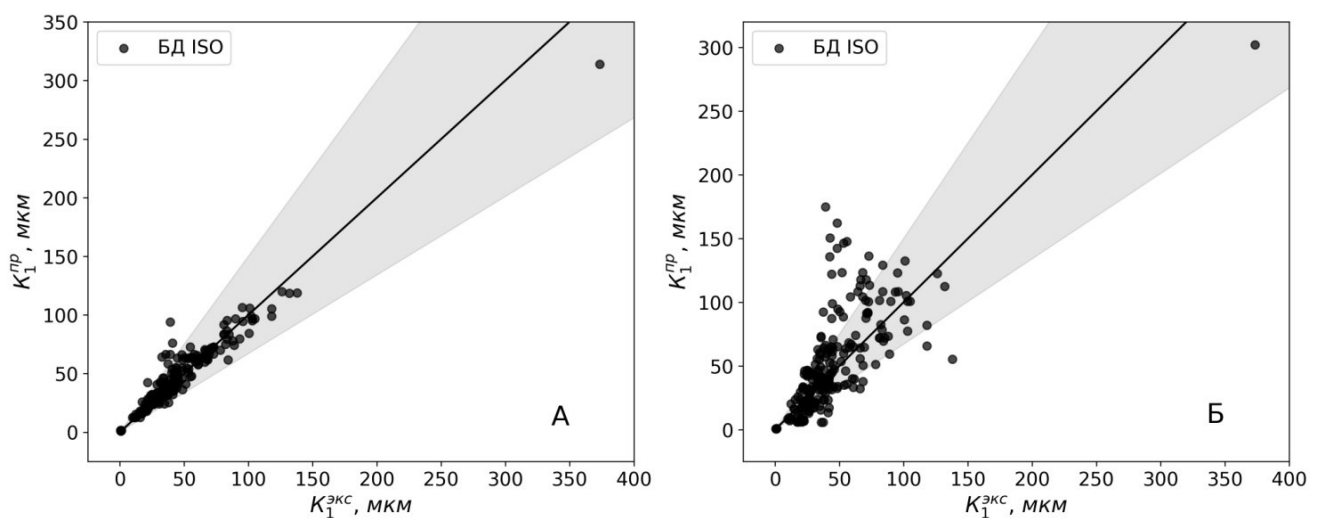
БД RUS. Статистические критерии достоверности всех моделей были рассчитаны для полной базы данных (33 объекта) и континентальной выборки (12 объектов). Визуализация соответствия фактических и прогнозных значений K_1 представлена на рисунке 6. Для полной БД RUS точность прогноза K_1 достаточно низкая как при использовании RF_общая, так и ФДО^С (рисунок 6А, Б). Результат прогноза по модели RF_общая характеризуют большие значения MAPE и SMAPE, чем для ФДО^С (таблица 6). Число предсказанных K_1 , которые имеют допустимую ошибку для обеих моделей отличается незначительно: коэффициент PSV = 68% и 76 % для RF_общая и ФДО^С, соответственно.

Для выборки континентальных объектов БД RUS предсказания K_1 по ФДО^Н точнее, чем по модели RF_континент (рисунок 6В, Г), что отражается в показателях достоверности моделей (Таблица 6). Так, число предсказанных по ФДО^Н значений K_1 , которые имеют допустимую ошибку, равно 92%, что является лучшим результатом для функций «доза-ответ» для всех рассмотренных баз данных.

Надо отметить, что континентальная выборка БД RUS состоит из данных, полученных в холодном климате (интервал T от +3,6 до –16,6°C) с небольшим количеством атмосферных осадков ($\text{Prec} \leq 626$ мм/год) и с низким содержанием агрессивных примесей в воздухе ($[\text{SO}_2] \leq 10$ мкг/м³) [21]. Очевидно, что универсальные модели RF, разработанные на объединенных БД и предназначенные для предсказания K_1 в различных регионах мира, могут быть недостаточно точными при прогнозировании коррозионных потерь металла в конкретном климатическом регионе из-за малого числа объектов с экстремальными значениями признаков в объединенной базе данных.

Таблица 6. Значения статистических критериев достоверности моделей, примененных к различным базам данных

БД	Модель	Число точек	Признаки	$R^2_{нов}$	MAPE, %	SMAPE, %	PSV, %
ISO	RF_общая	234	T, RH, SO ₂ , Cl	0.03	15	13	96
	ФДО ^С	234	T, RH, SO ₂ , Cl	0.01	42	37	60
MICAT	RF_общая	175	T, RH, SO ₂ , Cl	0.40	29	23	85
	ФДО ^С	175	T, RH, SO ₂ , Cl	0.84	54	50	49
	RF_континент	63	T, RH, SO ₂ , Prec	0.12	33	26	81
MICAT	ФДО ^Н	63	T, RH, SO ₂ , Prec	0.51	69	75	32
ECE/UN	RF_континент	77	T, RH, SO ₂ , Prec	0.05	14	13	96
	ФДО ^Н	77	T, RH, SO ₂ , Prec	0.30	27	32	68
RUS	RF_общая	38	T, RH, SO ₂ , Cl	0.001	48	32	68
	ФДО ^С	38	T, RH, SO ₂ , Cl	0.73	25	27	76
	RF_континент	12	T, RH, SO ₂ , Prec	0.42	75	43	42
	ФДО ^Н	12	T, RH, SO ₂ , Prec	0.03	22	19	92

**Рисунок 3.** БД ISO. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями K_1 по RF_общая (А) и ФДО^С (Б)

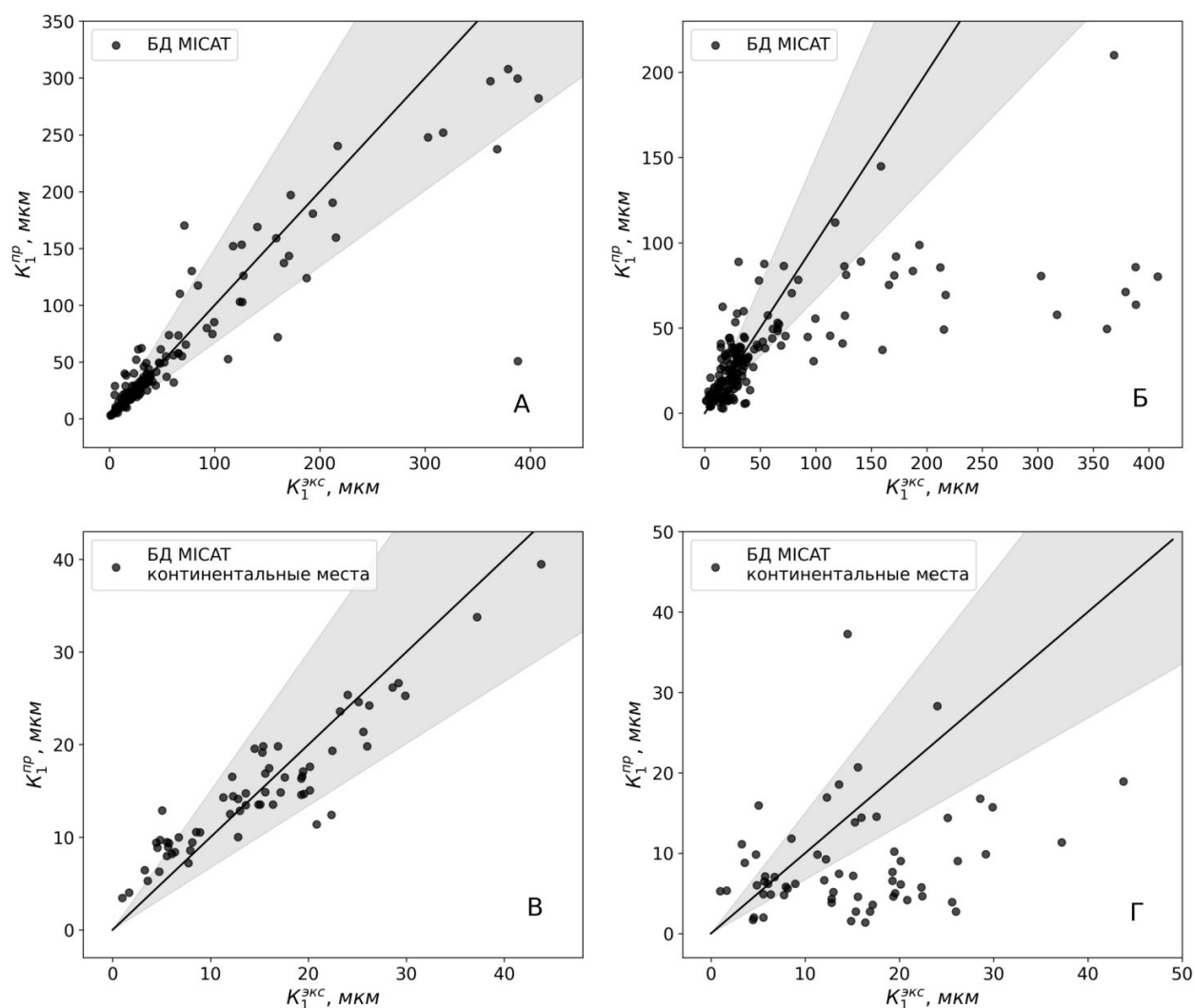


Рисунок 4. БД МІСАТ. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями K_1 по RF_общая (А), ФДО^С (Б), RF_континент (В), ФДО^Н (Г)

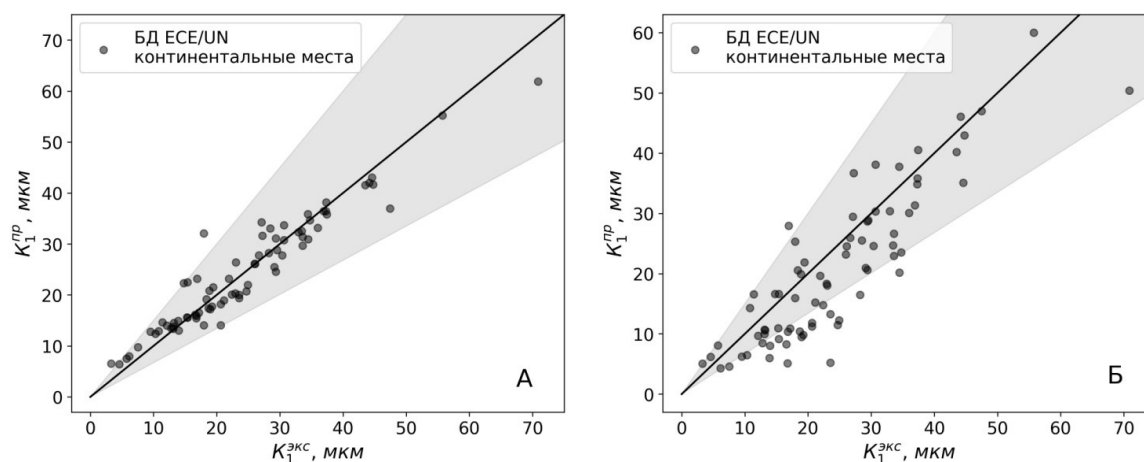


Рисунок 5. БД ЕСЕ/UN. Соответствие между измеренными и предсказанными значениями K_1 по RF_континент (А), ФДО^Н (Б)

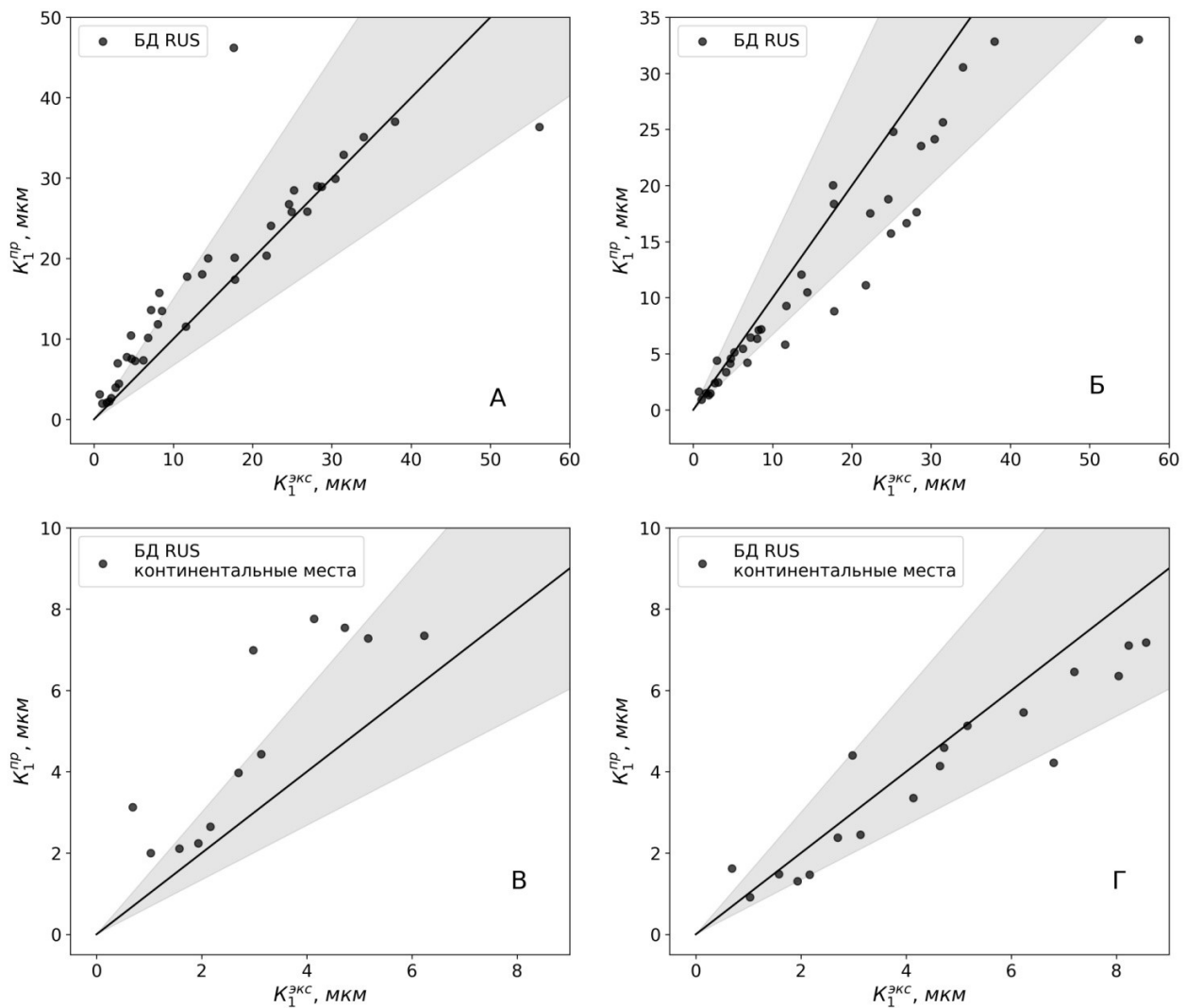


Рисунок 6. БД RUS. Соответствие между измеренными и предсказанными значениями по RF_общая (А), ФДО^С (Б), RF_континент (В), ФДО^Н (Г)

Заключение

1. С помощью алгоритма «случайный лес» получены две модели RF для предсказаний годовых коррозионных потерь (K_1) углеродистой стали в открытой атмосфере в различных регионах мира. Модель RF_общая получена на объединенной базе данных, которая включает данные программ ISO CORRAG, MICAT, ECE/UN и RUS, и предсказывает величины K_1 по значениям T , RH , $[SO_2]$, $[Cl]$. Модель RF_континент получена на объединенной базе данных, которая включает данные, полученные в континентальных местах испытаний программ MICAT, ECE/UN и RUS, и предсказывает величины K_1 по значениям T , RH , $Prec$, $[SO_2]$.
2. Достоверность предсказаний моделей RF оценивалась по совокупности статистических критериев: обобщенному коэффициенту детерминации $R_{нов}^2$, MAPE, симметричной средней относительной ошибке SMAPE и коэффициенту PSV.

Коэффициент PSV был предложен в этой работе и показывает долю предсказаний K_1 , относительная ошибка которых не выходит за интервал ошибок, допустимый в соответствии со стандартом [1].

3. Проведено сравнение точности предсказаний K_1 по моделям RF и двум функциям «доза-ответ» (ФДО): ФДО стандарта [1] для всех типов атмосферы и новой версии ФДО [5] для не морской) атмосферы. Показано, что для объединенных баз данных достоверность обеих моделей RF лучше, чем ФДО.
4. Сопоставление точности прогнозов коррозионных потерь по моделям RF и ФДО, проведенное на базах данных отдельных испытательных программ, подтвердило, что модели RF дают более точный прогноз, за исключением предсказаний K_1 в местах испытаний по российской программе. Это исключение связано с недостаточным количеством наборов данных в местах испытаний с холодным климатом, включенных в объединенные базы данных.

Список литературы

1. ISO 9223:2012(E). *Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Classification, determination and estimation*, International Standards Organization, Geneva, 2012.
2. ISO 9224:2012(E) *Corrosion of metals and alloys —Corrosivity of atmospheres — Guiding values for the corrosivity categories*, 2012.
3. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, Prediction of First-Year Corrosion Losses of Carbon Steel and Zinc in Continental Regions, *Materials*, 2017, **10**, no. 4. 422. doi: [10.3390/ma10040422](https://doi.org/10.3390/ma10040422)
4. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.A. Nikolaeva, V.V. Kovtanyuk, Prediction of first-year corrosion losses of copper and aluminum in continental regions, *AIMS Materials Science*, 2018, **5**, no. 4, 624–649. doi: [10.3934/matersci.2018.4.624](https://doi.org/10.3934/matersci.2018.4.624)
5. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.A. Nikolaeva, T.N. Igonin, Evaluating the Reliability of Predictions of First-Year Corrosion Losses of Structural Metals Calculated Using Dose-Response Functions for Territories with Different Categories of Atmospheric Corrosion Aggressiveness, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020, **56**, no. 7. 1249–1263. doi: [10.1134/S207020512007014X](https://doi.org/10.1134/S207020512007014X)
6. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.A. Nikolaeva, T.N. Igonin, Development of models for the prediction of first-year corrosion losses of standard metals for territories with coastal atmosphere in various climatic regions of the world, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2020, **55**, no. 8. 655–669. doi: [10.1080/1478422X.2020.1772535](https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1772535) <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1772535>
7. D. Knotkova, P. Boschek, K. Kreislova, Results of ISO CORRAG Program: Processing of One Year Data in Respect to Corrosivity Classification, *ASTM Special Technical Publication*, West Conshohocken, PA, 1995, 38.

-
8. M. Morcillo, Atmospheric corrosion in Ibero-America. The MICAT project. In Atmospheric Corrosion, *ASTM Special Technical Publication*, Philadelphia, PA, USA, 1995, 257–275.
 9. J. Tidblad, A.A. Mikhailov, V. Kucera, Acid Deposition Effects on Materials in Subtropical and Tropical Climates. Data Compilation and Temperate Climate Comparison, SCI Report 2000:8E, Swedish Corrosion Institute, Stockholm, Sweden, 2000, 1–34.
 10. Ю.М. Панченко, Л.Н. Шувахина, Ю.Н. Михайловский, Атмосферная коррозия металлов в регионах Дальнего Востока, *Защита металлов*, 1982, **18**, № 4, 575–582.
 11. L. Breiman, Random forests, *Machine Learning*, 2001, **45**, 5–32. doi: [10.1023/A:1010933404324](https://doi.org/10.1023/A:1010933404324)
 12. Y. Zhi, D. Fu, D. Zhang, T. Yang, X. Li, Prediction and Knowledge Mining of Outdoor Atmospheric Corrosion Rates of Low Alloy Steels Based on the Random Forests Approach, *Metals*, 2019, **9**, no. 3, 383. doi: [10.3390/met9030383](https://doi.org/10.3390/met9030383)
 13. L. Yan, Y. Diao, K. Gao, Analysis of environmental factors affecting the atmospheric corrosion rate of low-alloy steel using random forest-based models, *Materials*, 2020, **13**, no. 15, 3266. doi: [10.3390/ma13153266](https://doi.org/10.3390/ma13153266)
 14. Y. Zhi, Z. Jin, L. Lu, T. Yang, D. Zhou, Z. Pei, D. Wu, D. Fu, D. Zhang, X. Li, Improving atmospheric corrosion prediction through key environmental factor identification by random forest-based model, *Corrosion Science*, 2021, **178**, no. 109084. doi: [10.1016/j.corsci.2020.109084](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109084)
 15. A.A. Mikhailov, J. Tidblad, V. Kucera, The classification system of ISO 9223 standard and the dose-response functions assessing the corrosivity of outdoor atmospheres, *Protection of Metals*, 2004, **40**, no. 6, 541–550. doi: [10.1023/B:PROM.0000049517.14101.68](https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000049517.14101.68)
 16. J. Tidblad, V. Kucera, A.A. Mikhailov, D. Knotkova, Outdoor and Indoor Atmospheric Corrosion, *ASTM Special Technical Publication*, West Conshohocken, PA, USA, 2002, 73.
 17. Scikit-learn, Machine Learning in Python, <https://scikit-learn.org/stable/index.html>
 18. Scikit-learn, Sklearn.model_selection.GridSearchCV, https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model_selection.GridSearchCV.html
 19. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, I.V. Bardin, A.V. Shklyayev, Use of Statistical Analysis Methods for Estimating the Reliability of First-Year Carbon Steel and Zinc Corrosion Loss Predictions Calculated Using Dose-Response Functions, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2019, **55**, no. 4, 753–760. doi: [10.1134/S2070205119040142](https://doi.org/10.1134/S2070205119040142)
 20. C. Leygraf, I.O. Wallinder, J. Tidblad, T. Graedel, Atmospheric Corrosion. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2016, 397 p.
 21. Yu. Panchenko, A. Marshakov, T. Igonin, L. Nikolaeva, V. Kovtanyuk, Corrosivity of atmosphere toward structural metals and mapping the continental Russian territory,

Corrosion Engineering, Science and Technology, 2019, **54**, no. 5, 369–378. doi:
[10.1080/1478422X.2019.1594526](https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1594526)

A MODEL FOR PREDICTING CORROSION LOSSES OF CARBON STEEL FOR THE FIRST YEAR OF EXPOSURE BASED ON THE RANDOM FOREST ALGORITHM

M.A. Gavryushina*, Yu.M. Panchenko and A.I. Marshakov

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

**E-mail: maleeva.corlab@yandex.ru*

Abstract

Based on the random forest (RF) algorithm, two models have been obtained for predicting first-year corrosion losses (K_1) of carbon steel in an open atmosphere in various regions of the world. The first RF_general model was obtained using the combined databases of the international ISO CORRAG, MICAT, ECE/UN programs and tests in Russia and is designed to assess K_1 in various types of atmosphere in different regions of the world. The second RF_cont model allows you to predict K_1 in the continental regions of the world. The accuracy of K_1 predictions based on RF models and two dose-response functions was compared: the one presented in ISO 9223 standard and the new version developed by IPCE RAS for continental regions. It is shown that the reliability of both RF models is significantly better than the dose-response functions, with the exception of predictions of corrosion losses of steel in Russia with a cold climate.

Keywords: *low-carbon steel, models, probable corrosion rate, machine learning methods.*

УДК 620.197.3

ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ СМЕСЕВЫМИ ИНГИБИТОРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА¹

Я.Г. Авдеев* и Т.Э. Андреева

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

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Изучена коррозия низкоуглеродистой стали в 2 М HCl в диапазоне температур $t = 25\text{--}95^\circ\text{C}$. Для этой среды рассмотрена возможность создания смесевых ингибиторов коррозии (ИК), содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ) – катамин АБ и кокаמידопропилбетаин (КАПБ). Показано, что для создания эффективных ИК стали в 2 М HCl перспективны композиции катамин АБ + уротропин и КАПБ + уротропин. Оптимальное общее содержание смесевых ИК в агрессивной среде составляет 5 мМ. Молярное соотношение ПАВ и уротропина в смесевом ИК составляет 1:9. Композиция 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина эффективно замедляет коррозию стали 08ПС в 2 М HCl при $t \leq 60^\circ\text{C}$, обеспечивая скорость коррозии стали не выше $3,9 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. При $t = 60^\circ\text{C}$ коррозия стали замедляется в 27 раз. Сильнее тормозит коррозию стали композиция 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина. Существенное снижение скорости коррозии стали в ее присутствии наблюдается при $t \leq 80^\circ\text{C}$, когда она не превышает $6,9 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Коррозионный процесс при $t = 80^\circ\text{C}$ тормозится в 90 раз. Отмечается, что замена однокомпонентных ИК двухкомпонентными смесями позволяет повысить эффективность защиты сталей и снизить расход наиболее дорогих компонентов, используемых для их производства.

Ключевые слова: кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, ингибиторы коррозии, соляная кислота, катамин АБ, кокаמידопропилбетаин, уротропин.

Поступила в редакцию 11.02.2024 г.; После доработки 14.02.2024 г.; Принята к публикации 15.02.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-60-74](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-60-74)

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

Введение

Растворы соляной кислоты широко применяются на современных предприятиях для удаления с поверхности стального оборудования и изделий различных минеральных образований (термическая окалина, ржавчина, солеотложения). Для защиты сталей, контактирующих с растворами HCl, применяют ингибиторы коррозии (ИК) [1].

Ассортимент соединений, рекомендованных для защиты сталей в растворах HCl, обширен [2], но только незначительная их часть может быть использована в качестве промышленных ИК. При производстве промышленных ИК важно, чтобы они изготавливались из доступного и дешевого сырья, выпуск которого осуществляется постоянно. В период нестабильности мировой экономической системы выпуск и экспорт на мировой рынок многих химических соединений может сократиться или прекратиться полностью. В таких условиях необходимо провести поиск соединений потенциально пригодных в качестве сырья для производства ИК. Ранее в качестве такой перспективной группы соединений нами исследованы красители трифенилметанового ряда выпуск которых налажен в большом объеме [3].

Важной группой промышленных продуктов, широко представленных на мировом рынке, являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [4–10]. Структура ПАВ включает гидрофобную и гидрофильную группу. В зависимости от структуры гидрофобной группы их классифицируют:

- *Анионные*. Поверхностно-активная часть молекулы несет отрицательный заряд. Например, $[\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}^-]\text{Na}^+$, имеет длинную гидрофобную цепь, несущую отрицательный заряд [11].

- *Неионогенные*. Поверхностно-активная часть молекулы, по-видимому, не несет заряда. Пример: $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7-\text{H}$ [12].

- *Катионные*. Поверхностно-активная часть молекулы несет положительный заряд. Пример: $[\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$ [13].

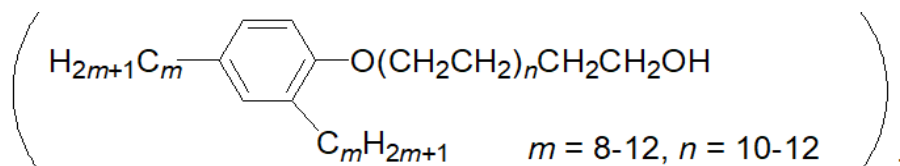
- *Амфотерные (Цвиттер-ионы)*. Поверхностно-активная часть молекулы может нести положительный или отрицательный заряд или и то, и другое, в зависимости от условий. Пример: $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ [14].

Выделяют также *специальные* [15] и *полимерные* [16] ПАВ. В качестве ИК металлов в жидкофазных агрессивных средах широко исследуются ПАВ различной структуры [17–20].

В качестве перспективного сырья для создания ИК стали в растворах HCl нами рассмотрены два продукта – катамин АБ (49–51% водный раствор смеси алкилбензилдиметиламмоний хлоридов $[\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$, где $n = 9-17$) и кокамидопропилбетаин (46–48% водный раствор лаураמידопропилбетаина $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) (таблица 1). Первый ПАВ является катионный, второй – амфотерным. Катамин АБ [21–24] и сходные с ним по структуре соединения [25–28] ранее исследовались в качестве ИК стали в растворах

соляной и серной кислот, а также в водных минерализованных средах. Кокаминопропилбетаин (КАПБ) получают на основании природного сырья – кокосового масла [29, 30], его применяют при создании моющих средств [31, 32]. Приводятся данные исследований по влиянию этого ПАВ на организм человека и окружающую среду [33–35]. КАПБ менее исследован в качестве ИК, чем катамин АБ. Приводятся сведения [36], что он более эффективен при защите углеродистой стали в пластовой воде в сравнении с кокамид диэтаноламином и хлоридом цетилтриметиламмония.

В качестве объектов сравнения исследованы доступные нам соединения, относящиеся к анионным и неионогенным ПАВ (таблица 1). Первая группа представлена лаурилсаркозинат натрия ($[\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COO}^-]\text{Na}^+$, ЛСН), олеилсаркозинат натрия ($[\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COO}^-]\text{Na}^+$, ОСН) и додецилбензолсульфонат натрия ($[\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-]\text{Na}^+$, ДБСН). ДБСН известен как замедлитель коррозии малоуглеродистые стали в кислых сульфатных средах [37]. Вторая группа ПАВ представлена вспомогательным веществом ОП-10:



Добавка ОП-10 вместе с азотсодержащими соединениями входит в состав смесевых ИК сталей в растворах HCl [38]. Кроме этого, в качестве добавки, способной улучшить защитное действие ПАВ при коррозии сталей, исследовано азотсодержащее соединение – уротропин ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). Уротропин известный ИК сталей в растворах кислот, компонент смесевых ИК, сырье для химического синтеза ИК, включая промышленно выпускаемые [38–47].

В настоящем исследовании следует рассмотреть возможность защиты стали в солянокислых растворах не только с применением индивидуальных ПАВ, но и проанализировать перспективы использования смесевых ИК. Такой подход важен, поскольку часто позволяет снизить расход наиболее дорогостоящих компонентов, входящих в смесевой ИК, без существенного снижения защитного эффекта. Иногда для таких ИК защитное действие может быть выше, чем для наиболее эффективного индивидуального компонента.

Методика эксперимента

Исследования проводили на низкоуглеродистой стали 08ПС следующего состава (в % по массе): С – 0,08; Мп – 0,5; Si – 0,11; Р – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,1; Ni – 0,25; Cu – 0,25; As – 0,08). Скорость её коррозии в 2 М HCl определяли по потере массы образцов ленты размером 50×20×0,5 мм (не менее 3 образцов на точку) из расчета 50 мл

раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Скорость коррозии рассчитывают по потере массы образцов металла:

$$k = (m_0 - m_\tau) / (S \cdot \tau),$$

где m_0 – масса образца металла до коррозионного испытания; m_τ – масса образца металла после коррозионного испытания; S – площадь образца металла; τ – время коррозионного испытания.

О влиянии ингибиторов на коррозию стали судили по величинам степени торможения и коэффициента ингибирования. Степень торможения вычисляли по уравнению:

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

где k_0 и $k_{\text{ин}}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. Коэффициент торможения коррозии определяли по формуле:

$$\gamma = k_0 / k_{\text{ин}}.$$

Для количественной оценки влияния компонентов смесевых ИК сопоставляли произведение коэффициентов торможения коррозии индивидуальными компонентами смеси ($\Pi\gamma_i$) с аналогичной величиной, измеренной в присутствии соответствующей смеси ($\gamma_{\text{см}}$). В случае, если коэффициент взаимовлияния m компонентов

$$K_m = \gamma_{\text{см}} / (\Pi\gamma_i)$$

больше 1, то говорят об усилении защитного действия компонентов, если меньше 1 – об ослаблении [2].

Растворы готовили с использованием HCl (х.ч.) и дистиллированной воды. Базовая концентрация ПАВ составляла 5 мМ. Концентрации ПАВ в растворах HCl приведены в пересчете на действующее вещество.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В 2 М HCl (60°C) коррозия стали 08ПС протекает с высокой скоростью, составляющей 105 г/(м²·ч). В этих условиях только для трех исследованных продуктов (катамин АБ, КАПБ и уротропин) происходит снижение скорости коррозии стали в 10 раз (таблица 1). Среди выбранных соединений только катамин АБ обеспечивает скорость коррозии ниже 5 г/(м²·ч). Добавки анионных и неионогенных ПАВ слабо замедляют коррозию стали.

Эквимольные добавки смесей исследуемых веществ с катионными и амфотерными ПАВ (катамин АБ и КАПБ) показали более хорошие результаты, чем

Таблица 1. Влияние ПАВ ($C_{\text{ин}} = 5$ мМ) на скорость коррозии стали 08ПС в 2 М НСl (k) и коэффициенты торможения коррозии (γ). $t = 60^\circ\text{C}$

№	ПАВ	Абревиатура	k , г/(м ² ·ч)	γ^*
1	Кокамидопропилбетаин	КАПБ	8,4	13
2	Катамин АБ	Катамин АБ	3,1	34
3	Лауроилсаркозинат натрия	ЛСН	25	4,2
4	Олеоилсаркозинат натрия	ОСН	17	6,2
5	Додецилбензолсульфонат натрия	ДБСН	59	1,8
6	Вспомогательное вещество ОП-10	ОП-10	23	4,6
7	Уротропин	-	10	11

* скорость коррозии стали 08ПС в 2 М НСl составляет 105 г/(м²·ч).

Таблица 2. Влияние смесей ПАВ ($C_{\text{см}} = 5$ мМ, мольное соотношение компонентов 1:1) на скорость коррозии стали 08Пс в 2 М НСl (k), коэффициенты торможения коррозии (γ) и коэффициенты взаимного влияния компонентов ингибирующей смеси ($K_{\text{м}}$). $t = 60^\circ\text{C}$

№	ПАВ	Кокамидопропил бетаин			Катамин АБ		
		k , г/(м ² ·ч)	γ^*	K_m	k , г/(м ² ·ч)	γ^*	K_m
1	Кокамидопропилбетаин	-	-	-	3,4	31	0,07
2	Катамин АБ	3,4	31	0,07	-	-	-
3	Лауроилсаркозинат натрия	9,4	11	0,20	2,9	36	0,25
4	Олеоилсаркозинат натрия	6,7	16	0,20	2,5	42	0,20
5	Додецилбензолсульфонат натрия	10	11	0,47	3,0	35	0,57
6	Вспомогательное вещество ОП-10	9,0	12	0,20	2,8	38	0,25
7	Уротропин	4,5	23	0,16	2,4	44	0,12

* скорость коррозии стали 08ПС в 2 М НСl составляет 105 г/(м²·ч).

Изучение влияния мольного соотношения компонентов в смесях катамин АБ + уротропин и КАПБ + уротропин на коррозию стали 08 ПС в 2 М НСl (60°C) показало (рисунки 1 и 2), что, при прочих равных условиях, композиции катамин АБ + уротропин превосходят смеси КАПБ + уротропин в эффективности замедления коррозии. Для обеих композиций при суммарном содержании ИК 5 мМ максимум эффективности наблюдается для смесей, содержащих 0,1÷1 мМ катамина АБ или КАПБ. Для такого соотношения компонентов в смеси антагонизм их действия минимален (рисунок 3). Для дальнейшего исследования нами выбраны смеси 0,5 мМ катамин АБ + 4,5 мМ уротропина и 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина.

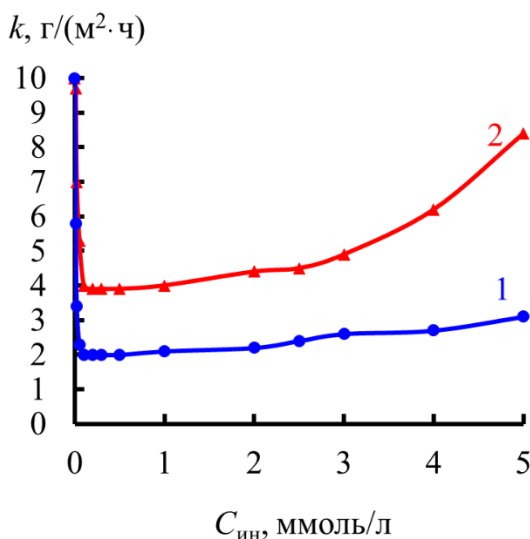


Рисунок 1. Изменение скорости коррозии стали 08ПС в 2 М НСl, содержащей 5 мМ смеси катамин АБ + уротропин (1) или КАПБ + уротропин (2), в зависимости от концентрации катамина АБ или КАПБ. $t = 60^\circ\text{C}$

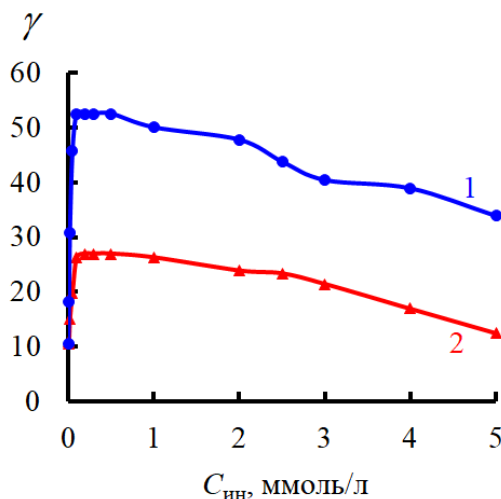


Рисунок 2. Изменение коэффициента торможения коррозии стали 08ПС в 2 М НСl, содержащей 5 мМ смеси катамин АБ + уротропин (1) или КАПБ + уротропин (2), в зависимости от концентрации катамина АБ или КАПБ. $t = 60^\circ\text{C}$

В растворе 2 М HCl зависимость степени защиты стали от логарифма концентрации смесового ИК (катамин АБ + уротропин и КАПБ + уротропин, мольное соотношение компонентов 1:9) имеет S-образный характер (рисунок 4). Судя по характеру этой зависимости, при содержании в растворе 0,25 мМ ингибиторных композиций на металле наблюдается предельное заполнение поверхности металла молекулами ИК.

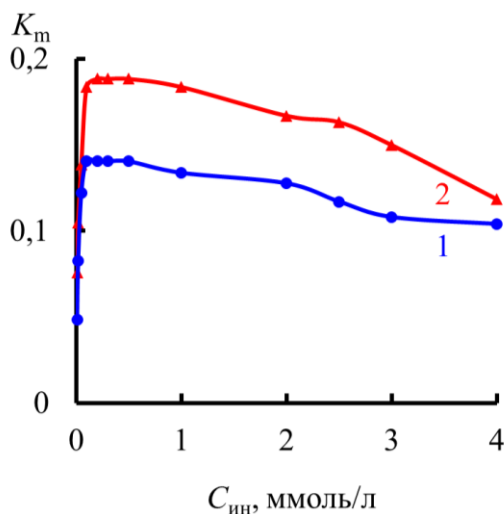


Рисунок 3. Изменение коэффициента взаимовлияния компонентов ингибиторной композиции при коррозии стали 08ПС в 2 М HCl, содержащей 5 мМ смеси катамин АБ + уротропин (1) или КАПБ + уротропин (2), в зависимости от концентрации катамина АБ или КАПБ. $t = 60^\circ\text{C}$

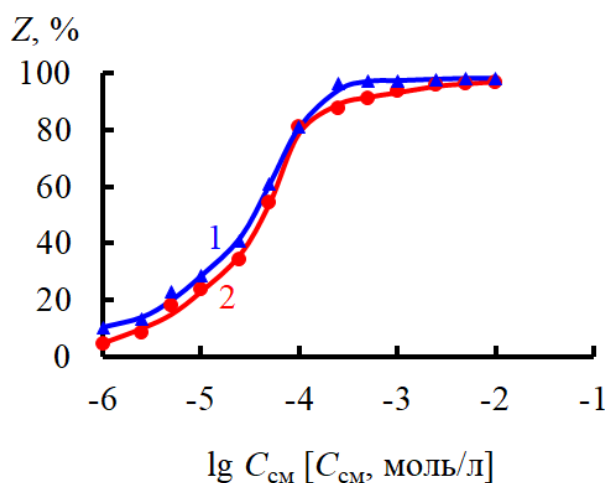


Рисунок 4. Изменение степени торможения коррозии стали 08ПС в 2 М HCl, содержащей смеси катамин АБ + уротропин (1) или КАПБ + уротропин (2) при мольном соотношении компонентов 1:9, в зависимости от концентрации смеси ингибиторов. $t = 60^\circ\text{C}$

В 2 М HCl наличие исследуемых композиционных ИК несколько снижает эффективные энергии активации коррозии стали 08ПС, рассчитанные из зависимости ее скорости коррозии от температуры (рисунок 5). Наблюдаемое снижение смесями ИК эффективной энергии активации коррозии свидетельствуют об увеличении в нем

доли диффузионной составляющей коррозионного процесса. Вероятнее всего, эти смеси ИК формируют на стальной поверхности защитный слой, создающий частичные диффузионные ограничения подводу к поверхности металла протонов и/или отводу продуктов коррозии.

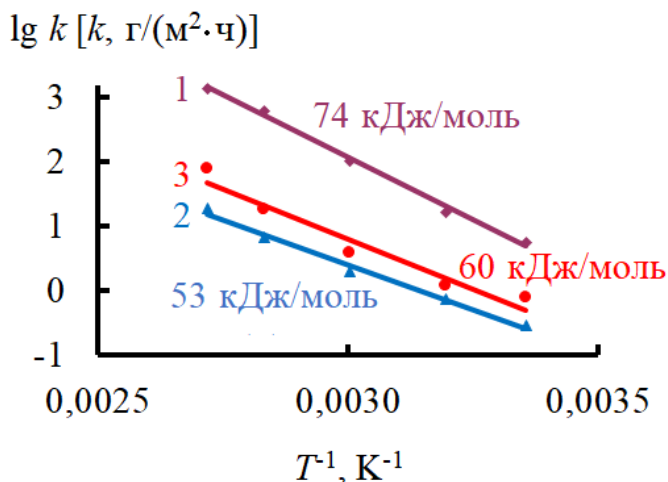


Рисунок 5. Зависимость $\ln k$ от T^{-1} при коррозии стали 08ПС в 2 М НСl (1), содержащем 0,5 мМ катамин АБ + 4,5 мМ уротропин (2) или 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропин (3).

Композиция 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина эффективно замедляет коррозию стали 08ПС в 2 М НСl при $t \leq 60^\circ\text{C}$, обеспечивая максимальное $k = 3,9$ г/(м²·ч) (таблица 3). При $t = 60^\circ\text{C}$ коррозия стали замедляется в 27 раз. В случае более высоких $t = 80$ и 95°C , скорость коррозии стали снижена в 34 и 18 раз, соответственно. Однако при этом наблюдаются высокие значения $k = 18$ и 78 г/(м²·ч). Сильнее тормозит коррозию стали композиция 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина. Существенное снижение скорости коррозии стали в ее присутствии наблюдается при $t \leq 80^\circ\text{C}$, когда максимальное $k = 6,9$ г/(м²·ч). Коррозия стали при $t = 80^\circ\text{C}$ тормозится в 90 раз, а при более высокой $t = 95^\circ\text{C}$ ускоряется ($k = 19$ г/(м²·ч), $\gamma = 74$).

Таблица 3. Влияние 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина и 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина на скорость коррозии стали 08ПС в 2 М НСl (k , г/(м²·ч)) и коэффициенты торможения коррозии (γ).

Добавка	k, γ	Температура, °C				
		25	40	60	80	95
-	k	5,7	17	105	620	1400
КАПБ + уротропин	k	0,77	1,2	3,9	18	78
	γ	7,4	14	27	34	18
Катамин АБ + уротропин	k	0,29	0,74	2	6,9	19
	γ	20	23	53	90	74

Рассмотрим возможность улучшения защиты стали рассматриваемыми композициями при $t = 80$ и 95°C . Установлено, что повышение в изучаемых смесях относительного содержания ПАВ ухудшает защиту стали. Так, в присутствии 2 мМ

КАПБ + 3 мМ уротропина и 2 мМ катамина АБ + 3 мМ уротропина значения $k = 21$ и $10 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что ниже, чем для композиции с соотношением компонентов 1:9. Не позволило получить существенного улучшения защитного эффекта на стали применение композиций, содержащих 10 мМ смесового ИК (таблица 4). Для обоих ИК наиболее оптимальное соотношение компонентов ПАВ/уротропин составляет 1:9. Попытки существенного увеличения содержания смесового ИК в коррозионной среде мало перспективны. В присутствии 5 мМ КАПБ + 25 мМ уротропина и 5 мМ катамина АБ + 25 мМ уротропина величины $k = 11$ и $7,0 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Заметим, что наиболее эффективные при $t = 80^\circ\text{C}$ композиции 1 мМ КАПБ + 9 мМ уротропина и 1 мМ катамина АБ + 9 мМ уротропина при $t = 95^\circ\text{C}$ обеспечивает $k = 50$ и $18 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Такой результат принципиально не отличается от скоростей коррозии, наблюдаемых для композиций 0,5 мМ ПАВ + 4,5 мМ уротропина при той же t . Таким образом, оптимальными составами для защиты стали в растворах HCl являются композиции катамина АБ или КАПБ с уротропином при мольном соотношении компонентов 1:9. Суммарное содержание композиционного ИК в агрессивной среде должно составлять 5 мМ. Увеличение суммарного содержания в коррозивной среде композиционного ИК или доли наиболее дорогих компонентов (катамин АБ и КАПБ) приводит к неоправданному росту расхода ИК без существенного выигрыша в защите металла.

Таблица 4. Влияние смесей ингибиторов (ПАВ + уротропин, $C_{\text{см}} = 10 \text{ мМ}$) на скорость коррозии стали 08Пc в 2 М HCl (k , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и коэффициенты торможения коррозии (γ). $t = 80^\circ\text{C}$

ПАВ	k , γ	Концентрация ПАВ, мМ					
		0	0,5	1	2	4	10
Кокаmidопропилбетаин	k	150	13	12	12	14	44
	γ	4.1	48	52	52	44	14
Катамин АБ	k	150	6.6	6.6	6.9	8.1	21
	γ	4.1	94	94	90	77	30
* скорость коррозии стали 08Пc в 2 М HCl составляет $620 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$							

Для защиты стали 08Пc в растворах HCl с t до 60°C включительно можно использовать композицию 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина. Важно, что в ходе промышленной эксплуатации такого кислотного раствора временный его перегрев до $t = 80^\circ\text{C}$ не приведет к существенной утрате защитного действия смесового ИК. Более интересен композиционный ИК 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина, эффективно замедляющий коррозию стали при t до 80°C включительно. Такая композиция ИК устойчива к временному перегреву раствора HCl до $t = 95^\circ\text{C}$, сохраняя удовлетворительное тормозящее действие.

Полученный в исследовании результат важен в теоретическом и практическом плане. Разработаны двухкомпонентные ИК для защиты низкоуглеродистой стали в растворах HCl. Уникальность таких ИК определяется тем, что максимальный защитный эффект проявляется при очень низком содержании в них того компонента,

который в индивидуальном состоянии является наиболее сильным замедлителем коррозии. При этом, смесевой ИК замедляет разрушение стали существенно сильнее, чем любой из индивидуальных компонентов смеси при эквивалентном содержании в коррозионной среде. Наблюдаемый эффект интересен и требует дальнейшего дополнительного исследования с применением возможностей различных физико-химических и электрохимических методов исследования.

Выводы

1. Эффективность защитного действия исследованных ПАВ на коррозию стали 08ПС в растворах HCl снижается в ряду: катамин АБ > КАПБ > ОСН > ОП-10 > ЛСН > ДБСН. Среди этих ПАВ максимальное снижение коррозии стали обеспечивают соединения, являющиеся катионным и амфотерным ПАВ.
2. Наиболее эффективным способом применения ПАВ для защиты сталей в кислых средах является создание на их основе смесевых ИК. Такой подход позволяет повысить эффективность защиты сталей и снизить расход компонентов ИК.
3. Для защиты низкоуглеродистой стали в растворах HCl с температурой до 60 и 80°C рекомендованы соответственно композиции 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина и 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина.

Список литературы

1. Я.Г. Авдеев, Ю.И. Кузнецов, Органические ингибиторы коррозии металлов в растворах кислот. I. Особенности механизма защитного действия, *Журнал физической химии*, 2023, **97**, no. 3, 305–321. doi: [10.31857/S0044453723030056](https://doi.org/10.31857/S0044453723030056)
2. Я.Г. Авдеев, Ю.И. Кузнецов, Органические ингибиторы коррозии металлов в растворах кислот. II. Пути повышения защитного действия. Основные группы соединений, *Журнал физической химии*, 2023, **97**, no. 4, 459–468. doi: [10.31857/S0044453723040052](https://doi.org/10.31857/S0044453723040052)
3. Я.Г. Авдеев, Е.Н. Юрасова и Т.А. Ваграмян, Защита низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот кислотными красителями, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, **10**, 29–37. doi: [10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37)
4. А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой, А.Д. Майофис, С.Л. Майофис, Р.М. Маташкина, Л.Я. Сквирский, Б.Е. Чистяков и Л.А. Шиц, *Поверхностно-активные вещества. Справочник*, Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого, Л.: Химия, 1979, 376 с.
5. M.Y. Pletnev, 1. Chemistry of surfactants, In *Studies in Interface Science*, Eds. V.B. Fainerman, D. Möbius and R. Miller, Elsevier, 2001, **13**, 1–97. doi: [10.1016/S1383-7303\(01\)80062-4](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(01)80062-4)
6. R. Zana, Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, **97**, no. 1–3, 205–253. doi: [10.1016/S0001-8686\(01\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00069-0)

-
7. B. Brycki and A. Szulc, Gemini surfactants as corrosion inhibitors. A review, *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **344**, 117686. doi: [10.1016/j.molliq.2021.117686](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117686)
 8. M.R. Porter, Surfactants commercially available, *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 49–53. doi: [10.1007/978-1-4757-1293-3_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1293-3_5)
 9. *Chemistry and Technology of Surfactants*, Ed. R.J. Farn, Blackwell Publishing Ltd, 2006, 315 p. doi: [10.1002/9780470988596](https://doi.org/10.1002/9780470988596)
 10. B.E. Rapp, Chapter 20 - Surface Tension, *In Micro and Nano Technologies, Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics*, Ed. B.E. Rapp, Elsevier, 2017, 421–444. doi: [10.1016/B978-1-4557-3141-1.50020-4](https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3141-1.50020-4)
 11. M.R. Porter, Anionics, *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 54–115. doi: [10.1007/978-1-4757-1293-3_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1293-3_6)
 12. M.R. Porter, Non-ionics, *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 116–178. doi: [10.1007/978-1-4757-1293-3_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1293-3_7)
 13. M.R. Porter, Surfactants commercially available. *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 179–188. doi: [10.1007/978-1-4757-1293-3_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1293-3_8)
 14. M.R. Porter, Amphotericics, *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 189–202. doi: [10.1007/978-1-4757-1293-3_9](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1293-3_9)
 15. M.R. Porter, Speciality surfactants. *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 203–208. doi: [10.1007/978-1-4757-1293-3_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1293-3_10)
 16. M.R. Porter, Polymeric surfactants. *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 209–211. doi: [10.1007/978-1-4757-1293-3_11](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1293-3_11)
 17. M.A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi, S.A. AL-Thabaiti and Z. Khan, Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review, *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, **6**, no. 6, 1927–1948. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)18157-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18157-0)
 18. A. de Oliveira Wanderley Neto, T.N. de Castro Dantas, A.A. Dantas Neto and A. Gurgel, Chapter 19 - Recent Advances on the Use of Surfactant Systems as Inhibitors of Corrosion on Metallic Surfaces, *In The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*, Ed. M. Fanun, Elsevier, 2014, 479–508. doi: [10.1016/B978-0-444-63283-8.00019-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00019-3)
 19. R. Aslam, M. Mobin, J. Aslam, A. Aslam, S. Zehra and S. Masroor, Application of surfactants as anticorrosive materials: A comprehensive review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, **295**, 102481. doi: [10.1016/j.cis.2021.102481](https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102481)
 20. Y. Zhu, M.L. Free, R. Woollam and W. Durnie, A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling, *Progress in Materials Science*, 2017, **90**, 159–223. doi: [10.1016/j.pmatsci.2017.07.006](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.006)
 21. Я.Г. Авдеев, П.А. Белинский, Ю.И. Кузнецов, О.О. Зель, Новый ингибитор коррозии стали в серной кислоте, *Защита металлов*, 2007, **43**, no. 6, 648–651.
 22. Ya.G. Avdeev, K.L. Anfilov and Yu.I. Kuznetsov, Effect of nitrogen-containing inhibitors on the corrosion inhibition of low-carbon steel in solutions of mineral acids

- with various anionic compositions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1566–1586. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-12)
23. Я.Г. Авдеев, А.В. Панова и Т.Э. Андреева, Роль конвективного фактора в коррозии низкоуглеродистой стали в растворе серной кислоты, содержащем сульфат железа(III), *Журнал физической химии*, 2023, **97**, no. 5, 730–446. doi: [10.31857/S0044453723050059](https://doi.org/10.31857/S0044453723050059)
24. Ya.G. Avdeev, T.A. Nenasheva, A.Yu. Luchkin, A.I. Marshakov and Yu.I. Kuznetsov, Effect of Quaternary Ammonium Salts and 1,2,4-Triazole Derivatives on Hydrogen Absorption by Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Materials*, 2022, **15**, no. 19, 6989. doi: [10.3390/ma15196989](https://doi.org/10.3390/ma15196989)
25. T. Vasudevan, S. Muralidharan, S. Alwarappan and S.V.K. Iyer, The influence of N-hexadecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on the corrosion of mild steel in acids, *Corros. Sci.*, 1995, **37**, no. 8, 1235–1244. doi: [10.1016/0010-938X\(95\)00028-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00028-1)
26. L. Wang, H. Wang, A. Seyeux, S. Zanna, A. Pailleret, S. Nesic and P. Marcus, Adsorption mechanism of quaternary ammonium corrosion inhibitor on carbon steel surface using ToF-SIMS and XPS, *Corros. Sci.*, 2023, **213**, 110952. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110952](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110952)
27. P. Alaei, B.P. Binks, P.D. I. Fletcher and I.E. Salama, Surfactant Properties of Alkylbenzyl dimethylammonium Chloride Oilfield Corrosion Inhibitors, *In Corrosion 2013*, Orlando, Florida, March 2013, Paper Number: NACE-2013-2158.
28. Y. Zhu and M.L. Free, Investigation of the Corrosion Inhibition Efficiency on X65 Steel of Surfactant Mixtures of Alkyl Benzyl Dimethyl Ammonium Chlorides, *Meet. Abstr.*, 2014, MA2014-01, 472. doi: [10.1149/MA2014-01/7/472](https://doi.org/10.1149/MA2014-01/7/472)
29. A. Gholami, M. Golestaneh and Z. Andalib, A new method for determination of cocamidopropyl betaine synthesized from coconut oil through spectral shift of Eriochrome Black T, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, **192**, 122–127. doi: [10.1016/j.saa.2017.11.007](https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.007)
30. H. Wu, J. Huang and J. Luo, Synthesis and characterization of cocamidopropyl betaine, 9, 2014, **44**, no. 1, 23–26. doi: [10.13218/j.cnki.csdc.2014.01.006](https://doi.org/10.13218/j.cnki.csdc.2014.01.006)
31. S.K. Clendennen and N.W. Boaz, Chapter 14 - Betaine Amphoteric Surfactants – Synthesis, Properties, and Applications, *In Biobased Surfactants (Second Edition)*, Eds. D.G. Hayes, D.K.Y. Solaiman, R.D. Ashby, AOCS Press, 2019, 447–469. doi: [10.1016/B978-0-12-812705-6.00014-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812705-6.00014-9)
32. P. Thau, Surfactants for Skin Cleansers, *In Surfactants in cosmetics (Second Edition)*, Eds. M.M. Rieger and L.D. Rhein, Marcel Dekker, New York, 1997, 285–306.
33. L. Rhein, C.3 - Surfactant Action on Skin and Hair: Cleansing and Skin Reactivity Mechanisms, *In Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, Eds. I. Johansson, P. Somasundaran, Elsevier Science B.V., 2007, 305–369. doi: [10.1016/B978-044451664-0/50009-7](https://doi.org/10.1016/B978-044451664-0/50009-7)

-
34. S. Vonlanthen, M.T. Brown and A. Turner, Toxicity of the amphoteric surfactant, cocamidopropyl betaine, to the marine macroalga, *Ulva lactuca*, *Ecotoxicology*, 2011, **20**, 202–207. doi: [10.1007/s10646-010-0571-3](https://doi.org/10.1007/s10646-010-0571-3)
35. C.L. Burnett, W.F. Bergfeld, D.V. Belsito, R.A. Hill, C.D. Klaassen, D. Liebler, M.J.G. Jr, R.C. Shank, T.J. Slaga, P.W. Snyder and F.A. Andersen, Final report of the Cosmetic Ingredient Review Expert Panel on the safety assessment of cocamidopropyl betaine (CAPB), *Int. J. Toxicol.*, 2012, **31**, no. 4 (Suppl.), 77S–111S. doi: [10.1177/1091581812447202](https://doi.org/10.1177/1091581812447202)
36. S.T. Keera and M.A. Deyab, Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **266**, no. 1–3, 129–140. doi: [10.1016/j.colsurfa.2005.05.069](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.05.069)
37. H. Luo, Y.C. Guan and K.N. Han, Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solutions, *Corrosion*, 1998, **54**, no. 8, 619–627. doi: [10.5006/1.3287638](https://doi.org/10.5006/1.3287638)
38. Ф.Б. Гликина, Е.С. Булавина и Н.И. Подобаев, Защита от коррозии стали марок Ст. 1 и ЭИ 531 в разбавленных растворах соляной кислоты в присутствии хлорида железа, *Ингибиторы коррозии металлов*, Под ред. С.А. Балежина, Ф.Б. Гликиной, Н.И. Подобаева, Н.Г. Ключникова и Э.Г. Зак, Москва, МГПИ им. В.И. Ленина, 1969, 190–195.
39. А.И. Алцыбеева, С.З. Левин, *Ингибиторы коррозии металлов (Справочник)*, Ленинград, Химия, 1968, 264 с.
40. С.М. Решетников, *Ингибиторы кислотной коррозии металлов*, Ленинград, Химия, 1986, 144 с.
41. Е.С. Иванов, *Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник*, Москва, Металлургия, 1986, 175 с.
42. E. Bayol, K. Kayakırlmaz and M. Erbil, The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **104**, no. 1, 74–82. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.02.073](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073)
43. S. Aribio, S.J. Olusegun, G.L.S. Rodrigues, A.S. Ogunbadejo, B. Igbaroola, A.T. Alo, W.R. Rocha, N.D.S. Mohallem and P.A. Olubambi, Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of hexamethylenetetramine [HMT] for mild steel in acidic solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, **112**, 222–231. doi: [10.1016/j.jtice.2020.06.011](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.06.011)
44. D. Liu, X. Qiu, M. Shao, J. Gao, J. Xu, Q. Liu, H. Zhou and Z. Wang, Synthesis and evaluation of hexamethylenetetramine quaternary ammonium salt as corrosion inhibitor, *Materials and Corrosion*, 2019, **70**, no. 10, 1907–1916. doi: [10.1002/maco.201810700](https://doi.org/10.1002/maco.201810700)
45. M. Shao, D. Liu, T. Zhu and B. Liao, Preparation of Urotropine Quaternary Ammonium Salt and Its Complex as Corrosion Inhibitor, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2020, **40**, no. 3, 244–250. doi: [10.11902/1005.4537.2019.037](https://doi.org/10.11902/1005.4537.2019.037)

-
46. Я.Г. Авдеев, Д.С. Кузнецов и С.В. Олейник, Ингибиторная защита сталей в растворах соляной кислоты в условиях высокотемпературной коррозии (до 160°C), *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **1**, 39–47.
47. Я.Г. Авдеев, О.А. Киреева, Д.С. Кузнецов и Ю.И. Кузнецов, Усиление уротропином ингибирования коррозии стали 08ПС композицией ИФХАН-92 с KNCS в смесях HCl и H₃PO₄, содержащих Fe(III), *Коррозия: материалы, защита*, 2018, **7**, 22–28. doi: [10.31044/1813-7016-2018-0-7-22-28](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-7-22-28)

PROTECTION OF LOW-CARBON STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION WITH MIXTURES OF INHIBITORS CONTAINING SURFACTANTS

Ya.G. Avdeev* and T.E. Andreeva

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

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

The corrosion of low-carbon steel in 2 M HCl was studied in the temperature range $t = 25-95^{\circ}\text{C}$. For this environment, the possibility of creating mixed corrosion inhibitors (CIs) containing surfactants – catamin AB and cocamidopropylbetaine (CAPB) – has been considered. It has been shown that the compositions catamin AB + urotropine and CAPB + urotropine are promising for the creation of effective CIs steel in 2 M HCl. The optimal total content of mixtures of CIs in an aggressive environment is 5 mM. The molar ratio of surfactant and urotropine in mixtures of CIs is 1:9. The composition of 0,5 mM CAPB + 4,5 mM urotropine effectively slows down the corrosion of 08PS steel in 2 M HCl at $t \leq 60^{\circ}\text{C}$, ensuring a steel corrosion rate of no higher than $3.9 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. At $t = 60^{\circ}\text{C}$, steel corrosion slows down by 27 times. The composition of 0,5 mM catamin AB + 4,5 mM urotropine inhibits steel corrosion more strongly. A significant decrease in the corrosion rate of steel in its presence is observed at $t \leq 80^{\circ}\text{C}$, when it does not exceed $6.9 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. The corrosion process at $t = 80^{\circ}\text{C}$ is slowed down 90 times. It is noted that replacing single-component CIs with two-component mixtures makes it possible to increase the efficiency of steel protection and reduce the consumption of the most expensive components used for their production.

Keywords: acid corrosion, low-carbon steel, corrosion inhibitors, hydrochloric acid, catamin AB, cocamidopropylbetaine, urotropine.

УДК 620.193.3

Коррозионное обследование водооборотной системы охлаждения термопластавтоматов

Н.Г. Ануфриев и Ю.А. Кузенков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва,
Ленинский пр., д.31/4,
E-mail: anufrievng@mail.ru*

Аннотация

Системы охлаждения (СО) используются на предприятиях различных отраслей промышленности. Зачастую, они представляют собой конструкцию из разных металлов, которые подвергаются контактной коррозии, и по этой причине алюминиевые сплавы, применяемые в СО, могут потерять свою коррозионную стойкость. В связи с этим, важно проводить своевременное обследование СО. В данной работе была изучена система водооборотного охлаждения термопластавтоматов швейцарской компании Netstal Maschinen AG PetLine. Проводилось определение причин, характера и скорости коррозии СО путём визуального обследования, ознакомления с историей эксплуатации СО, рекомендациями сервисных организаций, проведенными противокоррозионными мероприятиями и выявленными повреждениями. Определялась эффективность использовавшегося ингибитора по отношению к алюминию, меди и стали, из которых состоит конструкция СО, с использованием методов поляризационного сопротивления и микроскопии. Показано, что основной причиной повышенных скоростей коррозии деталей СО является высокое содержание кислорода и ионов меди в используемой воде. При этом кратковременное повышение температуры в системе может приводить к значительному ускорению скоростей коррозии алюминия и меди, тогда как используемый ингибитор коррозии, в первую очередь, предназначен для снижения скорости коррозии стальных деталей СО.

Ключевые слова: *коррозия, системы водяного охлаждения, алюминий, ингибиторы коррозии, метод линейного поляризационного сопротивления*

Поступила в редакцию 5.02.2024 г.; После доработки 07.02.2024 г.; Принята к публикации 7.02.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-75-86](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-75-86)

Введение

Системы охлаждения (СО) широко применяются на предприятиях чёрной и цветной металлургии, химической, целлюлозно-бумажной промышленности, нефтепереработки и нефтехимии, тепловых и атомных электростанциях, компрессорных станциях [1], воздушном, морском и наземном транспорте,

компьютерных системах, в коммунальном хозяйстве и в быту. В качестве конструкционного материала СО часто используются алюминиевые сплавы, которые обладают рядом ценных свойств – высокими значениями удельной прочности и пластичности, тепло- и электропроводности, отражательной способностью, способностью подвергаться химической и электрохимической обработкам.

Относительно высокая коррозионная стойкость алюминия характерна только для чистого алюминия и его сплавов с небольшим содержанием легирующих элементов [2, 3]. Подавляющая же часть сплавов алюминия подвержена, преимущественно, питтинговой коррозии как в атмосферных условиях, так и в водных средах [3]. Наибольшее влияние на коррозию алюминия в воде оказывают такие факторы, как жёсткость воды (присутствие в воде комплексов солей карбонатов, сульфатов и хлоридов), pH, насыщение кислородом, скорость движения воды и температура [4–6]. Наиболее заметный эффект оказывает наличие в воде солей тяжелых металлов и особенно меди [2]. Содержания 0,10 мг/л меди в дистиллированной воде вполне достаточно, чтобы вызвать появление питтинга на алюминии. При совместном присутствии карбонатов и хлоридов коррозионные потери увеличиваются уже при содержании ионов меди 0,06 мг/л [3]. В связи с этим, проблема защиты от коррозии СО из алюминиевых сплавов и других конструкционных материалов весьма актуальна.

При длительном использовании СО на поверхности металлов образуются продукты коррозии и соли жесткости, что резко ухудшают теплообмен [7, 8]. Образование этих осадков инициирует возникновение локальных форм коррозии и ускоряет их дальнейшее развитие. Для обеспечения долгосрочной работоспособности СО необходимо проведение их коррозионного обследования, выявление причин возникновения разрушений и принятие решения о необходимости удаления отложений в системах путем химико-технологической или иной обработки металлических поверхностей оборудования СО, контактирующих с теплоносителями, эффективности ингибиторов коррозии, замене теплоносителя и других мероприятий.

Многообразие факторов, влияющих на развитие коррозии, не позволяет рассчитывать на существование какого-то единственного универсального метода, применяя который можно дать прогноз целостности трубопровода или оборудования и оценить эффективность проводимых мероприятий. Однако неразрушающие методы исследований, несомненно, всегда будут в приоритете для уже действующих СО на предприятиях. Среди них можно выделить методы измерения скорости коррозии и её изменений во времени с использованием датчиков, размещенных в среде, движущейся по трубопроводу: электрического сопротивления (ER-датчики), датчики линейного поляризационного сопротивления (LPR датчики) [9–11].

Целью данной работы были определение причин, характера и скорости коррозии основных конструкционных материалов системы охлаждения литейных машин швейцарской компании Netstal Maschinen AG PetLine, оценка

эффективности ингибиторной защиты в производственных условиях.

Методика эксперимента

Визуальный осмотр СО инжекционно-литьевых машин швейцарской компании Netstal Maschinen AG PetLine проводили при температуре воздуха $+20^{\circ}\text{C}$ в цеховых условиях, комбинированном (дневном и искусственном) освещении. В ходе осмотра осуществляли фотосъёмку с использованием фотоаппарата марки Olympus C-765Ultra Zoom. Анализировались история эксплуатации, рекомендации сервисных организаций, проведенные противокоррозионные мероприятия и выявленные повреждения.

Для высокочувствительного анализа водной среды, используемой в СО, применялся метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Пределы обнаружения элементов от 10^{-9} до 10^{-12} г/мл. Электропроводность водных сред определялась с помощью портативного кондуктометра «Эксперт-002».

Состав поверхности алюминиевых втулок СО изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (CAMEBAX SX50, France), энергия электронного пучка – 15 кВ, размер анализируемого пятна на образце – $50 \times 50 \text{ мкм}^2$, глубина анализа поверхности 1 мкм. Также с помощью этого прибора проводили электронномикроскопическое исследование (кратность увеличения $\times 800$) поверхностей.

Определение величин показателя равномерной коррозии алюминия марки 6070, система Al–Mg–Si (основной материал СО), стали Ст20 (охлаждаемые пресс-формы, крепёж) и меди М0 (теплообменники) проводилось методом линейного поляризационного сопротивления (ЛПС) [12]. Подготовка датчиков ЛПС приведена в [9]. Датчики ДТФ-3 подключались к автоматическому универсальному коррозиметру «Эксперт-004» для измерений величин показателя равномерной коррозии с периодичностью 10–15 мин и полностью погружались в цеховых условиях в ёмкость из нержавеющей стали с оборотной водой объемом 20 м^3 (ОЖ №1, температура $\pm 10^{\circ}\text{C}$), содержащей ингибитор, рекомендованный ранее предприятию. В эту же емкость погружались образцы для визуальной и микроскопической оценки характера коррозии, имеющие размеры $25 \times 50 \times 1 \text{ мм}$ (по 3 шт. из каждого материала). Удаление продуктов коррозии материалов по окончании испытаний проводили в соответствии с [13].

Результаты и их обсуждение

Результаты обследования системы охлаждения литейных машин

Установка оборотного водяного охлаждения эксплуатировалась к моменту осмотра на данном предприятии около 10 лет. Она содержала теплоизолированную ёмкость из нержавеющей стали с неплотной крышкой, имеющей объем около 20 м^3 , температура воды в ней составляла 10°C , расход воды – около $70 \text{ м}^3/\text{ч}$. Установка служит для охлаждения 4-х литейных машин.

Оборудование деаэрации не установлено, система является открытой. Наибольшей коррозии в процессе эксплуатации подвергаются алюминиевые втулки, которые периодически заменялись ввиду сквозной коррозии. После 8 лет эксплуатации, была произведена промывка системы охлаждения щелочным составом “GROTANOL”, промывка водой и замена воды в СО с добавлением ингибитора на основе молибдата и нитрита/нитрата натрия в концентрации 9 г/л. Через 2 года после этого был произведен осмотр СО и анализ ингибитора в СО. Было обнаружено, что большая часть поверхности алюминиевых втулок (Рисунок 1) покрыта толстым слоем белых продуктов коррозии (местами – с зеленоватым оттенком).



Рисунок 1. Внешний вид алюминиевых втулок литейных машин после 2-х лет эксплуатации.

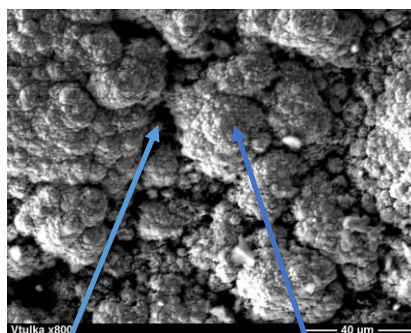
На рисунке 2а представлены микрофотографии поверхности алюминиевых втулок. На отдельных участках их поверхности обнаружены красноватые пятна размерами около 5–15 мм. Вероятно, они представляют собой осадок меди в виде тонкого покрытия, сформировавшегося путем её осаждения (цементации) из водного теплоносителя на участках алюминиевого сплава, корродирующих с наибольшей скоростью. В белом осадке продуктов коррозии, который представляет собой, вероятно, гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), видны мелкие темно-бурые пятна включений. После механического удаления слоя продуктов коррозии на данном участке обнаружено множество мелких питтингов (Рисунок 2б), на дне которых также виден красноватый и чёрный налёт, вероятно, соединений меди и железа вследствие протекания интенсивной коррозии алюминия в контакте с медью.



Рисунок 2. Микрофотографии поверхности алюминиевой втулки литьевых машин до (а) и после (б) удаления продуктов коррозии (х 20).

Анализ состава продуктов коррозии втулок СО.

Анализ красноватых пятен на поверхности алюминиевых втулок методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) показал, что они состоят практически из чистой металлической меди (на глубину до 1 мкм), образовавшейся путем контактного осаждения её ионов из водного теплоносителя. Осадок меди образуется в виде дендритов, что характерно для процесса цементации (Рисунок 3). В продуктах коррозии в порах медной пленки также содержатся соединения алюминия, кальция, магния, очевидно, в виде гидроксидов, сульфатов, карбонатов и фосфатов. Медь в водном теплоносителе накапливается в результате коррозии медных трубок теплообменников, а также растворения соединений меди, содержащихся в виде малорастворимых осадков на всей поверхности оборудования системы охлаждения. Анализ методом РСМ показал, что толстый слой белых продуктов коррозии, покрывающий большую часть поверхности втулок, состоит практически из чистого гидроксида алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также примесей (менее 0,1%) меди, магния, силикатов, фосфатов и сульфатов (анионы соосаждаются с продуктами коррозии из охлаждающей воды).



Участок анализа поры

Участок анализа медного пятна

Рисунок 3. Электронные микрофотографии медных отложений на поверхности алюминиевых втулок (x800)

Физико-химический анализ водных сред СО литевых машин

По результатам анализа, общая жесткость оборотной воды ОЖ №1 – 1,3 мг-экв, подпиточной воды ОЖ №2 – 0,36 мг-экв, рН – 7,6 и 6,9 соответственно, что удовлетворяет требованиям производителя оборудования ($1,43 \div 3,03$ мг-экв), оба типа воды относятся к мягкой. Удельная электропроводность (УЭП) подпиточной воды ОЖ №2 составляла 572 мкСм/см. Это значение более чем в 100 раз выше, чем у дистиллированной воды, вследствие большего солесодержания. УЭП оборотной воды ОЖ №1, в свою очередь, была примерно в 2 раза больше, чем УЭП ОЖ №2, вследствие добавления ингибитора, содержащего большие концентрации молибдата и нитрита/нитрата натрия. Повышение концентрации растворимых солей в оборотной воде приводит к увеличению электропроводности воды и активизации коррозионных процессов, причём в мягкой воде, содержащей растворенный кислород, коррозия стали и алюминия значительно выше, чем в жёсткой воде аналогичной минерализации, что вызвано меньшей буферной ёмкостью мягких вод. Показатель УЭП оборотной воды производителем литевых машин не установлен, однако, при периодической корректировке оборотной воды ингибитором в ней будут накапливаться соединения натрия, карбонаты из воздуха, нитраты, что будет повышать электропроводность и коррозионную агрессивность воды и снижать эффективность ингибитора.

Содержание растворенного кислорода в оборотной воде установлено производителем $< 0,1$ мг/л, однако, в ОЖ №1 она составляет 7,7 мг/л, в ОЖ №2 – 5,5 мг/л, что практически соответствует нахождению в условиях постоянного контакта с воздухом. Содержание серы в ОЖ №1 и 2 в пересчете на сульфаты было менее 92 мг/л, что не превышает требования производителя – до 100 мг/л. Содержание хлоридов было сравнительно мало, и составляло 7,1 для ОЖ №1 и 2,7 мг/л для ОЖ №2.

Содержание меди в подпиточной воде ОЖ №2 было мало и составляло 0,0071 мг/л, что вполне удовлетворяет требованиям. В ОЖ №1 в результате коррозии медных теплообменников концентрация меди значительно выше и составляет 0,67 мг/л. Это в несколько раз превышает минимальные значения, при которых наблюдается питтинговая коррозия алюминиевых сплавов [3].

Определение характера и скорости коррозии конструкционных материалов СО литевых машин

Зависимости показателя равномерной коррозии (K_n) алюминия, стали и меди от времени выдержки в подпиточной воде ОЖ №2 (без ингибитора) при 20°C, полученные методом ЛПС, представлены на рисунке 4. Наиболее высока скорость коррозии стали Ст20, которая увеличивается от 15 мкм/год в начале испытаний до 250–450 мкм/год через 80–100 ч. При этом в воде накапливаются продукты коррозии железа, раствор приобретает желто-бурый цвет. С заметной скоростью протекает также коррозия меди (10–25 мкм/год). Алюминий в начале испытаний практически не корродирует, однако после 60 ч выдержки наблюдается значительное возрастание скорости его коррозии (до 60 мкм/год) в результате

накопления продуктов коррозии меди и железа в растворе и на поверхности алюминиевых образцов. Средние $K_{\text{п}}$ за 100 ч испытаний составили (в мкм/год): Ст20 – 102,2; меди – 7,2; алюминия – 9,2.

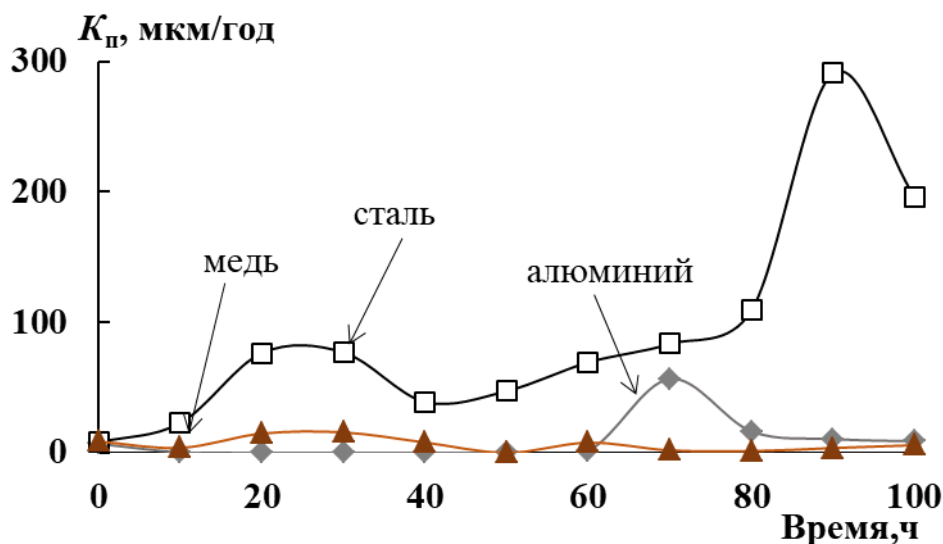


Рисунок 4. Зависимости $K_{\text{п}}$ алюминия, стали и меди от времени выдержки в подпиточной воде ОЖ №2 (без ингибитора) при 20°C

Зависимости скорости коррозии ($K_{\text{п}}$) материалов СО в ёмкости с оборотной водой ОЖ №1 (в присутствии ингибитора) при 10°C, полученные в цеховых условиях методом ЛПС, приведены на рисунке 5. В первые минуты $K_{\text{п}}$ алюминия и меди составляют более 100 мкм/год, поскольку коррозионные процессы протекают на свежеполированных поверхностях с тонкими оксидными пленками в условиях высокой скорости потока воды и интенсивной аэрации. По истечении 80 мин скорости коррозии существенно снижаются и стабилизируются. Сталь Ст20 находится в пассивном состоянии благодаря защите ингибитором, содержащем нитрит и молибдат. Её скорость коррозии составляет 2–3 мкм/год. Средние $K_{\text{п}}$ при кратковременных испытаниях методом ЛПС за 130 мин составили (мкм/год): алюминия – 34,3; Ст20 – 3,2; меди – 27,4.

В таблице 1 показан внешний вид и микрофотографии образцов-свидетелей после испытаний в течение 360 ч при 10°C в ёмкости с оборотной водой ОЖ №1 в цеховых условиях. На поверхности алюминия наблюдаются многочисленные мелкие питтинги (0,1–0,3 мм), видны белые хлопья продуктов коррозии алюминия, а также отдельные включения соединений светло-синего цвета и металлической меди красноватого оттенка. На стальных образцах – питтинги и пятна продуктов коррозии железа красно-бурого цвета. Медные образцы в результате коррозии потеряли блеск, также наблюдаются мелкие питтинги, коррозия пятнами.

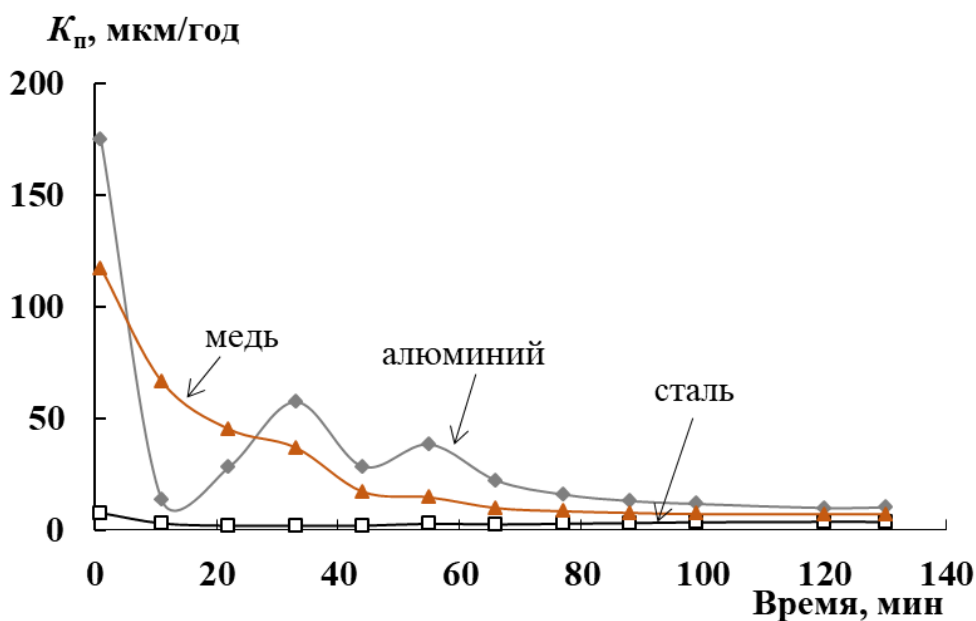
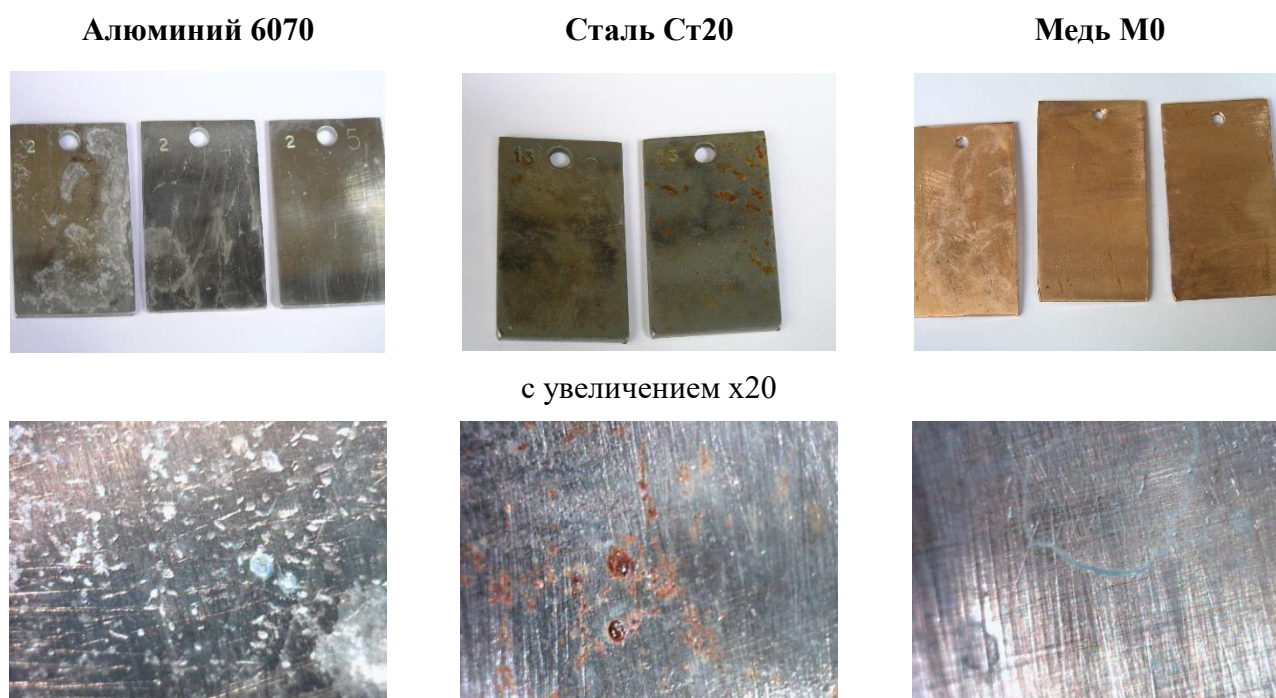


Рисунок 5. Зависимости K_p алюминия, стали и меди от времени выдержки в ОЖ №1 при 10°C в цеховых условиях.

Таблица 1. Внешний вид образцов-свидетелей после 360 ч цеховых испытаний в ОЖ №1.



Очевидно, результаты испытаний в ОЖ №1 в ёмкости с оборотной водой в цехе не полностью отражают коррозионное поведение конструкционных материалов в СО, поскольку в алюминиевых форсунках, трубопроводах и стальных пресс-формах могут наблюдаться повышенные скорости потока ОЖ и температуры до 60°C. Для выяснения влияния температуры на K_p материалов СО в ОЖ №1 были проведены измерения скорости коррозии методом ЛПС в

лабораторных условиях при $40\div 60^{\circ}\text{C}$. Применялась непрерывная аэрация при расходе воздуха в каждой емкости 200 мл/л.

Как видно из рисунка 6, при повышении температуры ОЖ №1 до 40°C , в начале измерений $K_{\text{п}}$ алюминия достигает 100 мкм/год, далее после минимума (5–7 мкм/год) скорость коррозии плавно повышается до 40–50 мкм/год, что более чем в 2 раза выше, чем во время испытаний в ОЖ №1 при 10°C . При 60°C наблюдается более плавное увеличение $K_{\text{п}}$ алюминия в том же диапазоне. $K_{\text{п}}$ меди при 40°C изменяется в диапазоне 5–20 мкм/год, при 60°C значительно увеличивается – до 250 мкм/год через 10 мин; далее снижается и стабилизируется. $K_{\text{п}}$ стали при повышении температуры остается незначительным благодаря пассивирующему действию нитрита и молибдата в ингибиторе.

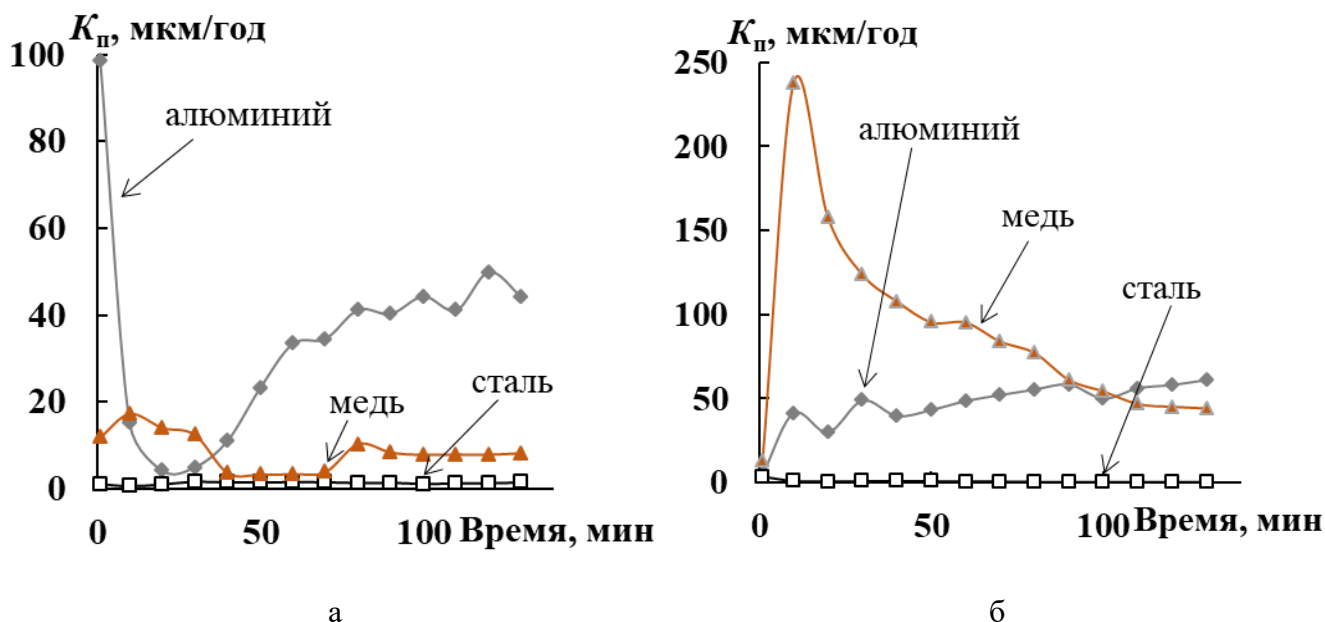


Рисунок 6. Зависимости $K_{\text{п}}$ алюминия, стали и меди от времени выдержки в ОЖ №1 при 40°C (а) и при 60°C (б).

Выводы

1. Установлено, что основными причинами коррозии материалов конструкций СО термопластавтоматов являются наличие в оборотной воде растворенного кислорода в равновесной концентрации при контакте с воздухом, повышенное содержание меди, недостаточная эффективность применявшегося на производстве ингибитора.
2. Согласно проведенному обследованию, в условиях оборотной воды ОЖ №1 наблюдаются высокие начальные скорости общей коррозии алюминия и меди – свыше 100 мкм/год. Это может приводить к ускоренной коррозии при осыпании продуктов коррозии, их растрескивании. Кратковременное повышение температуры оборотной воды также влияет на скорость коррозии алюминия и меди, повышая её от 5–20 мкм/год до 50–100 мкм/год.

3. Для снижения скоростей коррозии алюминиевых и медных деталей СО рекомендуется герметизация СО, использование деаэрации, а также замена использовавшегося ингибитора коррозии, который защищает, в основном, стальные детали СО.

Список литературы

1. ИТС 20-2016. Промышленные системы охлаждения. Москва, Бюро НДТ, 2016, 328 с.
2. П.Г. Шизби и Р. Пиннер, *Обработка поверхности и отделка алюминия*, Пер. с англ. По лицензии издательства Finishing Publications Ltd, М.: «Алюсил МВнТ», 2011, 1416 с.
3. В.С. Синявский, В.Д. Вальков и В.Д. Калинин, *Коррозия и защита алюминиевых сплавов*. М.: Металлургия, 1986, 368 с.
4. Т.И. Петрова и Е.А. Селиванов, Выбор водно-химического режима ТЭС при использовании “сухих” градирен в системах оборотного охлаждения, *Новое в Российской электроэнергетике*. 2020, 7, 15–22.
5. И.С. Томский, Р.К. Вагапов и Д.Н. Запечалов, Оценка агрессивности добываемых сред при ингибировании от коррозии промышленных трубопроводов, *Успехи в химии и химической технологии*. 2021, 35(5), 104–106.
6. L. Hao, J. Dai, Z. Huang, C. Lei, F. Zheng, J. Li, Y. Fan and S. Wang, Effect of Dissolved Oxygen on Aluminum Corrosion in Simulated Cooling Water for HVDC Systems at 50°C, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2021, 16(5), 210529. doi:[10.20964/2021.05.20](https://doi.org/10.20964/2021.05.20)
7. А.А. Кирьянко, Е.Г. Бутрина и А.М. Долженко, Защита от коррозии трубопроводов, изготовленных из алюминиевых сплавов, полимерными покрытиями, *Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике*, 2017, 8(4–2), 11–14.
8. Ю.И. Кузнецов, Г.В. Зинченко и А.А. Чиркунов, О возможности защиты систем оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов от коррозии и отложений ингибиторами, *Коррозия: материалы, защита*, 2007, 6, 27–32.
9. Н.Г. Ануфриев, Новые возможности применения метода линейного поляризационного сопротивления в коррозионных исследованиях и на практике, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, 1, 36–43.
10. В.А. Рыженков, С.И. Погорелов, Н.А. Нарядкина, Н.Г. Ануфриев и Н.Ю. Кузнецова, Определение эффективности применения метода линейного поляризационного сопротивления для автоматизированного мониторинга коррозионной активности рабочих и технологических сред в теплоэнергетике, *Практика противокоррозионной защиты*, 2012, 2, 42–47.

-
11. Р.Р. Фазылов, Мониторинг коррозионного состояния промышленных трубопроводов в online режиме, *Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии, материалы III Международной научно-практической конференции молодых ученых*, том 1, Альметьевск, 14–17 ноября 2018 года
 12. ГОСТ 9.514-99. ЕСЗКС. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Электрохимический метод определения защитной способности.
 13. ГОСТ Р 9.907—2007. ЕСЗКС. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний.

Corrosion inspection of the water circulation cooling system of injection molding machines

N.G. Anufriev and Yu.A. Kuzenkov

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

E-mail: anufrievng@mail.ru

Abstract

Cooling systems (CO) are used in various industries. Often, they are a structure of different metals that are subject to contact corrosion. For this reason, aluminum alloys used in CO may lose their corrosion resistance. In this regard, it is important to conduct timely examination of CO. In this work, the water circulation cooling system of injection molding machines of the Swiss company Netstal Maschinen AG PetLine was studied. Determination of the causes, nature and rate of corrosion of CO through a visual examination, familiarization with the history of operation of CO, recommendations of service organizations, anti-corrosion measures and identified damage was carried out. The effectiveness of the inhibitor used in relation to the aluminum, copper and steel that makes up the CO parts was determined using linear polarization resistance and microscopy methods. It has been shown that the main reason for the increased corrosion rates of CO parts is the high content of oxygen and copper ions in the water used. In this case, a short-term increase in temperature in the system can lead to a significant acceleration of the corrosion rates of aluminum and copper, while the corrosion inhibitor used is primarily intended to reduce the corrosion rate of steel parts.

Keywords: *corrosion, water cooling systems, aluminum, corrosion inhibitors, linear polarization resistance*

УДК 620.193.2

Структура и оптические свойства тонких пленок оксида алюминия (Al_2O_3) после контакта с парами воды и после отжига в вакууме

А.Е. Городецкий,* А.В. Маркин, В.Л. Буховец, Т.В. Рыбкина,
Ю.М. Неволин и Р.Х. Залавутдинов

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

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

Аннотация

Пленки оксида алюминия используются как слои с низким коэффициентом преломления в многослойных диэлектрических зеркалах, которые предполагается использовать в конструкциях оптических систем диагностики плазмы ИТЭР. В таких зеркалах пленка с низким коэффициентом преломления является внешним слоем. Помимо нормальных режимов работы ИТЭР предполагается ряд аварийных режимов, одним из которых является разрушение системы водяного охлаждения первой стенки, дивертора или бланкета. В этом случае вакуумная камера наполняется водяным паром, параметры которого зависят от локализации разрушения и от стадии работы реактора, в которой происходит авария. Максимальные параметры пара задаются специальной системой, которая ограничивает давление величиной 150 кПа, а максимальная температура 250°C может быть в случае, когда авария случается во время вакуумной тренировки камеры. В работе рассмотрены процессы взаимодействия водяного пара с аморфными пленками оксида алюминия, осажденными на стекло марки К-9 методом реактивного магнетронного напыления. Показано, что экспозиция пленки толщиной 300 нм при температуре 250°C и давлении пара 150 кПа в течение 2 часов сопровождается интенсивным гидроксигированием пленки и трансформацией всей массы оксидной пленки в гидроксиды. Это приводит к сильной деградации светопропускания, что может быть причиной изменения оптических свойств диэлектрического зеркала. В качестве продолжения работы планируется испытание в паре зеркал, в которых пленки с низким коэффициентом преломления будут чередоваться с пленками оксидов с высоким коэффициентом преломления, таких как оксиды гафния, тантала и циркония.

Ключевые слова: ИТЭР, аварийная ситуация прорыв воды, пленки оксида и гидроксидов алюминия.

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.; После доработки 25.01.2024 г.; Принята к публикации 29.01.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-1-87-105

1. Введение и постановка задачи

В строящемся во Франции международном термоядерном экспериментальном реакторе (ИТЭР) предполагается получить термоядерную мощность 500 МВт в одном импульсе (длительностью не менее 400 с). В ИТЭР будет осуществлена реакция синтеза между дейтерием (D) и тритием (T) в горячей плазме (при температуре $>150 \cdot 10^6$ K) в вакуумной камере, имеющей форму тора (Рисунок 1). В результате слияния ионов D и T образуется гелий и выделяется нейтрон. Гелий остается в плазме и нагревает её. Нейтрон с энергией 14 МэВ уходит сквозь первую стенку (1) и нагревает материал в бланкете (2), расположенном за первой стенкой. Назначение бланкета – улавливать высокоэнергичные нейтроны, образующиеся при термоядерной реакции. В нём нейтроны замедляются, выделяя тепло, которое отводится системой охлаждения. В конструкции ИТЭР плазма, удерживаемая магнитным полем, не касается первой стенки главной вакуумной камеры. Первая стенка, за счёт охлаждения водой, не будет нагреваться выше 240°C .

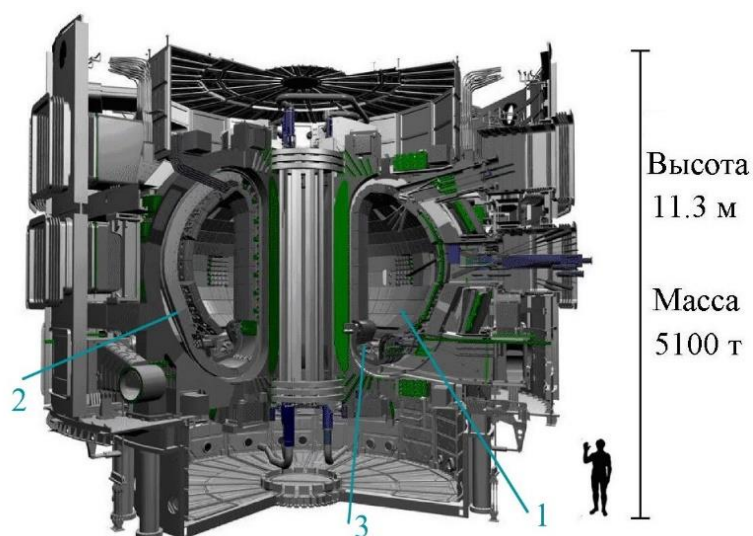


Рисунок 1. ИТЭР международный экспериментальный термоядерный реактор (эскиз) [1, 2].

В нижней части главной вакуумной камеры вдоль всего тора расположен дивертор (3). Дивертор служит для извлечения из плазмы загрязнений, попадающих туда из-за выбросов плазмы на первую стенку. Он работает в условиях больших плотностей потоков энергии и является критическим узлом реактора, имеющим ограниченный ресурс службы. Расчётные потоки тепла на стенку камеры в реакторе ИТЭР составляют $0,6 \text{ МВт/м}^2$, а на диверторе из-за периодического импульсного характера выбросов плазмы они могут достигать 20 МВт/м^2 . Дивертор также охлаждается проточной водой [3].

В одном из вариантов схемы охлаждения дивертора проточная вода поддерживается в режиме близком к кипению. В этом режиме дистиллированная вода начинает закипать, но ещё не кипит. Микроскопические пузырьки пара способствуют интенсивной конвекции, поэтому этот режим позволяет эффективно отводить тепло от нагретых поверхностей. Для контроля за состоянием воды в трубках на внешних поверхностях трубок предполагается установить акустические датчики.

Цель ИТЭР – показать возможность использования реакции слияния ядер D и T в качестве экологически чистого и безопасного источника энергии.

В ИТЭР присутствуют десятки оптических диагностик параметров плазмы в главной камере и в диверторе. Важными оптическими элементами оптических диагностик являются зеркала, расположенные в специальных патрубках в прямой видимости плазмы. В одном из вариантов оптической диагностики температуры и плотности плазмы в диверторе “диагностике томсоновского рассеяния (ДТР)”, рассеяние луча лазера на электронной компоненте плазмы, в качестве зеркал рассматриваются многослойные зеркала. Выбор многослойных диэлектрических зеркал для ввода лазерного излучения в ДТР обусловлен их высоким коэффициентом отражения (близким к 100%) в ограниченной области и их высокой лазерной стойкостью [4].

К зеркалам предъявляются очень высокие требования по радиационной стойкости, термостойкости, термоциклированию и т.д. Несмотря на признанную научной общественностью безопасность строящегося ИТЭР, инженерами прорабатываются различные возможные сценарии аварийных ситуаций и способы их исключения или преодоления.

Система охлаждения центральной вакуумной камеры ИТЭР содержит около двух десятков километров медных трубок диаметром 10 мм, по которым движется охлаждающая первую стенку, дивертор и бланкет дистиллированная вода. Одной из таких аварий может оказаться разрыв единичной или нескольких медных трубок системы водяного охлаждения реактора и попадание дистиллированной воды и пара в главную рабочую камеру. В области прорыва воды давление пара может составить около 150 кПа, а его температура – 150–300°C.

Поступление воды в нагретую вакуумную камеру будет сопровождаться генерацией пара с давлением около $1,5 \cdot 10^5$ Па при температуре $t = 250^\circ\text{C}$ (Рисунок 2). Пар будет присутствовать в вакуумной камере несколько часов. Далее температура внутри вакуумной камеры понизится до $\approx 100^\circ\text{C}$ и будет оставаться на этом уровне около 3 часов. Затем в результате разрушения системы охлаждения температура камеры вновь возрастет до 200°C , которая будет сохраняться одни сутки и далее температура понизится до 30°C при 100% влажности.

Предварительное численное моделирование оценивает возможность прорыва воды с высокой вероятностью в каждые 16 месяцев работы реактора [5, 6].

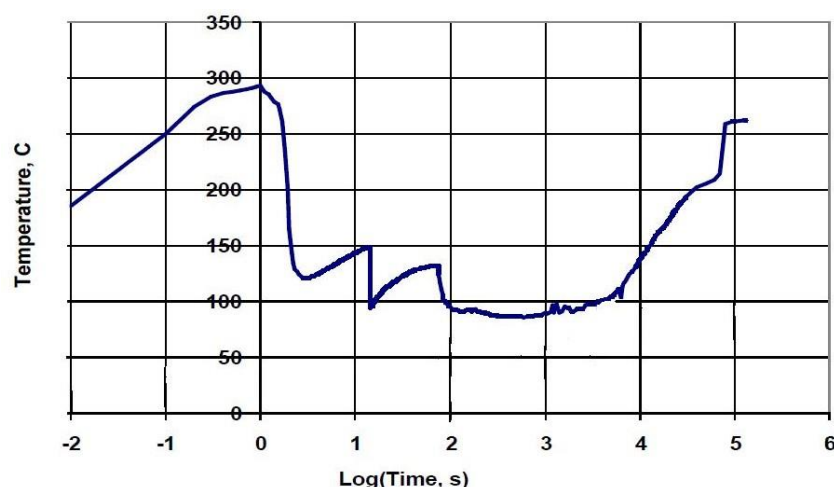


Рисунок 2. Численное моделирование изменения температуры пара воды внутри вакуумной камеры в результате разрыва одной из трубок системы водяного охлаждения во время предварительного прогрева вакуумной камеры до 300°C [7].

Если это произойдет вблизи одной из систем оптической диагностики плазмы (например, ДТР), то оптические элементы диагностики (в частности, зеркала) подвергнутся воздействию пара с указанными параметрами. Причем, в результате прорыва воды, внутривакуумные компоненты будут находиться в условиях 100% влажности и повышенных температур около 10 часов [8].

В этой связи возникла потребность исследовать возможные структурные и оптические изменения в многослойных зеркалах, являющихся одним из вариантов в конструктивных устройствах оптических диагностик плазмы, при контакте с горячим водяным паром. Назначение зеркал, расположенных внутри вакуумной камеры, передать отраженный лазерный луч от плазмы на приемные датчики, установленные за вакуумной камерой, с минимальными потерями в интенсивности диагностического сигнала. Одним из компонентов многослойных зеркал являются пленки оксидов металлов (HfO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 [9]). Воздействие пара на физико-химические свойства оксидных пленок требует отдельного рассмотрения. При взаимодействии с парами воды оксиды могут образовывать гидроксиды (или окси-оксиды) с общей формулой $\text{Me}(\text{OH})_x$ или окси-гидроксиды, записываемые как $\text{Me}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Гидроксиды могут существовать в твердом, жидком и газообразном [10] состоянии. Структурные особенности этих соединений установлены неоднозначно. Первые итоги по взаимодействию пара с пленками оксидов и изменениями их морфологии, структуры и светопропускания изложены ниже.

2. Методика эксперимента

2.1. Установка

Экспозицию образцов в водяном паре проводили на стенде коррозионных испытаний Huber, Финляндия. Установка состояла из двух вертикально расположенных автоклавов объемом 4 литра (верхний) и 2 литра (нижний). Верхний и нижний автоклавы были разделены вакуумным краном и могли соединяться при открытии крана. Каждый автоклав мог откачиваться форвакуумным насосом. Пар готовили в верхнем автоклаве, в который заливали дистиллированную воду при закрытом соединительном кране, а затем её нагревали до 135°C. Давление контролировали вакуумметром типа Пирани. Образующуюся воздушно–паровую смесь многократно стравливали для уменьшения содержания остаточного атмосферного воздуха. В конечном итоге устанавливалось давление 150 кПа, что приблизительно соответствует давлению насыщенных паров воды при температуре 112°C.

Образцы размещали в нижнем автоклаве (Рисунок 3) на специальном поддоне из нержавеющей стали. Для наглядности верхний теплоизоляционный кожух при фотографировании был снят. Нагрев производили нагревателем мощностью 2 кВт, который размещается внутри нижнего кожуха. Температуру измеряли платиновым термосопротивлением номиналом 100 Ом. Давление измеряли манометром, присоединенным к автоклаву через импульсную трубку (1). Откачку нижнего автоклава с образцами осуществляли форвакуумным насосом до остаточного давления 300 Па. Затем нижний автоклав с образцами нагревали до $t = 250^{\circ}\text{C}$. Далее нижний автоклав соединяли с верхним автоклавом открытием вакуумного крана на одном из патрубков (2). Одновременно прекращали откачку нижнего автоклава с образцами.

После напуска пара в нижний автоклав и достижения давления 150 кПа соединяющий кран закрывали. Давление пара в нижнем автоклаве с образцами в дальнейшем поддерживалось периодическим стравливанием излишков пара в пределах 150–200 кПа через кран (3). Время выдержки в паре составляло 2 часа, после чего нагрев выключали, и давление пара сбрасывали до атмосферного давления. В отдельном эксперименте образец $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{стекло K-9}$ экспонировали 2 часа в вакууме 100 Па при $t = 400^{\circ}\text{C}$.

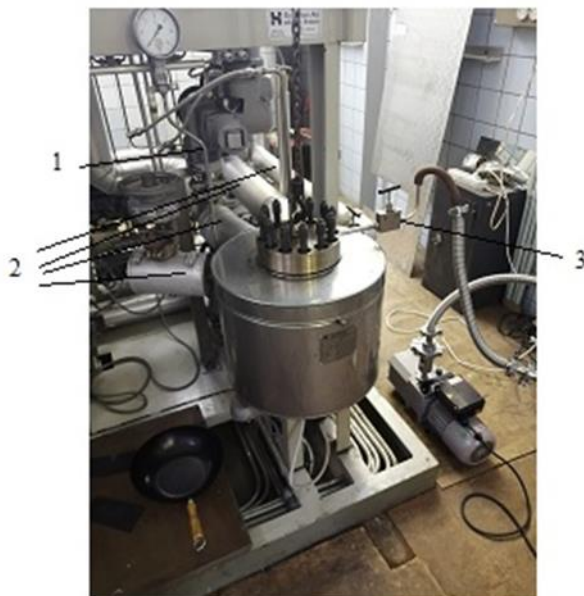


Рисунок 3. Внешний вид нижнего автоклава: 1 – импульсная трубка; 2 – патрубки; 3 – кран.

2.2. Аналитические методы исследований структурных и оптических характеристик оксидных пленок

В экспериментах по экспозиции образцов в паре и отжиге в вакууме использовали пленки оксидов (HfO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3), осажденные на стеклянные подложки ЛК и К-9 площадью $30 \cdot 30 \text{ мм}^2$ и толщиной 10 мм. Все образцы изготовлены в ФГУП “НИИ НПО Луч”, г. Подольск. Перед проведением исследований образцы были разрезаны на четыре примерно равные по площади части. Просмотр образцов в оптическом микроскопе (ОМ) до и после резки не выявил существенных механических повреждений в морфологии пленок конденсированных оксидов. В настоящей работе рассмотрено влияние пара и отжига в вакууме (400°C , 2 часа) на пленки оксида алюминия.

Представленные в работе фотографии поверхности получены с помощью металлографического микроскопа Neohpot-2 (Карл Цейс, ФРГ). Микроскоп, совместно с электронно-оптическим преобразователем, позволял разрешать детали на изображении размером до 0,3 мкм. Цвет отраженного образцом света в ОМ определяется оптическими характеристиками прозрачного в видимом свете образца и источника света, спектральной чувствительностью фотоприемника и программным обеспечением при преобразовании изображения, видимого глазом, в цифровое изображение. При использовании цифровой камеры и компьютерной обработке цвет изображения в ОМ может отличаться от цвета материала, оцениваемого глазом при освещении белым светом. Однако авторы полагают, что возникающие локальные цветовые области различных оттенков характеризуют структурно-морфологические

особенности этих областей. Авторы подчеркивают, что сравнение относительных оттенков цвета от локальных областей отдельного образца с дефектами поверхности проводится только качественно, т.к. цветовая насыщенность отраженного света зависит от диафрагмы между осветительной системой и объективом, диаметр которой 2–3 мм варьировался вручную.

Структуру конденсированных пленок оксидов (толщиной 0,4–1,1 мкм) и приповерхностных слоев стеклянных подложек толщиной от 4 до 30 мкм до и после завершения опытов анализировали с помощью дифракции рентгеновских лучей на отражение (ДРЛО) по схеме θ – 2θ (интервал углов 4–80°) при вращении образца вокруг оси, нормальной к поверхности, со скоростью 0,7 об./с (метод Брэгга–Брентано [11], излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и $\text{CuK}_{\alpha 2}$, с длинами волн $\lambda_1 = 0,15406$ и $\lambda_2 = 0,15443$ нм соответственно, дифрактометр ДРОН-3).

Регистрацию ИК спектров образцов до и после экспозиции в паре выполняли с использованием ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 (ООО НПФ “Симекс”, Россия) и микроскопа приставки Микран 3 с НПВО объективом (алмаз [12]) в диапазоне 600–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} (спектрометрия нарушенного полного внутреннего отражения, НПВО [13]).

Вначале регистрировали сигнал без прижима образца к кристаллу НПВО (опорный спектр). Далее кристалл вдавливали в поверхность образца – при этом зондируемое излучение поглощается приповерхностным слоем (спектр образца). Программа строит спектр образца с учетом опорного сигнала, принятого за 100%. В этом случае по шкале ординат регистрируется пропускание поверхностного слоя толщиной масштаба 1 мкм. Точную толщину зондируемого слоя не определяли.

Измерительный стенд для определения коэффициента пропускания был собран с использованием оптоволоконных компонент производства AVANTES [www.avantes.com]. Схема соединений представлена на Рисунке 4. На стенде анализируется прохождение через образец (4) пучка света диаметром 3 мм, сформированного коллиматором (3), к которому свет поступает по оптоволоконному кабелю от галогенового источника (2) (AvaLight-HAL). Образец (4) прижимается к тубусу длиной 10 мм и внутренним диаметром 6 мм, через который прошедший через образец свет поступает внутрь интегрирующей сферы (6). Сфера представляет собой полый “кубик”, внутренняя поверхность которого покрыта диффузно отражающим слоем порошкового фторопласта. Из такого же материала выполнен и тубус. Полный коэффициент отражения такого покрытия в диапазоне длин волн света от 400 до 1100 нм превышает 98%. В настоящей работе использовалась сфера AvaSphere-50 для рефлектометрических измерений. После многократных рассеяний на внутреннем покрытии сферы свет попадает на входное отверстие оптоволоконного кабеля, присоединенного к оптическому спектрометру AvaSpec-2048-USB2.

Основное свойство интегрирующей сферы заключается в том, что интенсивность света, вошедшего в оптоволоконный кабель, прямо пропорциональна интенсивности

света, поступающего внутрь сферы, т.е. сфера характеризуется коэффициентом преобразования, зависящим от относительной площади окон и отражательной способности покрытия. Кроме того, этот коэффициент зависит от размеров и особенностей конструкции сферы. Для того чтобы на измерения не влиял свет, отраженный (и рассеянный) на коллиматоре, образец и коллиматор помещены в бокс (5) из светопоглощающего материала.

Спектр пропускания образца рассчитывался как отношение спектра, измеренного при наличии образца, к спектру, когда образец извлекался. Следует отметить, что, исходя из размеров входного тубуса, спектр пропускания включает весь свет как прошедший, так и рассеянный в углы менее $\arctg 0,3 = 17^\circ$. Многократным повторением процедуры установки и удаления образца было получено, что погрешность измерения пропускания на стенде составляет 1%.

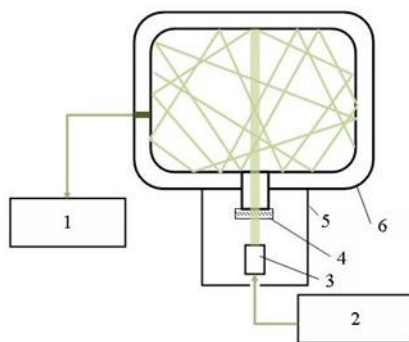


Рисунок 4. Схема оптоволоконных соединений для измерения коэффициента пропускания: 1 – спектрометр; 2 – галогеновый источник света; 3 – коллиматор; 4 – образец; 5 – светопоглощающий бокс; 6 – интегрирующая сфера.

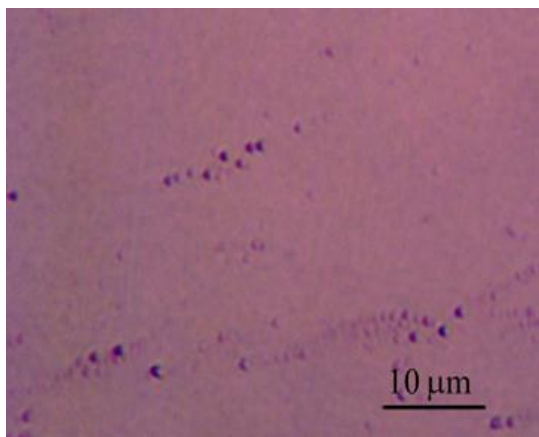
3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пленки Al_2O_3 получали электроннолучевым испарением оксидной мишени с осаждением на подложку из стекла К-9 толщиной 9 мм. Боросиликатное стекло К-9 содержит 9% (масс.) оксида свинца и имеет массовую плотность $2,51 \text{ г/см}^3$. Показатель преломления $n = 1,523$ при длине волны света $\lambda = 590 \text{ нм}$.

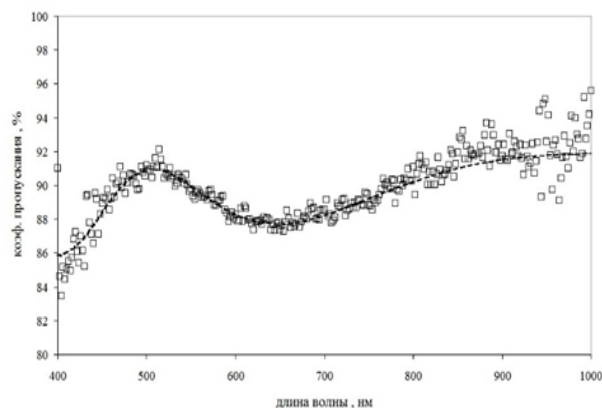
Осажденная на стекло К-9 пленка при анализе в ОМ имела тусклый красно-фиолетовый цвет (Рисунок 5а). Отдельные голубоватые точки на красно-фиолетовом фоне – возможные дырочки в конденсированной пленке.

Показатель преломления (n) и толщину пленки (d) определяли подгонкой измеренного спектра пропускания по модели однослойного покрытия с использованием свободно распространяемой программы Optical. Предполагали, что подложка из оптического стекла К-9 имеет пренебрежимо малое поглощение в диапазоне длин волн 400–1000 нм (Рисунок 5б).

Результаты расчетов показали, что показатель преломления $n=1,6-1,7$ в интервале длин волн 400–1000 нм, а $d=300$ нм. Полученное значение n оказалось близким к показателю преломления аморфных пленок оксида алюминия ($n=1,63$) в работе [14].



(a)



(б)

Рисунок 5. Исходная поверхность пленки оксида алюминия (Al_2O_3) в ОМ – (а) и спектр пропускания пленки на стеклянной подложке: измеренный – символы, расчетный – пунктир – (б).

Погрешность определения n и d определяли по сдвигу расчетной кривой пропускания относительно измеренной и составляла для показателя преломления около 0,02 и для $d \leq 10$ нм.

На Рисунке 6 приведены рентгеновские спектры стекла К-9 без пленки (1) и с пленкой оксида алюминия (2). Как можно видеть из сравнения спектров 1 и 2 основные широкие пики отражения обязаны дифракции первичного пучка на стекле К-9. С некоторой натяжкой можно выделить два слабых диффузных гало от рентгеноаморфной или нанокристаллической (размер кристаллитов <10 нм) пленки, отмеченные вертикальными линиями (1) и (2). Угловое положение этих гало (Таблица 1) совпадает с положением первых отражений поликристаллического $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кубической структурой и постоянной решетки $a = 0,794$ нм [15].

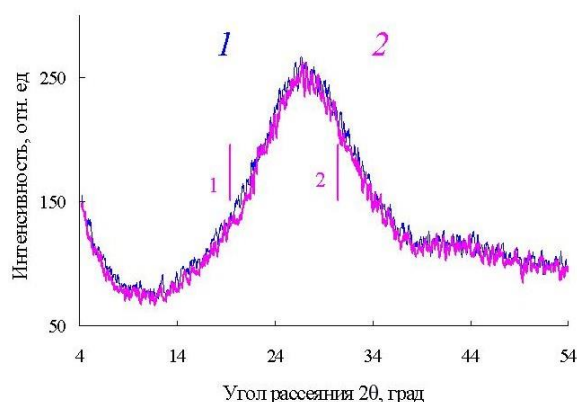


Рисунок 6. Дифрактограммы стекла К-9 (1) и пленки на подложке К-9 (2).

Таблица 1. Углы рассеяния и межплоскостные расстояния конденсированной на стекло К-9 пленки оксида алюминия, Al_2O_3 . Два слабых дифракционных отражения на Рисунке 6 близки к стандартным отражениям $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [15].

№	Угол 2θ , град.	D (hkl), А–экспер.	Инт., отн. ед.	D (hkl), А–табл.	(hkl)
1.	19,51	$4,55 \pm 0,08$	25	4,58	111
2.	31,03	$2,88 \pm 0,06$	20	2,81	220

ИК спектры подложки и пленки показаны на Рисунке 7. Эти спектры похожи на спектры пропускания оптического стекла и пленки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приводимые в литературе [16, 17].

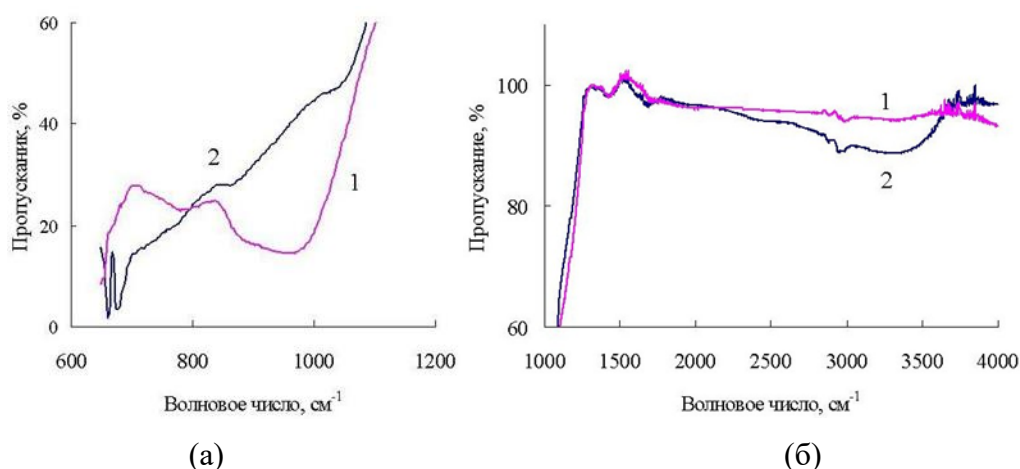


Рисунок 7. Инфракрасные спектры (ИК) поверхностных слоев подложки из стекла К-9 (1) и осажденной пленки гамма–оксида алюминия (2), полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в режиме на пропускание: (а) – в интервале частот $600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и (б) – $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

В низкочастотной области ИК-спектра ($650\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) пропускание стекла К-9 мало (спектр 1 на Рисунке 7а) из-за поглощения света валентными колебаниями Si–O–Si [16]. В пленке оксида алюминия (спектр 2 на Рисунке 7а) в области волновых чисел $654\text{--}673\text{--}710\text{ см}^{-1}$ поглощение света вызвано валентными колебаниями Al–O–Al [17] в фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Появление полочки при волновых числах $850\text{--}880\text{ см}^{-1}$ (спектр 2 на Рисунке 7а), вызвано деформационными колебаниями комплекса $\text{Al}_{\text{IV}}\text{--O}$, когда катион алюминия находится в тетраэдрической координации [18].

Вторая полочка при волновых числах $1020\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ (спектр 2 на Рисунке 7а) типична для Al–O вибрационной моды в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18].

В средней области спектров, $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 7б), относительно небольшое поглощение вызвано, вероятно, углерод-азотными соединениями, появляющимися в результате манипуляций с образцами на воздухе загрязнениями обеих поверхностей [19].

В высокочастотной области спектра, $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 7б), некоторое уменьшение пропускания в оксиде кремния (спектр 1) вызвано присутствием OH групп в анализируемом слое [16]. Увеличенное, по сравнению с подложкой, присутствие OH гидроксильных в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к повышенному поглощению в пленке оксида алюминия (спектр 2) [20] (Рисунок 7б). Более четко выраженное падение пропускания в оксиде алюминия относительно спектра подложки вызвано большим содержанием OH групп в пленке оксида [18].

Таким образом, на основе анализа пропускания света пленкой в видимой области, дифрактограммы пленки и ИК спектра можно заключить, что конденсированная пленка с $d = 300\text{ нм}$ является кубическим гамма оксидом алюминия с размерами кристаллитов менее 10 нм .

После выдержки образца в паре оксидная пленка претерпела кардинальные изменения. Вместо однородной однотонной поверхности, показанной на Рисунке 5а возникли оранжевые и голубые, округлые новообразования диаметром от единиц до нескольких десятков мкм (Рисунок 8а). Эти плоские новообразования плотно прилегали к поверхности, что следует из однотонного цвета отдельных областей (Рисунок 8а). Причем, морфология оранжевых и голубых областей различается. В голубых областях просматриваются сиреневые островки масштаба в единицы мкм. Оранжевые участки более однородны, но тоже включает в себя множество образований масштаба единиц мкм с изрезанными границами. Округлость внешних границ указывает, что вновь сформированные области пленки жидко-подобны и что поверхностное натяжение вносит вклад в морфологический рисунок этих областей. Можно видеть, что синие и оранжевые области не стремятся объединиться (коалесцировать), а сохраняют свою индивидуальность. В правом верхнем углу синей области видно выделение в виде концентрических колец: белых по периферии выделения и оранжевых ближе к центру. Возможно, что это выделение

сформировалось при высыхании капли жидкости, содержащей продукты взаимодействия оксида алюминия с влажным паром.

На дифракционной картине образца в сравнении с картиной исходной пленки можно было выделить четыре слабых рефлекса, относящихся к бемиту ($\text{AlO}(\text{OH})$) с орторомбической структурой: $a = 0,37$ нм, $b = 0,506$ нм, $c = 0,726$ нм [21] (Рисунок 8б и Таблица 2). Из-за едва угадываемых рефлексов бемита, дифрактограмма не позволяет определить размеры кристаллитов вновь сформированной фазы.

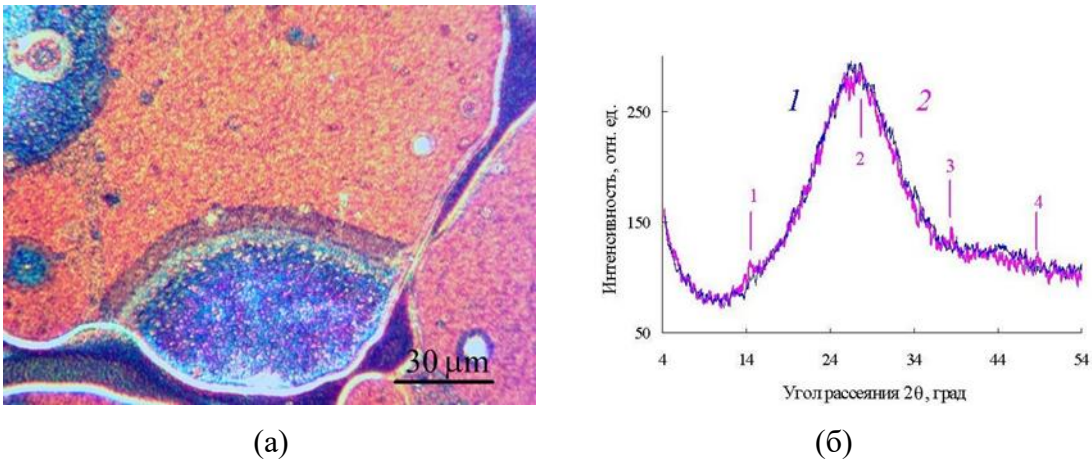


Рисунок 8. Пленка оксида алюминия (Al_2O_3) в ОМ после экспозиции в паре (толщина 300 нм) и дифрактограммы пленок: а) – поверхность пленки; б) – дифрактограммы пленок: 1 – до экспозиции в паре; 2 – после экспозиции в паре. Подложка К-9.

Таблица 2. Углы рассеяния и межплоскостные расстояния конденсированной на стекло К-9 пленки оксида алюминия после экспозиции в пару. Четыре дифракционных отражения на Рисунке 8а близки к стандартным отражениям бемита [21].

№	Угол 2θ , град.	$D(hkl)$, А–экспер.	Инт., отн. ед.	$D(hkl)$, А–табл.	(hkl)
1.	14,32	$6,18 \pm 0,08$	26	6,11	020
2.	27,76	3,21	20	3,164	120
3.	38,47	2,34	20	2,346	031
4.	48,91	1,86	14	1,860	200

Обширные области из оранжевых и голубых кругов показаны на Рисунке 9. Можно видеть, что тенденция к коалесценции в обеих структурах выражено слабо. Каждый круг содержит мелкие выделения. Реакция оксида алюминия с паром не оставила даже следов исходной структуры. Вся масса первичной пленки оказалась вовлечена в процесс гидратирования.

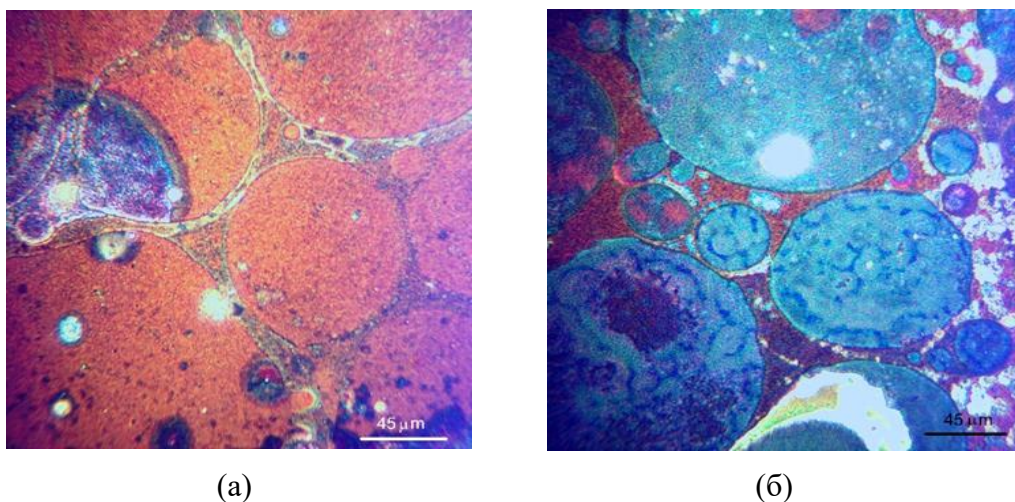


Рисунок 9. Вновь образованная пленка из первичного гамма оксида алюминия после экспозиции в паре: а) – “оранжевые” круги; б) – “голубые” круги.

При больших оптических увеличениях можно было найти области с выделениями, образующих концентрические окружности (Рисунок 10). Такие выделения могли образоваться при высыхании жидкой капли раствора, содержащего ионы Al^{3+} и гидроксилы OH^- . Вероятнее всего эти выделения являются бемитом.

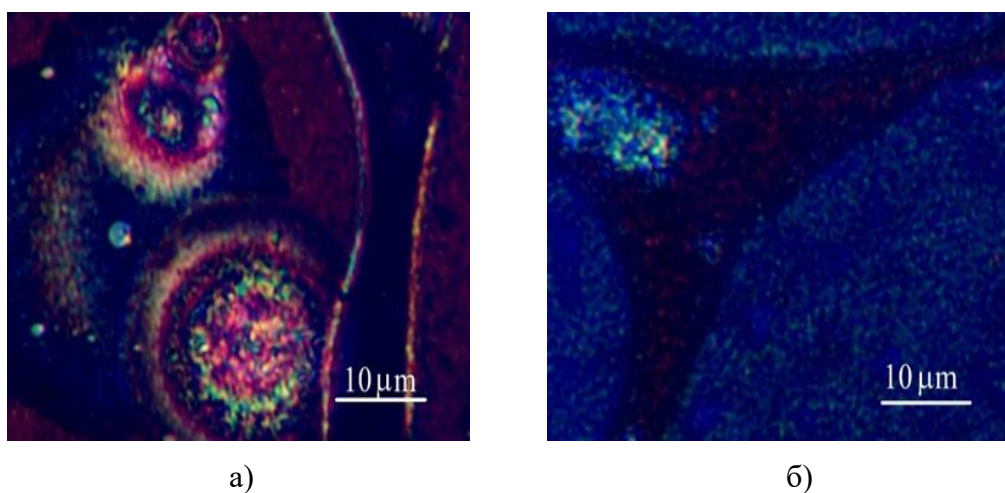


Рисунок 10. Локальные области вновь образованной пленки из оксида алюминия (№23– Al_2O_3) после экспозиции в паре при большем увеличении: а) – “оранжевые” круги; б) – “голубые” круги.

Морфологический рисунок вновь сформированных структур оказался устойчив и сохранялся без заметных изменений в течение года.

ИК спектры подложки, исходной пленки и пленки после экспозиции в пару приведены на Рисунке 11. Узкие полосы 650 и 665 см^{-1} , характеризуют

октаэдрическое положение катиона алюминия в бемите [22]. В этом положении ион Al^{3+} окружен шестью атомами кислорода.

Широкая полоса поглощения в области валентных колебаний О–Н групп в частотном диапазоне $2500\text{--}3750\text{ см}^{-1}$, указывает на интенсивное гидроксилирование гамма оксида алюминия и превращением его в бемит $\text{AlO}(\text{OH})$ и, возможно, в гиббсит $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ [19].

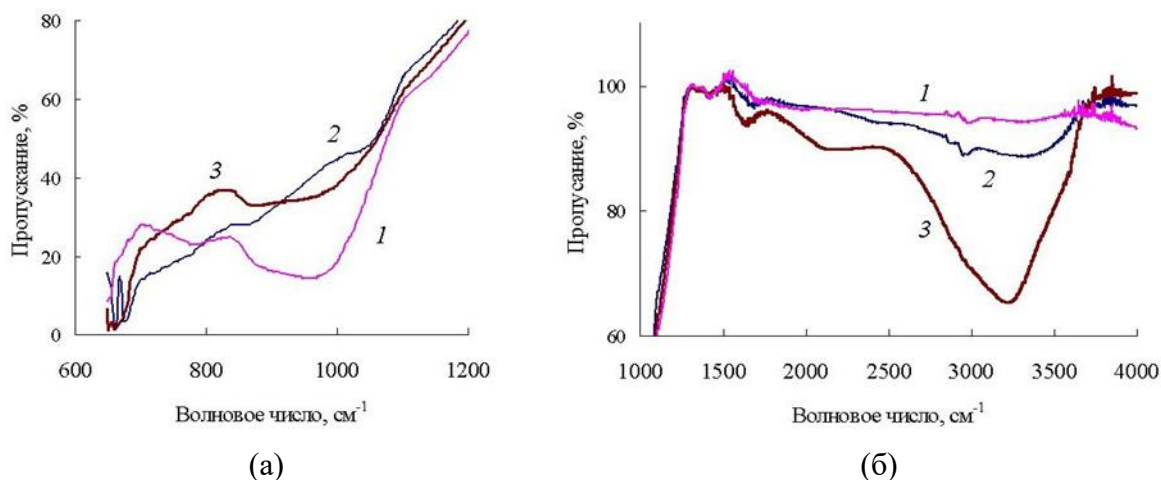


Рисунок 11. Инфракрасные спектры (ИК) поверхностных слоев подложки из стекла К-9 (1), осажденной пленки гамма-оксида алюминия (2) и пленки после выдержки в пару (3) полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в режиме на пропускание: (а) – в интервале частот $600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и (б) – $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что после отжига в вакууме при 400°C никаких изменений в морфологии оксидной пленки в ОМ и рентгеновской картине дифракции не было замечено (Рисунок 12).

Спектры пропускания образца оксида алюминия Al_2O_3 представлены на Рисунке 13. Пропускание не изменилось после отжига при 400°C . Однако выдержка в паре сильно уменьшило пропускание. Кроме того, на спектре не наблюдаются осцилляции величины пропускания, что может быть вызвано рядом причин, в том числе кардинальными изменениями в морфологии пленки, которые подробно описаны выше.

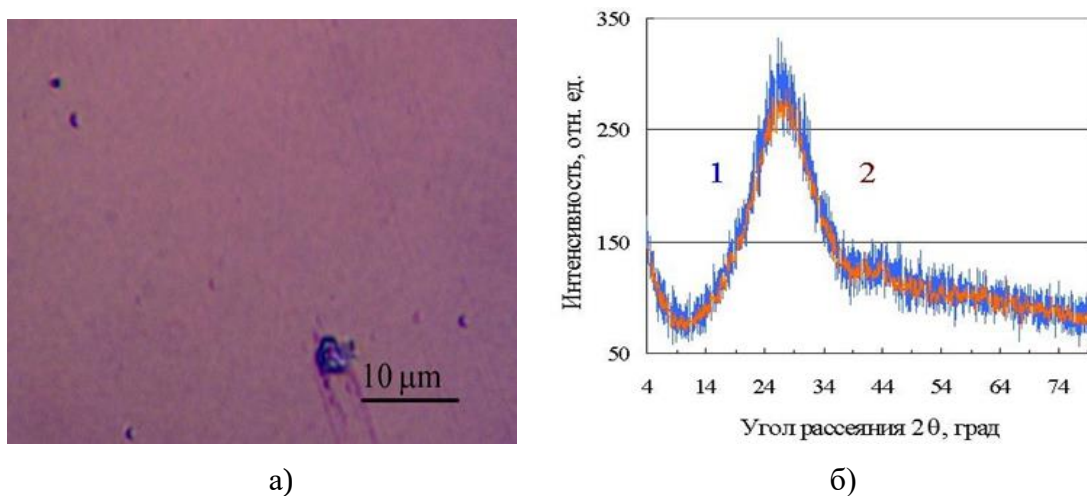


Рисунок 12. Пленка ($d = 300\ \text{nm}$) оксида алюминия (Al_2O_3) в ОМ после отжига в вакууме (400°C) и дифрактограмма пленки: а) – поверхность пленки; б) – дифрактограмма пленки и подложки из стекла К-9: 1 – спектр непосредственно после дифрактометра; 2 – спектр, усредненный по 5 точкам.

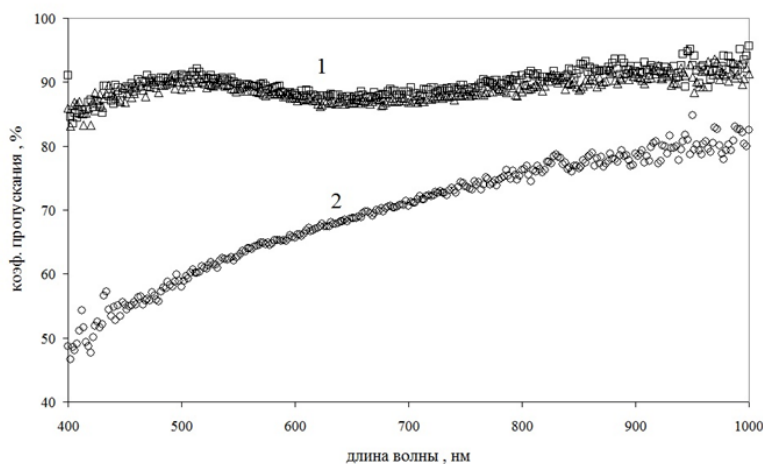
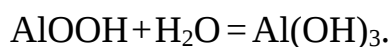
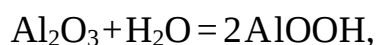


Рисунок 13. Спектры пропускания образца оксида алюминия Al_2O_3 : исходного, после отжига при 400°C (1) и после пара (2)

Из литературы известно, что при взаимодействии оксидов металлов с парами воды образуются гидроксиды. В случае алюминия мы приведем наиболее известные три возможных гидроксида. Наиболее вероятная схема образования гидроксидов из аморфного оксида алюминия следующая:

Аморфный оксид – бемит ($\text{AlO}(\text{OH})$) – гиббсит (или баерит, $\text{Al}(\text{OH})_3$):



Согласно термодинамическим расчетам наиболее энергетически выгодными фазами при реакциях с молекулами воды являются тригидроксиды алюминия. Возможно, растворы этих гидроксидов появляются на поверхности первичного оксида алюминия при экспозиции пленки в парах воды.

Заключение

Система охлаждения центральной вакуумной камеры ИТЭР содержит около двух десятков километров медных трубок диаметром 6–10 мм, по которым движется охлаждающая первую стенку, дивертор и бланкет дистиллированная вода. Инженеры ИТЭР рассмотрели и проанализировали одну из возможных аварий – разрыв единичной или нескольких медных трубок системы водяного охлаждения реактора и попадание дистиллированной воды и пара в главную камеру ИТЭР.

Поступление воды в нагретую вакуумную камеру будет сопровождаться генерацией пара с давлением около $1,5 \cdot 10^5$ Па при $t = 250^\circ\text{C}$. Пар будет присутствовать в вакуумной камере несколько часов. Далее температура внутри вакуумной камеры понизится до $\approx 100^\circ\text{C}$ и будет оставаться на этом уровне около 3 часов. Затем в результате разрушения системы охлаждения температура камеры вновь возрастет до 200°C , которая будет сохраняться одни сутки и далее понизится до 30°C при 100% влажности.

Предварительное численное моделирование оценивает возможность прорыва воды с высокой вероятностью в каждые 16 месяцев работы реактора.

В настоящей работе предложена установка, позволяющая экспонировать различные образцы в водяном паре при давлениях до 200 кПа и t до 300°C . Рассмотрены процессы взаимодействия пара с аморфными пленками оксида алюминия. Пленка оксида алюминия является одним из компонентов многослойных отражающих зеркал, предполагаемых в конструкциях оптических систем диагностики горячей плазмы.

Показано, что экспозиция рентгеноаморфной пленки гамма оксида алюминия в парах воды (возможно, во влажном паре) при $t = 250^\circ\text{C}$ и давлении пара 150 кПа в течение 2 часов сопровождается интенсивным гидроксидированием первичной пленки и трансформацией всей массы оксидной пленки толщиной 300 нм в гидроксиды.

Для окончательных выводов по использованию пленок гамма оксида алюминия в качестве одного из компонентов высокоотражающих зеркал в оптических диагностиках ИТЭР в случае аварийного прорыва воды и попадания пара в главную вакуумную камеру следует провести дополнительные эксперименты с сухим паром.

ИК спектры регистрировали с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Список литературы

1. https://ru.wikipedia.org/wiki/Международный_экспериментальный_термоядерный_реактор
2. R. Alba, R. Iglesias and M.A. Cerdeira, Materials to be used in future magnetic confinement fusion reactors: review, *Materials*, 2022, **15**, 6591. doi: [10.3390/ma15196591](https://doi.org/10.3390/ma15196591)
3. В.К. Арефьев, М.Я. Беленький, М.А. Блинов, М.А. Готовский, М.Е. Лебедев, Б.С. Фокин, С.А. Григорьев, А.Н. Маханьков, К.С. Сеник и В.Н. Танчук, Диагностика гидравлических характеристик элементов охлаждения дивертора термоядерного реактора ИТЭР методом наружного термографирования, *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*, 2011, **4**, 3–13.
4. A.V. Gorshkov, S.V. Akhtyrskiy, E.E. Mukhin, I.S. Belbas, A.G. Razdobarin and S.Yu. Tolstyakov, Laser Damage Investigations of Optical Elements for ITER Divertor Thomson Scattering System, *Fusion Science and Technology*, 2012, **62**, no. 1, 104–109. doi: [10.13182/FST12-A14120](https://doi.org/10.13182/FST12-A14120)
5. <https://user.iter.org/?uid=N5KF8W>
6. <https://user.iter.org/?uid=72RWK6>
7. <https://user.iter.org/?uid=2EBGU5>
8. Specifications of the steam and humidity test of the WAVE optical samples. ITER_D_RZC73S v1.6 – 04Feb2016/1.6/Approved.
9. N.B. Abaffy, P. Evans, G. Triani and D.I. McCulloch, Multilayer Alumina and Titania Optical Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition, Nanostructured Thin Films, edited by G. B. Smith, A. Lakhtakia, *Proc. of SPIE*, 2008, **7041**, 704109, 1–10. doi: [10.1117/12.794618](https://doi.org/10.1117/12.794618)
10. M. Sterrer, N. Nilins, Sh. Shaikhutdinov, M. Heyde, Th. Schmidt and H.–J. Freund, Interaction of water with oxide thin film model systems (Invited Review), *Journ. of Material Research*, 2019, **34**, no. 3, 360–370. doi: [10.1557/jmr.2018.454](https://doi.org/10.1557/jmr.2018.454)
11. T. Mitsunaga, X-ray thin-film measurement techniques. II. Out-of-plane diffraction measurements, *The Rigaku Journal*, 2009, **25**, no. 1, 7–12.
12. M. Milosevic, D. Sting and A. Rein, Diamond composite sensor for ATR spectroscopy, *Spectroscopy*, 1995, **10**, 44–49.
13. J. Grdadolnik, ATR–FTIR Spectroscopy: its advantages and limitations, *Acta Chim. Slov.*, 2002, **49**, 631–642.
14. Y. Lan, Y. Zou, X. Ma, L. Xu, L. Shi and J. Zhang, Fabrication of amorphous Al₂O₃ optical film with various refractive index and low surface roughness, *Mater. Res. Express*, 2020, **7**, 086405. doi: [10.1088/2053-1591/ab0af](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0af)
15. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 50–0741, 1996.
16. M.K. Gunde, Vibrational modes in amorphous silicon dioxide, *Physica B: Condensed Matter*, 2000, **292**, no. 3–4, 286–295. doi: [10.1016/S0921-4526\(00\)00475-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00475-0)

-
17. R.R. Toledo, V.R. Santoyo, D.M. Sánchez and M.M. Rosales, Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al_2O_3 by hydrolysis/precipitation method, *Nova Scientia*, 2018, **10** (1), no. 20, 83–99. doi: [10.21640/ns.v10i20.1217](https://doi.org/10.21640/ns.v10i20.1217)
 18. Г.Д. Чукин, *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций*, Москва, ООО “Принта”, 2010, 288 с.
 19. Y. Ji, X. Yang, Z. Ji, L. Zhu, N. Ma, D. Chen, X. Jia and J. Tang, DFT-calculated IR spectrum amide I, II, III band contributions of N-Methylacetamide fine components, *ACS Omega*, 2020, **5**, no. 15, 8572–8578. doi: [10.1021/acsomega.9b04421](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04421)
 20. M.C. Jollands, M. Blanchard and E. Balan, Structure and theoretical infrared spectra of OH defect in quartz, *Eur. J. Mineral.*, 2020, **32**, 311–323. doi: [10.5194/ejm-32-311-2020](https://doi.org/10.5194/ejm-32-311-2020)
 21. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 21–1307, 1954.
 22. Ch. Liu, K. Shih, Yu. Gao, F. Li and L. Wei, Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina, *J. Soils Sediments*, 2012, **12**, 724–733. doi: [10.1007/s11368-012-0506-0](https://doi.org/10.1007/s11368-012-0506-0)

Structure and optical properties of aluminum oxide films (Al_2O_3) after heating in water vapor and vacuum

A.E. Gorodetsky,* A.V. Markin, V.L. Bukhovets, T.V. Rybkina,
Yu.M. Nevolin, R.Kh. Zalavutdinov

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

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

Abstract

Aluminum oxide films are used as low refractive index layers in multilayer dielectric mirrors, which are expected to be used in ITER plasma diagnostic optical systems. In such mirrors, a film with a low refractive index is the outer layer. In addition to the normal operating modes of ITER, a number of emergency modes are assumed, one of which is the destruction of the water cooling system of the first wall, divertor or blanket. In this case, the vacuum chamber is filled with steam, the parameters of which depend on the location of the destruction and on the stage of operation of the reactor at which the accident occurs. The maximum steam parameters are set by a special system that limits the pressure to 150 kPa, and the maximum temperature of 250°C can be the case when an accident occurs during vacuum training of the chamber.

The work examines the interaction of steam with amorphous films of aluminum oxide deposited on glass of the K-9 grades by reactive magnetron sputtering. It has been shown that exposure of a film 300 nm thick at a temperature of 250°C and a steam pressure of 150 kPa for 2 hours is accompanied by intense hydroxylation of the film and the transformation of the entire oxide film into hydroxides. This leads to severe degradation of light transmission, which may cause a change in the optical properties of the dielectric mirror. As a next step, similar steam exposures are planned of the mirrors in which with a low refractive index layers will alternate with layers of oxides with a high refractive index, such as hafnium, tantalum, and zirconium oxides.

Keywords: ITER, loss cooling accident (LOCA), aluminum oxide and hydroxides films.

УДК 620.193.2

О влиянии соотношения октадециламина и бензотриазола на защитные свойства их смеси при камерной обработке стали

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

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

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

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

Аннотация

Коррозионными и электрохимическими методами изучено влияние соотношения октадециламина и бензотриазола на защитное действие их смеси, как камерного ингибитора коррозии стали. Установлено, что антикоррозионное последствие смеси зависит от соотношения компонентов. Наилучшими защитными свойствами обладает ингибитор, содержащий 75% октадециламина. Смесь октадециламина и бензотриазола при камерной обработке стали характеризуется антагонизмом защитного действия, однако ингибитор оптимального состава заметно превосходит по эффективности компоненты. Антагонизм защитного действия октадециламина и бензотриазола может быть связан с кислотно-основными взаимодействиями этих соединений, сопровождающимися снижением давления паров ингибитора. Защитное действие смеси октадециламина и бензотриазола обусловлено стабилизацией пассивного состояния стали, проявляющейся в повышении потенциала питтингообразования и/или противопиттингового базиса в хлоридсодержащих электролитах. Механизм действия изученной смеси “блокировочно – активационный” с доминированием блокировочных эффектов.

Ключевые слова: *сталь, атмосферная коррозия, смесевые камерные ингибиторы, октадециламин, бензотриазол.*

Поступила в редакцию 5.01.2024 г.; После доработки 10.01.2024 г.; Принята к публикации 12.01.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-106-118](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-106-118)

Введение

Защита металлов от атмосферной коррозии – важная техническая задача [1–8]. Один из методов ее решения – применение ингибиторов [8–14]. Среди них эффективностью и технологичностью выделяются парофазные ингибиторы – летучие (ЛИК) и камерные (КИН).

Теории и практике защиты металлов ЛИК посвящено большое число

публикаций [15–26]. КИН менее изучены. Сам метод камерной обработки (КО) металлов разработан в ИФХЭ РАН всего несколько лет назад. Однако, уже сейчас очевидны перспективы его использования в промышленности и ряд преимуществ КИН по сравнению с ЛИК.

КО заключается в воздействии на металлоизделия паров малолетучих в обычных условиях ингибиторов в герметичной камере при повышенных температурах (t) [27–31]. Во время КО на металле из газовой фазы формируются наноразмерные адсорбционные слои ингибиторов, способные длительное время после извлечения изделий из камеры предотвращать их атмосферную коррозию.

Эффективным камерным ингибитором (КИН) атмосферной коррозии стали является смесь октадециламина (ОДА) и 1,2,3-бензотриазола (БТА). Оба компонента малотоксичны и характеризуются при комнатной t низким давлением паров. Однако при нагревании камеры уже до 120°C давление паров этих соединений возрастает на несколько порядков, и их смесь приобретает необходимую для парофазной защиты летучесть. Антикоррозионные свойства этого КИН исследовались в [28]. Однако авторы не анализировали влияние соотношения компонентов смеси на эффективность защиты, полагая, что ОДА и БТА не взаимодействуют друг с другом. Действительно, в отсутствие взаимодействия компонентов состав паров смесевых КИН, определяющий эффективность защиты, не зависит от их соотношения. Тем не менее, *a priori* исключить взаимодействие ОДА и БТА в объеме ингибитора, в газовой фазе и адсорбционных слоях нельзя.

Целью этой работы было изучение влияния соотношения ОДА и БТА на защитное действие смесевого КИН в отношении стали.

Методика эксперимента

Вещества и материалы

Все реактивы, используемые в работе, были категорий “ч” или “хч”. Навески смесевого КИН готовили перетиранием компонент.

В работе использовали плоские образцы и цилиндрические электроды из низкоуглеродистой стали Ст3.

Все образцы были размером 30×50×3 мм и имели отверстие для крепления в камерах и испытательных ячейках.

Цилиндрические электроды были диаметром 10 мм. Один из торцов цилиндров имел отверстие с резьбой для стержня-держателя. Электроды запрессовывали в тefлоновую обойму, чтобы предотвратить взаимодействие боковой поверхности с электролитом. Рабочей поверхностью служили нижние торцы.

Подготовка образцов и электродов

Рабочие поверхности образцов и электродов шлифовали наждачной бумагой зернистостью Р240–Р1500, обезжиривали ацетоном и сушили на воздухе. Далее

их подвешивали на нейлоновых нитях к крышкам камер объемом 0,7 л, содержащих навеску (1 г) КИН. Камеры герметично закрывали и помещали в сушильный шкаф SNOL 50/350, нагретый до 120°C. Продолжительность КО составляла 1 час. Далее камеры остужали, открывали и выдерживали сутки в комнатных условиях. После этого образцы и электроды вынимали и подвергали испытаниям.

Ускоренные коррозионные испытания в условиях ежесуточной конденсации влаги

Плоские образцы подвешивали на нейлоновых нитях к крышкам стеклянных испытательных ячеек емкостью 0,7 л так, чтобы они не соприкасались со стенками и друг с другом. В каждую ячейку заливали 50 мл горячей (50°C) воды, что вызывало интенсивную конденсацию влаги на металле. Раз в сутки остывшую воду заменяли горячей. В течение двух дней с начала испытаний образцы осматривали ежечасно. Далее состояние поверхности контролировали каждые 6 часов. Регистрировали время, через которое на поверхности металла появлялись первые коррозионные повреждения ($\tau_{\text{защ}}$).

Взаимное влияние компонент смесей в коррозионных испытаниях оценивали коэффициентом α [29]:

$$\alpha = \frac{\tau_{\text{защ, изм}}^{\text{ОДА+БТА}}}{\tau_{\text{защ, рас}}^{\text{ОДА+БТА}}},$$

где индекс “изм” относится к величине $\tau_{\text{защ}}$ смеси ОДА и БТА, определенной экспериментально, а “рас” – к результату расчета по формуле:

$$\tau_{\text{защ, рас}}^{\text{ОДА+БТА}} = \frac{\tau_{\text{защ}}^{\text{ОДА}} \cdot \tau_{\text{защ}}^{\text{БТА}}}{\tau_{\text{защ}}^{\text{ИС}}},$$

которая была выведена при допущении об отсутствии взаимодействия компонент смеси. Здесь $\tau_{\text{защ, ис}}$ – время до появления коррозии на образцах в исходном состоянии (ИС).

В соответствии с [29] значение $\alpha=1$ свидетельствует об отсутствии взаимодействия компонент смеси, $\alpha>1$ – о синергизме, а $\alpha<1$ – об антагонизме защитного действия.

Потенциодинамические исследования

Анодные поляризационные кривые снимали при помощи потенциостата IPC-Pro MF (Россия). Опыты проводили в трёхэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного использовали графитовый электрод. Потенциалы (E) измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Электролитом служил боратный буферный раствор с $\text{pH}=7,36$ содержащий 0,001 М NaCl. Опыты проводили при комнатной t и естественной аэрации раствора.

Электроды помещали в ячейку с электролитом и выдерживали 5 минут до

стабилизации E (E_0). После этого их поляризовали в анодную сторону со скоростью развёртки 0,2 мВ/сек. За потенциал питтингообразования ($E_{\text{по}}$) принимали E , при котором анодная плотность тока (i) достигала 0,002 мА/см².

Спектроскопия электрохимического импеданса

В импедансометрических опытах использовали потенциостат, ячейку и электролит, аналогичные описанным выше, а также модуль FRA-2. Импеданс измеряли в потенциостатическом режиме при E_0 с наложением гармонического сигнала в диапазоне частот 0,1–10⁵ Гц при амплитуде 10 мВ.

Спектры электрохимического импеданса интерпретировали в терминах модифицированной эквивалентной схемы Мансфелда [32, 33], приведенной на рисунке 1.

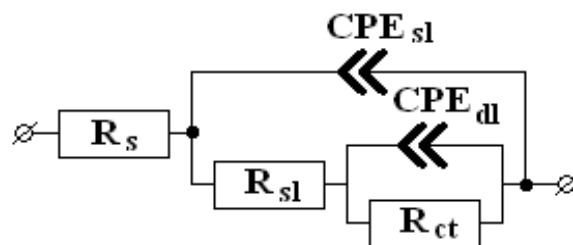


Рисунок 1. Эквивалентная схема.

В этой схеме: R_s – сопротивление объёмного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки; R_{sl} – сопротивление поверхностных слоёв (окисно-гидроксидных и адсорбционных); R_{ct} – поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса; CPE_{sl} – элемент постоянной фазы, характеризующий ёмкость поверхностных оксидных и/или адсорбционных слоёв; CPE_{dl} – элемент постоянной фазы, отражающий ёмкость двойного электрического слоя.

Импеданс элемента постоянной фазы описывали уравнением [34]:

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

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

Расчет номиналов эквивалентной схемы проводили с помощью программы Dummy Circuits Solver Version 2.1 [35].

Степень защиты стальных электродов при КО определяли по формуле:

$$Z = \frac{(R^{\text{ТО, КО}} - R^{\text{ИС}})}{R^{\text{ТО, КО}}} \cdot 100\%,$$

где $R^{\text{ТО, КО}}$ – сумма активных сопротивлений R_{ct} и R_{sl} в эквивалентной схеме для образца металла после КО или термообработки (ТО). Аналогично, $R^{\text{ИС}}$ – сумма R_{ct} и R_{sl} для опытов со сталью в ИС.

Соответствие экспериментальных данных расчетным составляло не менее 98%.

Результаты исследований

Коррозионные испытания в условиях ежесуточной конденсации влаги

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

На образцах стали Ст3 в ИС и прошедших ТО без КИН, первые коррозионные поражения (налет ржавчины) наблюдали уже через 0,5 часа.

КО в парах БТА незначительно тормозила инициирование коррозии. КО ОДА продлевала сроки полной защиты металла до 120 часов.

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

Условия обработки	$\tau_{\text{защ}}, \text{ч}$	α
ИС	0,5	–
ТО без КИН	0,5	–
БТА 100%	3	–
ОДА 100%	120	–
ОДА 25%+БТА 75%	51	0,07
ОДА 50%+БТА 50%	110	0,15
ОДА 75%+БТА 25%	144	0,2

Защитное последствие (ЗП) смесевого КИН зависело от соотношения компонентов ингибитора. С ростом содержания в нем ОДА от 0 до 75% величины $\tau_{\text{защ}}$ увеличивались от 3 до 144 часов. Отметим, что смесь, содержащая 75% процентов ОДА, обладала наилучшими защитными свойствами и превосходила по антикоррозионным свойствам компоненты. В соответствии с [29] это может происходить даже при антагонизме компонент. Действительно, рассчитанные величины α были существенно меньше 1, что свидетельствует об антагонизме ОДА и БТА при камерной защите стали. Логично предположить, что такой антагонизм является следствием взаимодействия слабых основания (ОДА) и кислоты (БТА) в навеске КИН. Такие кислотно-основные взаимодействия сопровождаются снижением давления паров компонент ингибитора и, как следствие, эффективности камерной защиты.

Потенциодинамические исследования

Данные о ЗП КИН, полученные в ходе коррозионных опытов, согласуются с

результатами потенциодинамических исследований.

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

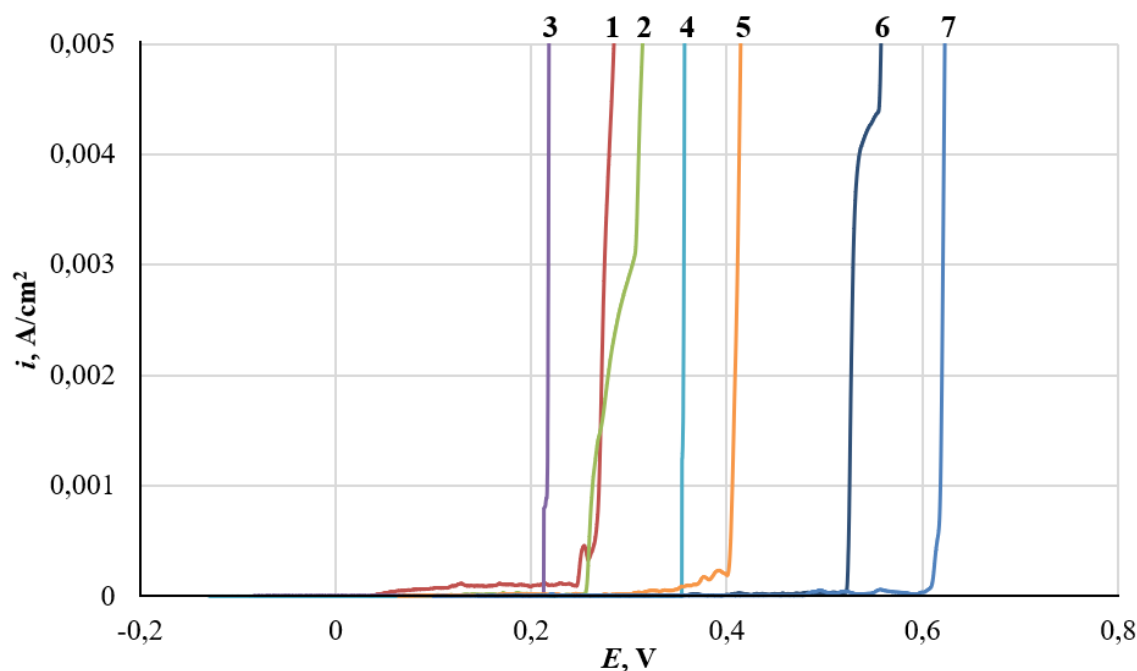


Рисунок 2. Кривые анодной поляризации стали при различных вариантах ее обработки: 1 – ИС, 2 – ТО без КИН, 3 – БТА, 4 – ОДА, 5 – ОДА 25%+БТА 75%, 6 – ОДА 50%+БТА 50%, 7 – ОДА 75%+БТА 25%.

E_0 электродов в ИС составлял 0,035 В (таблица 2). Пробой пассивной плёнки происходил при $E_{по} = 0,250$ В (таблица 2). Общая протяженность пассивной области (противопиттинговый базис, $\Delta E = E_{по} - E_0$) составляла 0,215 В.

ТО без КИН слегка облагораживала оба характеристических значения E , однако фактически не влияла на ΔE .

Таблица 2. Влияние обработки стали в парах КИН на характеристики анодных поляризационных кривых.

Условия обработки	E_0 , В	$E_{по}$, В	ΔE , В
ИС	0,035	0,250	0,215
ТО без КИН	0,070	0,280	0,210
БТА 100%	–0,085	0,210	0,295
ОДА 100%	–0,130	0,345	0,475
ОДА 25%+БТА 75%	0,065	0,400	0,335
ОДА 50%+БТА 50%	0,145	0,520	0,375
ОДА 75%+БТА 25%	0,020	0,610	0,590

КО стали в парах БТА смещала значения E_0 в катодную сторону. Одновременно с этим облегчался пробой пассивной пленки. Значение $E_{по}$ при такой обработке были меньше, чем $E_{по}$ для стали в ИС и стали, подвергавшейся ТО без КИН. Однако величины ΔE слегка возрастали.

После обработки стали парами ОДА E_0 разблагораживался сильнее, чем при обработке электродов БТА. Пробой пассивной пленки заметно затруднялся. Величины $E_{по}$ и ΔE составляли 0,345 и 0,475 В, соответственно.

ЗП адсорбционных пленок смесового ингибитора возрастало симбатно содержанию в нем ОДА. Как и в серии коррозионных опытов наилучшая защита стали ($E_{по}=0,61$ В и $\Delta E=0,59$ В) характеризовала КИН, на 75% состоящий из ОДА. Отметим, что защитные свойства этого ингибитора превышали защитные свойства самого ОДА.

Таким образом, независимо от выбора в качестве критерия защиты $E_{по}$ или ΔE , данные потенциодинамических исследований подтверждают выводы коррозионных опытов. ЗП смесовых КИН зависело от соотношения компонентов. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладал ингибитор, содержащий 75% ОДА.

Спектроскопия электрохимического импеданса

Спектроскопия электрохимического импеданса позволяет получить дополнительную информацию о защитном действии КИН.

Диаграммы Найквиста стальных электродов при различных вариантах обработки приведены на рисунке 3. На всех годографах с разной степенью отчётливости проявляются две дуги полуокружности. Это позволяет применить для их описания схему Мансфелда, характеризующуюся двумя постоянными времени. Ее параметры для различных экспериментов приведены в таблице 3.

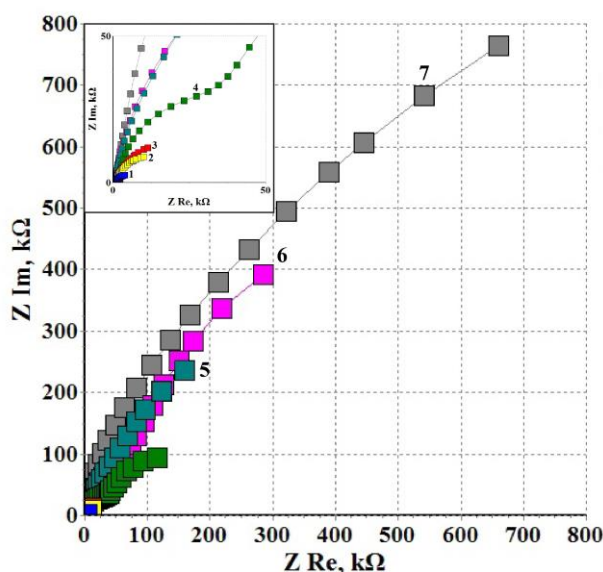


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста стальных электродов при различных вариантах их обработки: 1 – ИС, 2 – ТО без КИН, 3 – БТА, 4 – ОДА, 5 – ОДА 25%+БТА 75%, 6 – ОДА 50%+БТА 50%, 7 – ОДА 75%+БТА 25%.

Для стальных электродов в ИС значение R_{sl} существенно меньше R_{ct} . Это позволяет предположить, что коррозионная стойкость металла определяется скоростью электродных реакций в двойном слое. Емкостная петля в высокочастотной области обусловлена наличием на поверхности воздушнообразованной оксидной пленки. Значения n_{sl} и n_{dl} показывают, что элементы постоянной фазы представляет собой чистую емкость.

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

Условия обработки	R_s $k\Omega \text{ см}^2$	CPE_{sl} $S \cdot s^n / \text{см}^2$	n_{sl}	R_{sl} $k\Omega \text{ см}^2$	CPE_{dl} $S \cdot s^n / \text{см}^2$	n_{dl}	R_{ct} $k\Omega \text{ см}^2$	Z %
ИС	0,95	$3,41 \cdot 10^{-5}$	1,00	7,80	$4,39 \cdot 10^{-5}$	0,89	58,0	–
ТО без КИН	0,46	$6,87 \cdot 10^{-6}$	0,88	76,4	$2,62 \cdot 10^{-5}$	1,00	76,0	56,9
БТА 100%	0,47	$9,02 \cdot 10^{-7}$	0,91	106	$6,87 \cdot 10^{-6}$	0,67	402	87,0
ОДА 100%	0,59	$9,71 \cdot 10^{-7}$	0,85	209	$4,27 \cdot 10^{-6}$	1,00	441	89,9
ОДА 25%+БТА 75%	0,57	$2,91 \cdot 10^{-6}$	0,91	179	$2,81 \cdot 10^{-6}$	0,92	588	91,4
ОДА 50%+БТА 50%	0,59	$1,23 \cdot 10^{-6}$	0,92	207	$2,05 \cdot 10^{-6}$	0,98	926	94,2
ОДА 75%+БТА 25%	0,96	$6,77 \cdot 10^{-7}$	0,93	555	$9,79 \cdot 10^{-7}$	0,64	2880	98,1

ТО электрода приводила к снижению величины CPE_{sl} по сравнению с ИС стали вследствие роста оксида на поверхности. При этом значения R_{sl} возрастали практически в 10 раз. Сравнение величин CPE_{dl} стального электрода до и после ТО свидетельствует о снижении электрохимически активной поверхности металла в 2 раза. ТО сопровождалась увеличением R_{ct} в 1,3 раза. Рост коррозионной стойкости стали после ТО был следствием утолщения оксидной пленки. Величины n_{sl} и n_{dl} фактически не менялись после ТО, что свидетельствует об однородности оксидной пленки и отсутствии диффузионных ограничений при протекании электродных процессов в двойном слое. Z стали за счет ТО составляла 56,9%.

КО стального электрода в парах БТА приводила к снижению CPE_{sl} на 2 порядка, вследствие формирования адсорбционных пленок. Они обладали большим сопротивлением по сравнению с поверхностными слоями на стали в ИС и после ТО. Величины CPE_{dl} также снижались на порядок. Это сопровождалось ростом поляризационного сопротивления примерно в 9 раз. Величина n_{sl} была близка к 1 из-за однородности поверхностных пленок. При этом значение n_{dl} показывает, что электродные процессы неоднородны или осложнены диффузией. Степень защиты стали БТА не превышала 87%.

КО стали ОДА также приводила к снижению значений CPE_{sl} и CPE_{dl} . Причем величины n_{sl} и n_{dl} свидетельствуют об однородности поверхностных слоев и электродных процессов в двойном слое. Величина R_{sl} после обработки в парах ОДА была примерно в 2 раза больше по сравнению с БТА, а значения R_{ct} –

соизмеримы для обоих КИН. Это позволяет сделать вывод, о замедлении ОДА скорости электродных реакций. При этом блокирующее действие пленки ОДА больше, чем в случае БТА. Величина Z для ОДА составляла 89,9%.

КО в парах смесей сопровождалась большим по сравнению с компонентами снижением CPE_{sl} и CPE_{dl} , а также ростом R_{sl} и R_{ct} . Величины n_{sl} и n_{dl} показывают, что поверхностные пленки однородны, а электродные процессы не осложнены диффузией во всех случаях кроме смеси, содержащей 75% ОДА. В этом случае значение n_{dl} свидетельствует о диффузионных ограничениях или неоднородности процессов в двойном слое. По эффективности защиты стали смесевые КИН превосходили компоненты. Для всех изученных смесей Z были выше 90%. Наиболее эффективную защиту стали ($Z = 98,1\%$) обеспечивала смесь, содержащая 75% ОДА.

Таким образом, данные спектроскопии электрохимического импеданса согласуются с результатами коррозионных и вольтамперометрических опытов. ЗП смесевых КИН зависело от соотношения компонентов. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладал ингибитор, содержащий 75% ОДА.

Кроме этого импедансометрия позволяет сделать некоторые заключения, касательно механизмов действия КИН.

Известны два механизма ингибирования коррозии: блокировочный и активационный [12]. Ингибиторы, действующий по первому механизму, снижают скорость коррозии за счет уменьшения площади активной поверхности металла. При этом скорость коррозии на неблокированных участках поверхности не меняется. Активационный механизм подразумевает торможение коррозии за счет изменения кинетики коррозионных процессов, то есть сопровождается изменением их энергии активации. Как правило, оба механизма реализуются одновременно, но их вклад в действие ингибитора может быть различен.

В соответствии с [29] вклад блокировочного механизма действия ингибитора в защиту металла при использовании эквивалентной схемы, изображенной на рисунке 1, характеризуется величиной R_{sl} . При этом коэффициент торможения коррозии за счет блокировки поверхностными слоями ($\gamma_{бл}$) представляет собой отношение сопротивления R_{sl} электрода после его ТО или КО к величине R_{sl} , для металла в ИС:

$$\gamma_{бл} = \frac{R_{sl}^{TO, KO}}{R_{sl}^{ИС}},$$

Коэффициент торможения электрохимической реакции при использовании КИН ($\gamma_{кт}$) определяется, как отношение сопротивлений поляризации R_{ct} для образцов после ТО или КО и стали в ИС:

$$\gamma_{акт} = \frac{R_{ct}^{TO, KO}}{R_{ct}^{ИС}},$$

Величины $\gamma_{бл}$ и $\gamma_{акт}$ при разных вариантах обработки стали приведены в таблице 4. Их сравнение позволяет сделать заключение о смешанном

“блокировочно – активационном” механизме действия изученных КИН. Однако при всех условиях обработки стали соблюдается неравенство $\gamma_{\text{акт}} < \gamma_{\text{бл}}$, что свидетельствует о преобладании блокировочного механизма.

Таблица 4. Степени защиты стали по блокировочному и активационному механизму при разных вариантах обработки.

Условия обработки	$\gamma_{\text{бл}}$	$\gamma_{\text{акт}}$
ТО без КИН	9,80	1,31
БТА 100%	13,6	6,93
ОДА 100%	26,8	7,60
ОДА 25%+БТА 75%	22,9	10,1
ОДА 50%+БТА 50%	26,5	16,0
ОДА 75%+БТА 25%	71,1	49,7

Выводы

1. ЗП смеси ОДА и БТА зависит от соотношения компонентов. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладает КИН, содержащий 75% ОДА.
2. Смесь ОДА и БТА при камерной защите стали характеризуется антагонизмом защитного действия, однако КИН оптимального состава заметно превосходит по эффективности компоненты.
3. Антагонизм защитного действия ОДА и БТА может быть связан с кислотно-основными взаимодействиями этих соединений, сопровождающимися снижением давления паров КИН.
4. Защитное действие смеси ОДА и БТА обусловлено стабилизацией пассивного состояния стали, проявляющейся в повышении потенциала питтингообразования или попротивопиттингового базиса в хлоридсодержащих электролитах.
5. Механизм действия смеси ОДА и БТА “блокировочно – активационный” с доминированием блокировочных эффектов.

Литература

1. А.А. Михайлов, Ю.А. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов, Изд-во Р.В. Першина, 2016, 555 с.
2. И.Л. Розенфельд, *Атмосферная коррозия металлов*, М.: Изд-во АН СССР, 1960, 372 с.
3. Ю.Н. Михайловский, *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты*, М.: Металлургия, 1989, 102 с.
4. Ву Динь Вуй, *Атмосферная коррозия металлов в тропиках*, М.: Наука, 1994, 240 с.
5. S.K. Chawla and J.H. Payer, Atmospheric corrosion: A comparison of indoor vs. outdoor, *Proceedings 11th Int. Corros. Congr*, 1990, 2–17.

-
6. C. Leygraf, I.O. Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, 2nd ed, New Haven, CT, USA, 2016, 152.
 7. C. Leygraf and T.E. Graedel, *Atmospheric corrosion*, John Wiley & Sons, 2000, 187.
 8. K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion. Theories and Methods*, John Willey & Sons, 1976, 194.
 9. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*, М.: Наука, 1985, 277 с.
 10. P.D. Donovan, *Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986, 228 p.
 11. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев: Издательство «Техніка», 1981, 183 с.
 12. J.I. Bregman, *Corrosion inhibitors*, Pergamon Press, New York, 1963.
 13. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, 1996, New York, Plenum Press, 283 pp.
 14. О.И. Гуляницкий, *Летучие ингибиторы коррозии черных металлов*, 1958, Челябинск: Челябинское книжное издательство, 75 с.
 15. C. Fiaud, *Theory and practice of vapour phase inhibitors*, in: *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*, The Institute of Materials, London, 1994, 1–11.
 16. A. Subramanian, M. Natesan, V.S. Muralidharan, K. Balakrishnan and N. Vasudevan, An Overview: Vapor Phase Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 2000, 56(2), 144–155.
 17. Yu.I. Kuznetsov, Fundamental and Practice of Volatile Corrosion Inhibitors of Atmospheric Corrosion of Metals, *Proceedings of 6th All Polish Corrosion Conference KORROZJA '99*, 1999, 425.
 18. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Progress in the Fundamental of Volatile Inhibitors of Atmospheric Corrosion of Metals, in: *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*, 2004, 3, NACE International, Houston, P.II-1-18, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, 12(4), 2171–2197 2195
 19. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile Corrosion Inhibitors: a review, *AntiCorros. Methods Mater.*, 2005, 52(2), 71–77. doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
 20. 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(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)
 21. A.I. Altsybeeva, V.V. Burlov, N.S. Fedorova, T.M. Kuzinova and G.F. Palatik, Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. II. Prediction of the efficiency of volatile inhibitors of atmospheric corrosion of steel (with Schiff and Mannich bases as examples), *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, 1(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)

-
22. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and M.A. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7(2), 126–150 doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
 23. S. Gangopadhyay and P.A. Vahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, 15(4), 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
 24. Yu.I. Kuznetsov, The Role of Irreversible Adsorption in the Protection Action of Volatile Corrosion Inhibitors, *CORROSION 98*, USA, NACE, Houston, San Diego, 1998, Paper No 242.
 25. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Beltran, Technological Applications of Volatile Corrosion Inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, 36(3), 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
 26. Пат. 2649354 РФ, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов и А.Ю. Лучкин. Способ защиты металлов от атмосферной коррозии, 02.04.2018.
 27. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 2, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
 28. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Material.*, 2021, 14(23), 7181. doi: [10.3390/ma14237181](https://doi.org/10.3390/ma14237181)
 29. O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva and D.S. Kuznetsov, A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 3, 340–351. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-5)
 30. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 4, 657–672. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12)
 31. F. Mansfeld, M.W. Kending and S. Tsai, Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. *Corrosion*, 1982, 37, 301–307. doi: [10.5006/1.3621688](https://doi.org/10.5006/1.3621688)
 32. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, 25, 187–202. doi: [10.1007/BF00262955](https://doi.org/10.1007/BF00262955)
 33. E. Barsoukov and J.R. Macdonald (ed.), *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons, 2018.
 34. A.I. Shcherbakov, I.G. Korosteleva, I.V. Kasatkina, V.E. Kasatkin, L.P. Kornienko, V.N. Dorofeeva, V.V. Vysotskii and V.A. Kotenev, Impedance of an Aluminum Electrode with a Nanoporous Oxide, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, 55, 689–694. doi: [10.1134/S2070205119040208](https://doi.org/10.1134/S2070205119040208)

Effect of the octadecylamine:benzotriazole ratio on the protective properties of their mixture in the chamber treatment of steel

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

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

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

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

Abstract

The effect of the octadecylamine:benzotriazole ratio on the protective effect of their mixture as a chamber inhibitor of steel corrosion has been studied by corrosion and electrochemical methods. It has been found that the anticorrosive aftereffect of the mixture depends on the ratio of the components. The inhibitor containing 75% of octadecylamine has the best protective properties. The mixture of octadecylamine and benzotriazole in the chamber treatment of steel is characterized by an antagonism of the protective action, but the inhibitor with the optimum composition is noticeably superior in efficiency to each component alone. The antagonism of the protective effect of octadecylamine and benzotriazole may be due to the acid-base interactions of these compounds accompanied by a decrease in the inhibitor vapor pressure. The protective action of the octadecylamine:benzotriazole mixture is caused by a stabilization of the passive state of steel that manifests itself as an increase in the pitting potential and/or anti-pitting base in chloride-containing electrolytes. The mixture studied acts by the "blocking-activation" mechanism with predominance of blocking effects.

Keywords: steel, atmospheric corrosion, mixed chamber inhibitors, octadecylamine, benzotriazole.

УДК 620.197.3

Ингибированные бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6

Д.О. Чугунов и Ю.А. Кузенков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., д.31/4,
E-mail: osvpkz@outlook.com

Аннотация

Алюминиевые сплавы с повышенным содержанием Mg (выше 4,5%) обладают высокой прочностью, но более чувствительны к коррозии, чем сплавы с низким содержанием Mg. Для защиты алюминиевых сплавов можно применять конверсионные покрытия, получаемые методом химического оксидирования. Ранее показано, что щелочной бесхроматный конвертирующий состав ИФХАНАЛ-3 позволяет получать конверсионные покрытия с высокими защитными свойствами на поверхности сплава. В настоящей работе были исследованы модификации бесхроматных ингибированных конверсионных покрытий ИФХАНАЛ-3 с целью получения на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6 покрытий с высокими защитными свойствами. Эффективность получаемых покрытий оценивалась по результатам коррозионных и электрохимических испытаний. В качестве усиления защитного эффекта применялись модифицирующие добавки.

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

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.; После доработки 5.12.2023 г.; Принята к публикации 7.12.2023 г

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-119-126](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-119-126)

Введение

С повышением содержанием магния в алюминиевом сплаве (выше 4,5%) растёт его прочность, поэтому такие сплавы относят к «полутвёрдым» и даже к «твёрдым» сплавам. Такие сплавы применяют в автомобилестроении, авиастроении и судостроении [1–3]. Длительное воздействие неблагоприятных условий на эти сплавы может приводить к питтинговой коррозии и межкристаллитному растрескиванию по границам зерен, это происходит из-за наличия β -фазы (Al_3Mg_2) [3, 4].

Одним из способов защиты алюминиевых сплавов от коррозионных разрушений являются конверсионные покрытия, получаемые методом химического оксидирования. Как правило, в качестве оксидирующего реагента использовались соединения на основе Cr(VI) [5], но из-за высокой токсичности и

канцерогенного действия их применение в настоящее время ограничено [6]. В качестве альтернативы используются фосфаты и соли на основе Се и Zr, которые, не смотря на эффективность, также являются опасными веществами.

Поиск и исследование способов защиты алюминиевых сплавов привели к созданию конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3, являющегося экологически безопасным, и как показали исследования [7, 8], способным эффективно защищать поверхность алюминиевых сплавов от коррозионного воздействия.

Стоит также отметить, что усилить защитное действие конверсионных покрытий, можно путем наполнения их в растворах органических ингибиторов коррозии.

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на образцах алюминиевых сплавов АМг5 и АМг6 размером 50×25 мм. Состав сплавов приведён в Таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сплавов АМг5 и АМг 6, %

Сплав	Al	Mg	Fe	Si	Mn	Zn	Cu	Ti	Be
АМг5	91,9–94,68	4,8–5,8	до 0,5	до 0,5	0,3–0,8	до 0,2	до 0,1	0,02–0,1	0,0002–0,005
АМг6	91,1–93,68	5,8–6,8	до 0,4	до 0,4	0,5–0,8	до 0,2	до 0,1	0,02–0,1	0,0002–0,005

Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ($t=65–67^{\circ}\text{C}$), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе HNO_3 , снова промывали водой и сушили. После выдержки в течение суток в эксикаторе над хлористым кальцием образцы взвешивали на аналитических весах ($\pm 0,0001\text{г}$), а затем погружали в щелочной конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-3 ($t=80–90^{\circ}\text{C}$). После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч и взвешивали.

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

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

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

см².

После оксидирования покрытия наполняли при погружении образцов на 1 ч в горячую дистиллированную воду (98–100°C) с ингибитором коррозии ИФХАН-25 (на основе карбоксилатов) [9].

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

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

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

Результаты и их обсуждения

Ингибированные бесхроматные покрытия были исследованы на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6. Ранее было показано, что наполнение конверсионного покрытия ингибитором коррозии ИФХАН-25, позволяет получить стойкое к коррозионному воздействию покрытие.

В ходе текущих исследований в целях повышения эффективности защиты алюминиевых сплавов, температура конвертирующей обработки была повышена до 90°C, а также были применены модификаторы в виде 1,2,3-БТА, 5-мБТА и Трилон Б. Как видно из результатов поляризационных измерений на АМг5 (рисунок 1) повышение температуры приводит к увеличению защитного эффекта получаемого покрытия. $E_{\text{пт}}$ смещается в положительную сторону на ~550 мВ по сравнению с покрытием, полученным при 80°C. Покрытия, полученные в растворах с добавлением трилона Б и 5-мБТА, показывают близкие защитные свойства. Для них $E_{\text{пт}}$ составляет 110–140 мВ для покрытий, полученных при 80°C, и 200–450 мВ – при 90°C. Самый слабый результат показывает добавление в конвертирующий состав 1,2,3-бензотриазола (БТА). Для такого покрытия $E_{\text{пт}}$ колеблется в области – 70 мВ ÷ +70 мВ.

Потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$) на образцах АМг6 с КП при 80°C находится в более отрицательной области, чем на электродах АМг5 (Рисунок 1а). При этом вместо добавления Трилон Б в конвертирующем составе использовали NaF, так как применение Трилон Б приводило к значительному снижению защитных свойств КП. Однако добавление NaF также не приводило к усилению защитного эффекта покрытия. Незначительное усиление наблюдалось при добавлении в конвертирующий состав БТА и 5-мБТА, смещая $E_{\text{пт}}$ на 30 и 170 мВ соответственно. Повышение температуры до 90°C (Рисунок 1б) никак не сказалось на эффективности покрытия с ИФХАНАЛ-3, при этом наличие

модифицирующих добавок 5-мБТА и БТА позволило сместить $E_{\text{пт}}$ в положительную сторону на 250 и 480 мВ относительно немодифицированного образца. Покрытия с добавлением NaF при 90°C показали такие же результаты, как и немодифицированные КП.

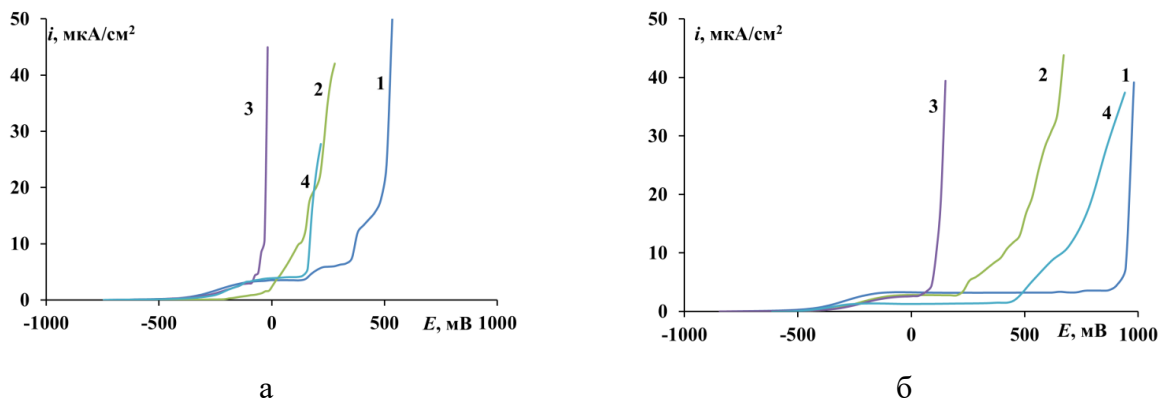


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые ингибированных покрытий на сплаве АМг5 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), полученных при температурах 80°C (а) и 90°C (б) с модифицирующими добавками: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3+Трилон Б, 3 – ИФХАНАЛ-3+БТА, 4 – ИФХАНАЛ-3+5-мБТА.

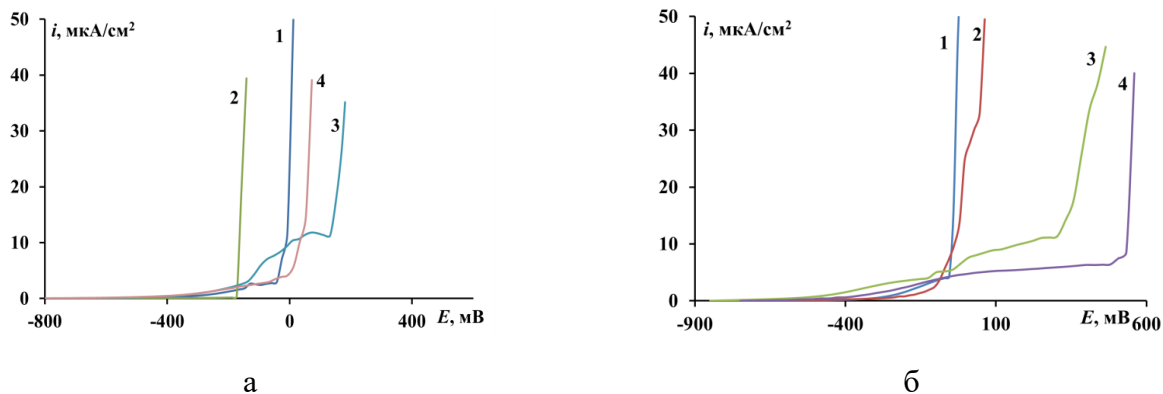


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые ингибированных покрытий на сплаве АМг6 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), полученных при температурах 80°C (а) и 90°C (б) с модифицирующими добавками: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3+NaF, 3 – ИФХАНАЛ-3+5-мБТА, 4 – ИФХАНАЛ-3+БТА.

Одним из параметров покрытия, на который влияет изменение рН конвертирующего состава, является толщина получаемой оксидной плёнки (таблица 2). Однако между данными по толщине покрытий и результатами поляризационных измерений нет прямой корреляции. Так в случае исходного немодифицированного покрытия толщина оксидной плёнки незначительно растёт для АМг5 и уменьшается в случае АМг6. Для покрытий, полученных в растворе с добавлением 5-мБТА и NaF, изменение толщины покрытия чуть более выражено, а для покрытий, полученных в растворах с добавлением Трилона-Б и БТА

изменения незначительны. По-видимому, состав покрытия оказывает значительно большее влияние на защитные свойства оксидной плёнки, чем изменение её толщины.

Таблица 2. Толщины конверсионных покрытий на сплавах АМг5 и АМг6, мкм.

	АМг5		АМг6	
	80°С	90°С	80°С	90°С
ИФХАНАЛ-3	2,4	2,8	5,38	4,9
ИФХАНАЛ-3+NaF	–	–	4,4	4,9
ИФХАНАЛ-3+Трилон Б	3,1	2,9	–	–
ИФХАНАЛ-3+БТА	4,1	4	3,9	4,2
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА	4,4	4,6	4,7	3,1

Так из Таблицы 3 видно, что добавление модификаторов влияет на состав КП, в случае добавления Трилон Б значительно снижается содержание оксида Mg, что в свою очередь гомогенизирует покрытие, однако адсорбция ингибитора ИФХАН-25 не увеличивается. Применение 5-мБТА в качестве модификатора влияет только на увеличение скорости роста покрытия, позволяя получить более толстый и плотный оксидный слой, и почти не отличается по количественному составу от немодифицированного образца.

Таблица 3. Содержание элементов в покрытиях, полученных на сплаве АМг5 по данным РФЭС.

КП	Содержание элементов в покрытии, % масс			
	Al	Mg	Si	C
ИФХАНАЛ-3*	18,4	7,8	3,2	29,1
ИФХАНАЛ-3+Трилон Б*	27,4	1,7	2,2	28,7
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА*	17,9	8,5	3,3	29,7

В случае сплава АМг6 (Таблица 4) добавление 5-мБТА приводит к более эффективной адсорбции ингибитора в связи с вероятным уменьшением оксидов других легирующих компонентов сплава, за счет чего массовая доля Al оказывается выше. В присутствии БТА доля оксида алюминия в покрытии снижается, как и оксида магния, что может свидетельствовать о наличии оксидов других легирующих элементов.

Коррозионные испытания проводили в камере влажности Г-4, при этом все образцы предварительно наполняли раствором ингибитора ИФХАН-25. Результаты этих испытаний и поляризационных измерений неплохо согласуются между собой. Как видно из таблицы 5, покрытие с Трилоном Б оказывается немного лучше немодифицированного покрытия, у которого время до появления первых питтингов достигает 16 суток. Такой же результат показывает и

модифицированное с помощью 5-мБТА покрытие. В то же время покрытие, полученное в ИФХАНАЛ-3, на сплаве АМг6 противостоит коррозии в течение 26 суток, что на 10 суток больше, чем у сплава АМг5. Добавление же в конвертирующий состав БТА и 5-мБТА позволяет увеличить коррозионную стойкость покрытия до 38 суток в обоих случаях, что говорит о высокой эффективности такого вида обработки поверхности сплава.

Таблица 4. Элементный состав конверсионных покрытий на сплаве АМг6.

КП	Содержание элементов в покрытии, % масс			
	Al	Mg	Si	C
ИФХАНАЛ-3* (80°C)	19,8	8,6	2,8	25,8
ИФХАНАЛ-3 + БТА* (90°C)	14,1	7,0	2,8	33,0
ИФХАНАЛ-3 + 5-метил БТА* (90°C)	26,6	8,5	2,2	42,4

«*» – наполнение в растворе ингибитора ИФХАН-25

Таблица 5. Результаты коррозионных испытаний конверсионных покрытий на сплавах АМг5 и АМг6, наполненных ИФХАН-25, в камере влажности Г-4.

КП	Время до появления первых питтингов, сут	
	АМг5	АМг6
ИФХАНАЛ-3	16	26
ИФХАНАЛ-3+Трилон Б	19	–
ИФХАНАЛ-3+БТА	–	38
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА	19	38

Выводы

1. Повышение температуры обработки в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 до 90°C позволяет повысить защитные свойства получаемого покрытия и адсорбцию ингибитора коррозии ИФХАН-25 на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6.
2. Добавление модифицирующих добавок Трилон Б, БТА и 5-мБТА к конвертирующему составу ИФХАНАЛ-3 позволяют стабилизировать получаемые покрытия, ускорить их рост и повысить эффективность адсорбции ингибитора ИФХАН-25, что в свою очередь повышает защитный эффект конверсионных покрытий, который подтверждается результатами электрохимических и коррозионных испытаний.

Список литературы

1. В.С. Синявский и В.Д. Васильков, Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986, С. 386.

-
2. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов. Под ред. Джозефа Р. Дейвиса. М.: НПП «АППАЛ», 2016, С. 333.
 3. M.E. McMahon, R.L. Haines, P.J. Steiner, J.M. Schulte, S.E. Fakler and J.T. Burns, Beta phase distribution in Al-Mg alloys of varying composition and temper, *Corros. Sci.*, 2020, 169, 108618. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108618](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108618)
 4. L. Guan, Y. Zhou, B. Zhang, J.Q. Wang, E.-H. Han and W. Ke, Influence of aging treatment on the pitting behavior associated with the dissolution of active nanoscale β -phase precipitates for an Al–Mg alloy, *Corros. Sci.*, 2016, 103, 255–267. doi: [10.1016/j.corsci.2015.11.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.026)
 5. J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R.L. McCreery and G.S. Frankel, Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3, *Surf. Coat. Technol.*, 2001, 140(1), 51–57. doi: [10.1016/S0257-8972\(01\)01003-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01003-9)
 6. Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001 Adapting to technical progress for the 28th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions concerning the classification, packaging and labeling of hazardous substances relation to the EEA). Official Journal L 225, 21/08/2001, p. 0001–0333.
 7. Y.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, S.V. Oleynik and V.L. Voititsky, Protective chromate-free conversion coatings on AMg6 aluminum alloy with different types of surface treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, 11(2), 541–552. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-5)
 8. Y.A. Kuzenkov, C.D. Hong and V.A. Karpov, Corrosion protection of aluminum alloys with chromate-free inhibited conversion coatings in a tropical climate, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, 11(4), 1692–1702. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-18)
 9. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В, Химическое оксидирование сплава АМг3 в щелочных молибдатсодержащих растворах, *Защита металлов*, 2003, 39(3). 352–356.

Inhibited chromate-free conversion coatings on aluminum alloys AMg5 and AMg6.

D.O. Chugunov and Yu.A. Kuzenkov

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

E-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

Aluminum alloys with a high Mg content (above 4.5%) have high strength, but are more sensitive to corrosion than alloys with a low Mg content. To protect aluminum alloys, conversion coatings obtained by chemical oxidation can be used. It was previously shown that the alkaline chromate-free converting composition of IFKHANAL-3 makes it possible to obtain conversion coatings with high protective properties on the surface of the alloy. In this work, modifications of chromate-free inhibited conversion coatings IFKHANAL-3 were investigated in order to obtain coatings with high protective properties on aluminum alloys AMg5 and AMg6. The effectiveness of the coatings obtained was evaluated based on the results of corrosion and electrochemical tests. Modifying additives were used to enhance the protective effect.

Keywords: *aluminum, conversion coatings, pitting corrosion, corrosion inhibitors.*

УДК 620.197.3

Защита меди и сплава МНЖ5-1 в нейтральном растворе кислотным красителем

М.О. Агафонкина* и Н.П. Андреева

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

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

Аннотация

Изучена возможность красителя кислого фуксина эффективно ингибировать коррозию меди и ее сплава МНЖ5-1 в боратном буфере с pH 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl, а также в более агрессивном растворе 3,5% NaCl. Коррозионные испытания меди в хлоридсодержащих растворах показали, что в растворе с 10 ммоль/л хлорида натрия введение 1 ммоль/л КФ обеспечивает степень защиты $Z=97,7\%$, введение 1,5 ммоль/л КФ полностью защищает медь от коррозионных поражений. В растворе с 3,5% хлорида натрия степень защиты КФ для тех же концентраций снижается до $Z=63,2\%$. Коррозионные испытания сплава МНЖ5-1 в 10 ммоль/л растворе NaCl с добавкой 1 ммоль/л КФ дает Z около 48%, которая остается неизменной при дальнейшем увеличении концентрации кислого фуксина.

Ключевые слова: медь, сплав МНЖ5-1, свободная энергия адсорбции, трифенилметановые красители, пассивность, эллипсометрия, коррозия, хлоридный раствор.

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.; После доработки 29.02.2024 г.; Принята к публикации 29.02.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-1-127-136

Введение

Кислый фуксин (КФ) – кислотный пурпурный краситель с химической формулой $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$. Это вещество относится к ряду трифенилметановых соединений, которые известны как синтетические красители широкого спектра применения (ткани, бумага, чернила, карандаши) и как противомикробные средства в медицине [1–4]. Промышленная и экономическая доступность этого вещества привлекает внимание исследователей, изучающих эффективность органических соединений в качестве ингибиторов кислотной коррозии сталей.

В настоящее время известно немало работ, в которых красители рассматриваются как потенциальные ингибиторы коррозии (ИК) стали и меди в кислых и углекислых средах. В [5] изучены ингибирующие свойства органических красителей: сафранина, тимолового синего и флуоресцеина натрия на низкоуглеродистой стали в 1,0 М растворе H_2SO_4 . Газометрическим методом показано, что исследованные соединения действуют как эффективные ингибиторы кислотной коррозии. Их защитный эффект возрастает с ростом концентрации ($C_{\text{ин}}$) для сафранина и тимолового синего, но снижается для флуоресцеина натрия. В 2,0 М растворе H_2SO_4 краситель конго красный также способен препятствовать коррозии низкоуглеродистой стали. Эффективность ингибирования им возрастает с ростом концентрации, но снижается с повышением температуры [6]. Молекулы ИК физически адсорбируются на поверхности металла по изотерме Флори–Хаггинса.

В нейтральных средах соединения класса синтетических красителей в качестве ИК металлов изучались реже. В водном растворе, содержащем 3,5% NaCl, исследовали влияние экологически чистого имидазопиримидинового красителя (ИПК) на коррозию меди [7]. Изучалось и изменение гидрофобности поверхности меди с помощью измерений контактного угла (Θ_c) без и в присутствии ИПК в этом растворе. Полированная поверхность медной пластины характеризуется $\Theta_c = 69,8^\circ$, что свидетельствует о гидрофильности. Обработка в растворе 0,8 ммоль/л ИПК увеличивает Θ_c в зависимости от продолжительности погружения 24 и 48 ч до $75,3^\circ$ и $104,5^\circ$, соответственно. Переход к гидрофобной поверхности благодаря вызванной адсорбцией ИПК на меди сопровождается снижением её шероховатости, что подтверждено методом СЭМ. Показано, что при $C_{\text{ин}} = 0,64$ и 0,80 ммоль/л степень защиты ингибирования $Z = 90,85$ и 92,79%, соответственно.

Возможность КФ замедлить коррозию металлов обусловлена его адсорбцией, связанной с особенностями молекулярной структуры, а, именно, наличием трех амино- и двух сульфогрупп [8]. Действительно, полимерные комплексы, полученные на поверхности стали в растворах кислот в присутствии КФ описаны в работах [9–11]. В растворе 2 М HCl защитная пленка состоит из смеси оксидов и гидроксидов железа, непосредственно примыкающих к металлу. Поверх этого слоя располагается связанный с ним химически слой полимерного комплекса молекул трифенилметана и катионов Fe(II). Выше располагаются слои органического ингибитора, соединенные между собой и с нижележащим слоем полимерного комплекса физическими силами.

В растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 защитный слой преимущественно состоит из химически связанного со стальной поверхностью (или покрывающей ее смесью оксидов и гидроксидов железа) полимерного комплекса, образованного молекулами трифенилметана, роданид анионами и катионами Fe(II). Вместе с тем, можно предположить, что КФ способен образовать защитные слои не только в кислотах, но и нейтральных средах.

Целью настоящей работы является изучение возможности красителя КФ эффективно ингибировать коррозию меди и ее сплава МНЖ5-1 в боратном буфере с рН 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl, а также и более агрессивном растворе с массовым содержанием 3,5% NaCl.

2. Методика эксперимента

Работа проводилась на меди М1 и сплаве МНЖ5-1, состав которого представлен ниже.

Таблица 1. Химический состав сплава МНЖ5-1 (в %).

Ni+Co	Fe	C	Si	S	P	Cu	Zn	Sb	Sn	Примесей
5–6,5	1–1,4	до 0,03	до 0,15	до 0,01	до 0,04	90,6–93,7	до 0,5	до 0,005	до 0,1	всего 0,7

В исследованиях использовали коммерческий КФ (Рисунок 1), с молекулярной массой 585,5 ед.

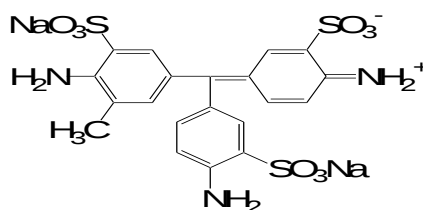


Рисунок 1. Структурная формула кислого фуксина.

Ранее нами [12] получены изотермы адсорбции КФ на поверхности меди и сплава МНЖ5-1 при $E=0,0$ В из боратного буферного раствора рН 7,4. Адсорбция КФ адекватно описывается полным уравнением Темкина:

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

где $B_{\max}$, $B_{\min}$ адсорбционные постоянные, f – фактор энергетической неоднородности поверхности. Решение этого уравнения приведено в [13].

В Таблице 2 приведены адсорбционные характеристики для КФ на поверхности электродов из меди и её сплава. В ней для сравнения приведены аналогичные данные для адсорбции бензотриазола (БТА) [14, 15].

Можно заметить, что для обоих ингибиторов переход от меди к сплаву МНЖ5-1 существенно облегчает адсорбцию. Особенно ярко это проявляется в случае КФ величина $-\Delta G_{a,\max}^0$ для которого возрастает на 30,9 кДж/моль.

Таблица 2. Свободная энергия адсорбции КФ и БТА на поверхности меди и сплава МНЖ5-1 из боратного буферного раствора pH 7,4.

Ингибиторы на электроде при $E = 0,0$ В	$-\Delta G_{a,max}^0$, кДж/моль
БТА на меди [13]	52,5
БТА на МНЖ5-1 [14, 15]	73,1
КФ на меди	55,4
КФ на МНЖ5-1	86,3

Анодные поляризационные кривые снимали в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl, на электродах из меди М1 (99,9% Cu) (площадь 0,785 см²) и МНЖ5-1 (площадь 0,50 см²) в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-Pro (ИФХЭ РАН, Москва). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости и обезжиривали ацетоном. Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения, пересчитанные в статье на стандартный водородный электрод.

После удаления воздушнообразованной плёнки оксида меди (выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E = -0,65$ В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{кор}$. После установления новой величины $E_{кор}$, формирующегося после адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор ИК, снимали поляризационные кривые со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с. Потенциал локальной депассивации меди ($E_{пт}$) хлоридами определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{пт}$ составляет 0,02 В.

На Рисунках 2, 3 представлены анодные поляризационные кривые меди и её сплава МНЖ5-1 в хлоридно-буферном растворе pH 7,4.

На медном электроде КФ во всем исследованном интервале $C_{ин}$ не способен подавлять второй пик плотности анодного тока (при $E = 0,30$ В). Согласно диаграмме состояний Пурбэ для меди [16] при $E = 0,30$ В происходит окисление Cu^+ до Cu^{2+}



$$E = 0,747 - 0,0591pH$$

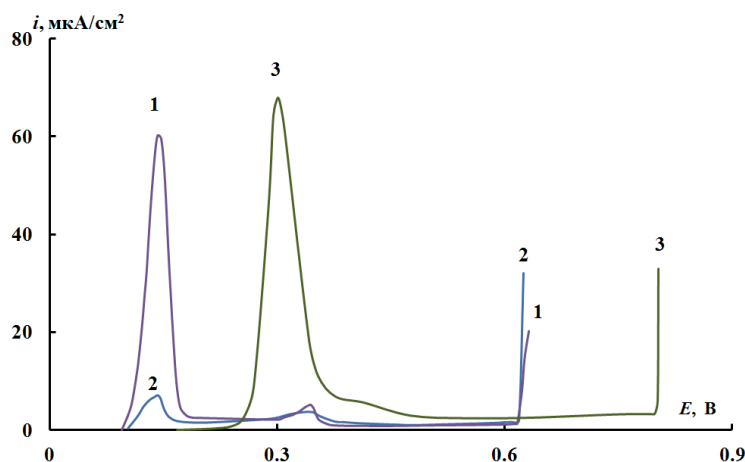


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе с pH 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl без (1) и с добавкой КФ (в ммоль/л): 2 – 0,008; 3 – 0,85.

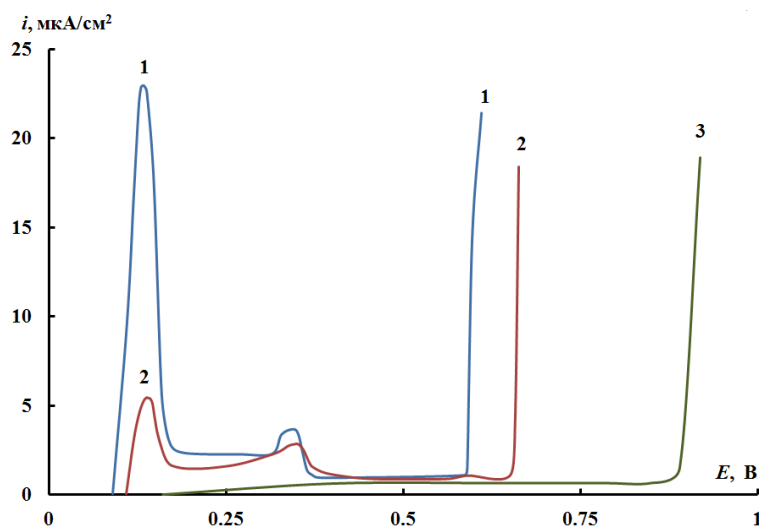


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе с pH 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl без (1) и с добавкой КФ (в ммоль/л): 2 – 0,004; 3 – 1,0.

При достижении $C_{\text{ин}} = 0,85$ ммоль/л увеличивается плотность тока второго пика до 68 мА/см^2 . Как мы показали ранее [17] рост анодных пленок на меди происходит нелинейно с потенциалом. Если после удаления оксидной пленки при $E = -0,65 \text{ В}$ переключить потенциал к $E = 0,3 \pm 0,1 \text{ В}$, то через 3 часа оксидная пленка начинает растворяться. Видимо, при $C_{\text{ин}} \geq 0,85$ ммоль/л происходит образование растворимых комплексов КФ с катионами Cu^{2+} .

На сплаве МНЖ5-1 (Рисунок 3) в том же диапазоне $C_{\text{ин}}$ КФ происходит подавление сначала первого пика плотности анодного тока ($C_{\text{ин}} = 0,008$ ммоль/л), а затем второго пика ($C_{\text{ин}} = 0,014$ ммоль/л). Для существенного ингибирования

депассивации сплава требуется присутствие меньшей добавки КФ, чем в случае меди. Например, для достижения $E_{\text{пт}} = 0,8$ В на меди необходимо 0,85 ммоль/л КФ, а на сплаве – лишь $C_{\text{ин}} = 0,40$ ммоль/л.

Коррозионные исследования меди и сплава МНЖ5-1 проводили в дистиллированной воде с добавлением 10 ммоль/л NaCl и с массовым содержанием последнего 3,5%. Пластины металлов перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 360 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Погрешность при взвешивании составляла 0,0005 г. Затем образцы помещали в раствор хлорида с добавками КФ различной концентрации, которые стояли при комнатной температуре $t = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$ и естественной аэрации раствора. Все хлоридные растворы, в которых проводили коррозионные испытания, нейтрализовали до pH 7 с помощью введения гидроксида натрия.

По истечении 7 суток пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии и снова взвешивали. По разнице масс пластины до и после испытаний, рассчитывали скорости коррозии в фоновом (K_0) и ингибированном растворе ($K_{\text{ин}}$) определяли степень защиты металла по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{ин}}}{K_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

Коррозионные испытания меди (Таблица 3) в 3,5%-ном хлоридном растворе с добавкой 1 ммоль/л КФ дает степень защиты Z , рассчитанную по Уравнению 3, около 60%. При увеличении добавки до 2 ммоль/л степень защиты возрастает до 68%.

При переходе к раствору с 10 ммоль/л хлорида натрия введение 1 ммоль/л КФ обеспечивает степень защиты $Z = 97,7\%$, введение 1,5 ммоль/л КФ полностью защищает медь от коррозионных поражений (Таблица 4).

Коррозионные испытания сплава (Таблица 5) в 10 ммоль/л хлоридном растворе с добавкой 1 ммоль/л КФ дает степень защиты Z около 48%. При увеличении добавки до 1,5 ммоль/л степень защиты не изменяется. В более агрессивном растворе (3,5%-ный раствор хлорида натрия) испытания не проводили, так как в более мягких условиях нет достижения высоких степеней защиты. Сплав МНЖ5-1 по своим адсорбционным и защитным свойствам намного превосходит медь, но уступает меди по степени защиты. Объяснение этого факта заключается в том, что при потенциале коррозии поверхность медного сплава, как показано методом РФЭС в [18], обогащена оксидами и гидроксидами железа. Анализируя результаты элементного анализа при потенциале коррозии и потенциале окисления $E = 0,2$ В пришли к выводу, что входящий в состав сплава МНЖ5-1 компонент железо снижает устойчивость сплава к агрессивному действию хлорид-ионов и образует растворимые комплексы с КФ.

Таблица 3. Коррозионные испытания меди в 3,5% растворе хлорида натрия в течение 7 суток при естественной аэрации раствора с нейтрализацией раствора до pH 7.

<i>C</i> , ммоль/л	Исходный pH раствора	Скорость коррозии <i>K</i> , г/м ² ·сут	Степень защиты, <i>Z</i> , %
0	6,20	0,88	–
0,25	6,28	0,86	2,1
0,50	6,13	0,44	50,0
0,75	5,90	0,39	55,6
1,0	5,40	0,35	60,5
1,5	3,75	0,32	63,2
2,0	3,62	0,28	68,1

Таблица 4. Коррозионные испытания меди в 10 ммоль/л растворе хлорида натрия в течение 7 суток при естественной аэрации раствора с нейтрализацией раствора до pH 7.

<i>C</i> , ммоль/л	Исходный pH раствора	Скорость коррозии <i>K</i> , г/м ² ·сут	Степень защиты, <i>Z</i> , %
0	6,2	0,87	–
0,25	4,86	0,07	91,5
0,50	4,02	0,063	92,7
0,75	3,90	0,04	95,1
1,0	3,66	0,02	97,7
1,5	3,41	0,0	100

Таблица 5. Коррозионные испытания сплава МНЖ5-1 в 10 ммоль/л растворе хлорида натрия в течение 7 суток при естественной аэрации раствора с нейтрализацией раствора до pH 7.

<i>C</i> , ммоль/л	Исходный pH раствора	Скорость коррозии <i>K</i> , г/м ² ·сут	Степень защиты, <i>Z</i> , %
0	6,2	0,73	–
0,25	4,86	0,43	41
0,50	4,02	0,40	45
0,75	3,90	0,38	48
1,0	3,66	0,38	48
1,5	3,41	0,37	49

Выводы

1. Коррозионные испытания меди в хлоридсодержащих растворах показали, что в растворе с 10 ммоль/л хлорида натрия введение 1 ммоль/л КФ обеспечивает степень защиты $Z = 97,7\%$, увеличение $C_{\text{ин}}$ до 1,5 ммоль/л КФ полностью защищает медь от коррозионных поражений. В растворе с 3,5% хлорида натрия степень защиты КФ для тех же концентраций снижается до $Z = 63,2\%$.
2. Коррозионные испытания сплава МНЖ5-1 в 10 ммоль/л растворе NaCl с добавкой 1 ммоль/л КФ дает Z около 48%, которая остается неизменной при дальнейшем увеличении концентрации КФ.

Список литературы

1. К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, Т. 2, Перевод с англ., под ред. Вульфсона Н.С., Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1957, 805–846.
2. М.А. Чекалин, Б.В. Пассет и Б.А. Иоффе, *Технология органических красителей и промежуточных продуктов: Учебное пособие для техникумов*, 2-е изд. перераб., Л.: Химия, 1980, 338–352.
3. C. Gese, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 3873–3898. doi: [10.1016/j.corsci.2011.08.006](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.006)
4. А.В. де Векки, *Прикладная химия синтетических красителей*, Спб.: ЛА “Профессионал”, 2015, 584.
5. E.E. Ebenso and E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by some organic dyes, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 2163–2165. doi: [10.1016/j.matlet.2005.02.055](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.055)
6. E.E. Oguzie, Influence of halide ions on the inhibitive effect of congo red dye on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **87**, 212–217. doi: [10.1016/j.matchemphys.2004.06.006](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.06.006)
7. Sh. Pareek, D. Jain, Sh. Hussain, A. Biswas, R. Shrivastava, S.K. Parida, H.K. Kisan, H. Lgaz, I. Chung and D. Behera, A new insight into corrosion inhibition mechanism of copper in aerated 3.5 wt.% NaCl solution by eco-friendly Imidazopyrimidine Dye: experimental and theoretical approach, *Chem. Eng. J.*, 2019, **358**, 725–742. doi: [10.1016/j.cej.2018.08.079](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.079)
8. Б.И. Степанов, *Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. для вузов*, 3-е изд., перераб. и доп., М.: Химия, 1984, 162–200.
9. Я.Г. Авдеев, Ю.Б. Макарычев и Е.Н. Юрасова, Особенности защиты низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот триаминотрифенилметановыми красителями, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, **3**, 23–32. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-3-23-31](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-3-23-31)

-
10. М.В. Тюрина, Е.Н. Юрасова, Я.Г. Авдеев и Ю.И. Кузнецов, Защита низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот медицинскими препаратами трифенилметанового ряда, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **9**, 37–46.
 11. Я.Г. Авдеев, Е.Н. Юрасова и Т.А. Ваграмян, Защита низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот кислотными красителями, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, **10**, 29–37. doi: [10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37)
 12. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina and N.P. Andreeva, Adsorption of Acid Fuchsin and Its Effects on Anodic Dissolution of Copper and MNZh-5-1 Alloy in Neutral Aqueous Solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, **87**, no. 7, 1328–1335. doi: [10.1134/S2070205121070091](https://doi.org/10.1134/S2070205121070091)
 13. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 8, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 14. Н.П. Андреева, Ю.И. Кузнецов и М.О. Агафонкина, Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на меди из боратного буферного раствора, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, no. 9, 7–11.
 15. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina, Adsorption and Protecting Properties of 1,2,3-Benzotriazole on MNZh5-1 Alloy in Neutral Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, **50**, no. 10, 989–993. doi: [10.1134/S1023193514100048](https://doi.org/10.1134/S1023193514100048)
 16. Б.П. Никольский, *Справочник химика, второе издание, Том третий, Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы*, Издательство “Химия”, Москва, Ленинград, 1964, 789.
 17. Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина, И.А. Кузнецов и Ю.И. Кузнецов, Анодные окисные пленки на меди в нейтральном боратном буферном растворе и адсорбция на них малоната натрия, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, no. 10, 36–42, doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-10-36-41](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-10-36-41)
 18. O.Yu. Grafov, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina, Adsorption and passivation of a copper alloy by teraphthal in neutral chloride solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 4, 1787–1801. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-24)

Protection of copper and MNZH5-1 alloy in a neutral solution with an acid dye

M.O. Agafonkina* and 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: agafonkina@inbox.ru*

Abstract

The ability of the acid fuchsin (AF) dye to effectively inhibit the corrosion of copper and its alloy MNZh5-1 in a borate buffer with pH 7,4 containing 10 mmol/L NaCl, as well as in a more aggressive solution of 3,5% NaCl, was studied. Corrosion tests of copper in chloride-containing solutions showed that in a solution with 10 mmol/L sodium chloride, the introduction of 1 mmol/L AF provides a degree of protection $Z = 97,7\%$, the introduction of 1,5 mmol/L AF completely protects copper from corrosion damage. In a solution with 3,5% sodium chloride, the degree of AF protection for the same concentrations is reduced to $Z = 63,2\%$. Corrosion tests of the MNZh5-1 alloy in a 10 mmol/L NaCl solution with the addition of 1 mmol/L AF gives Z about 48%, which remains unchanged with a further increase in the concentration of acid fuchsin.

Keywords: *copper, MNZh5-1 alloy, free energy of adsorption, triphenylmethane dyes, passivity, ellipsometry, corrosion, chloride solution.*

УДК 620.193.21

КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ АТМОСФЕРЫ НА ТЕРРИТОРИИ СТАРОМАЙНСКОГО РАЙОНА УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К СТАЛЯМ И МЕДИ

¹В.В. Душик, ¹Т.Н. Игонин, ²Е.А. Лямасова, ²Д.Е. Карзанов,
²С.П. Баранов, ²А.Н. Сорвина, ²Е.А. Шингарев, ²Г.И. Алиев,
²А.А. Илюшкин и ²Х.И. Алиев

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), 119071,
Москва, Ленинский проспект, 31 к. 4

²Муниципальная бюджетная общеобразовательная организация Старомайнская
средняя школа № 2 муниципального образования «Старомайнский район»
Ульяновской области (МБОУ Старомайнская СШ № 2), ул. Льва Толстого, д.79,
433460, Ульяновская область, Старомайнский район, р.п. Старая Майна

E-mail: v.dushik@gmail.com

Аннотация

В работе приведены данные по коррозионной устойчивости металлических конструкционных материалов—меди марки М1, нержавеющей стали 12Х18Н10Т, углеродистой стали Ст3—в атмосферных условиях на территории Старомайнского района Ульяновской области, полученные на новой коррозионной станции ИФХЭ РАН и МБОУ Старомайнская СШ №2 «Старая Майна». На основании полученных данных атмосферным условиям присвоена категория коррозионной агрессивности С2 по ГОСТ ISO 9223–2017.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, медь, сталь, коррозионная станция.

Поступила в редакцию 18.02.2024 г. После доработки 19.02.2024 г.; Принята к публикации 22.02.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-1-137-150

Введение

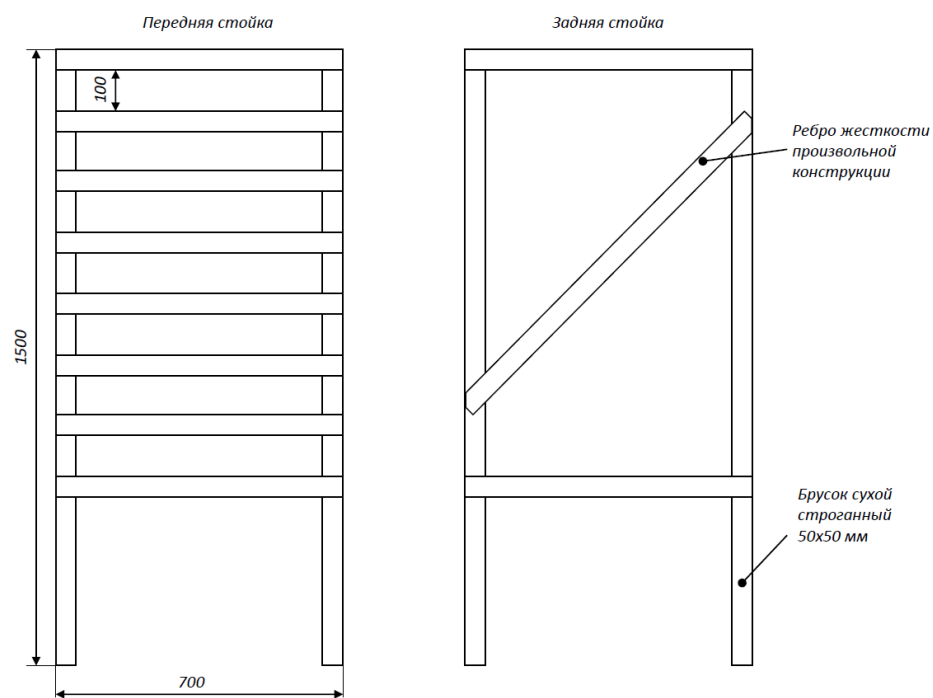
Коррозия—самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой—

является одним из доминирующих факторов потерь металлического фонда в мире [1], причем существенная их часть приходится на атмосферную коррозию [2]. Коррозионное поведение металлов в атмосферных условиях в некоторой степени поддается прогнозированию, например, посредством функции “доза-ответ” [3]. Тем не менее, наиболее надежные результаты могут быть получены путем длительной экспозиции металлов в атмосферных условиях на коррозионных станциях [4, 5].

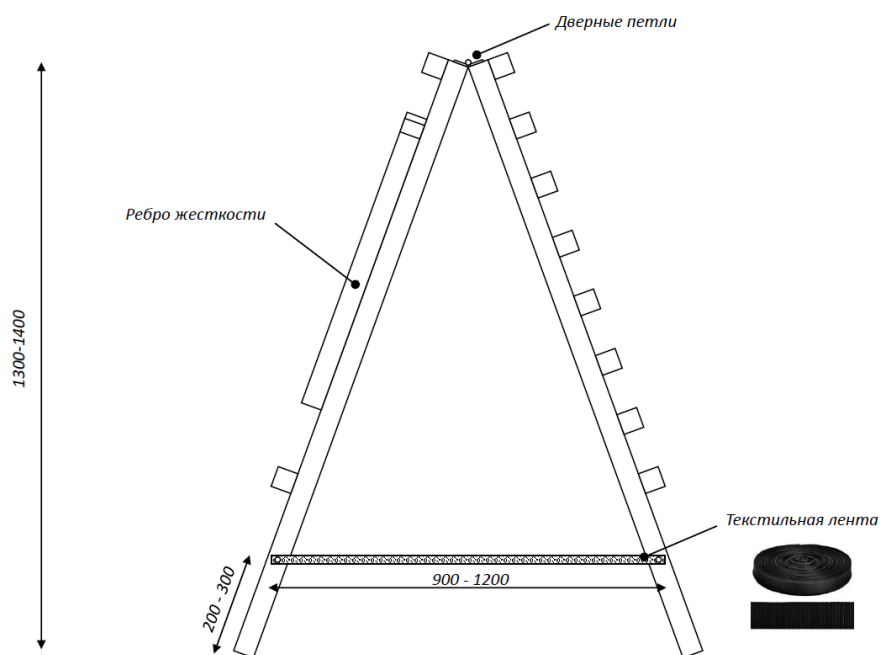
В мае 2021 года между ИФХЭ РАН и МБОУ Старомайнская СОШ № 2 было подписано соглашение о сотрудничестве, включающего в том числе проведение длительных экспериментов по исследованию атмосферной коррозии металлов силами учеников старших классов. Для проведения данного эксперимента была создана коррозионная станция “Старая Майна” (рисунок 1), для которой по эскизам ИФХЭ РАН были сконструированы и установлены стенды (рисунок 2).



Рисунок 1. Коррозионная станция «Старая Майна»



а



б

Рисунок 2. Эскиз станда для коррозионной станции “Старая Майна”: а) задняя и передняя стойки; б) вид сбоку станда в сборе

Методика и материалы

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны образцы Ст3 (рисунок 3(а), 12Х18Н10Т (рисунок 3(б) и меди М1 (рисунок 3(в)), представляющие собой плоско-параллельные пластины размером 30х50х2 мм с четырьмя отверстиями Ø2 мм по углам пластины для размещения на коррозионной станции.

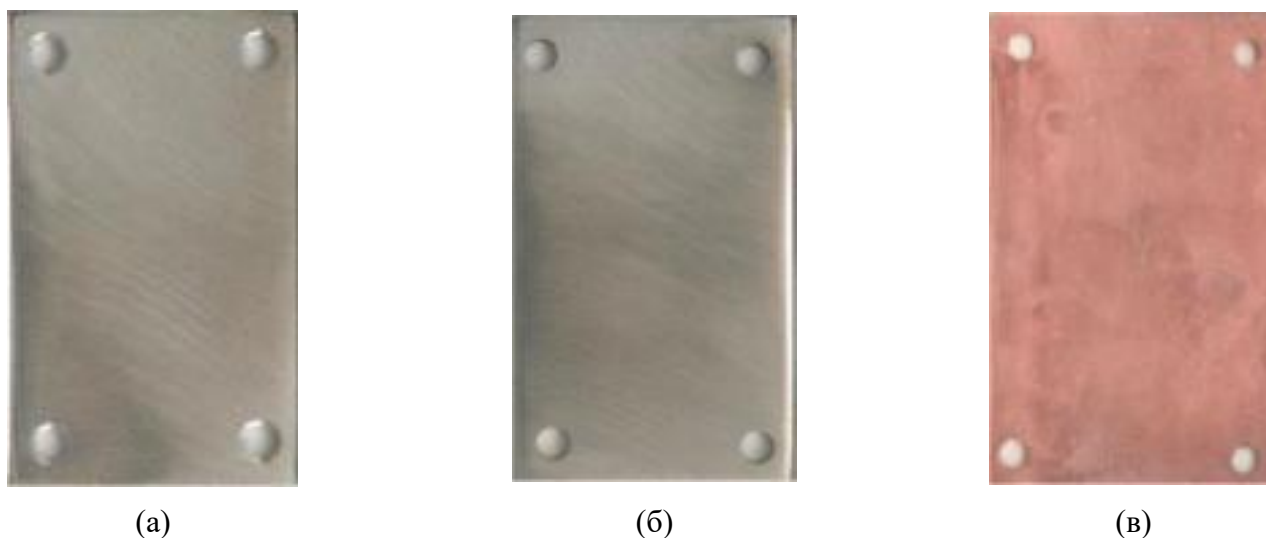


Рисунок 3. Образцы стали Ст3 (а), стали 12Х18Н10Т (б) и меди М1 (в) в исходном состоянии.

Поверхность стальных образцов перед размещением очищали от продуктов коррозии и окалины на наборе наждачных бумаг зернистостью от 20 до 600. Медные образцы подвергали травлению в растворе серной кислоты (54 см³ кислоты на 1000 см³ дистиллированной воды). После удаления окисной пленки с поверхности образцов их промывали в проточной воде, а затем обезжиривали в изопропиловом спирте с применением ультразвуковой обработки и сушили на воздухе.

Массу образцов до и после испытания определяли на аналитических весах AND GR–202 с точностью до 0,0001 г.

Способы размещения образцов на станции показаны на рисунке 4. С учетом геометрических размеров образцов был выбран вариант 2. Для недопущения контакта с другими металлами образцы были подвешены на электроизолированную проволоку.

Удаление продуктов коррозии после проведения испытаний производили в соответствии с ГОСТ 9.907–2007 [6]: для меди–54 см³ серной кислоты (H₂SO₄ плотностью 1,84 г/см³), до 1000 см³ дистиллированной воды; для Ст3–500 см³ соляной кислоты (HCl плотностью 1,19 г/см³), 3,5 г уротропина, до 1000 см³

дистиллированной воды; для 12X18H10T–100 см³ азотной кислоты (HNO₃, плотностью 1,42 г/см³), до 1000 см³ дистиллированной воды.

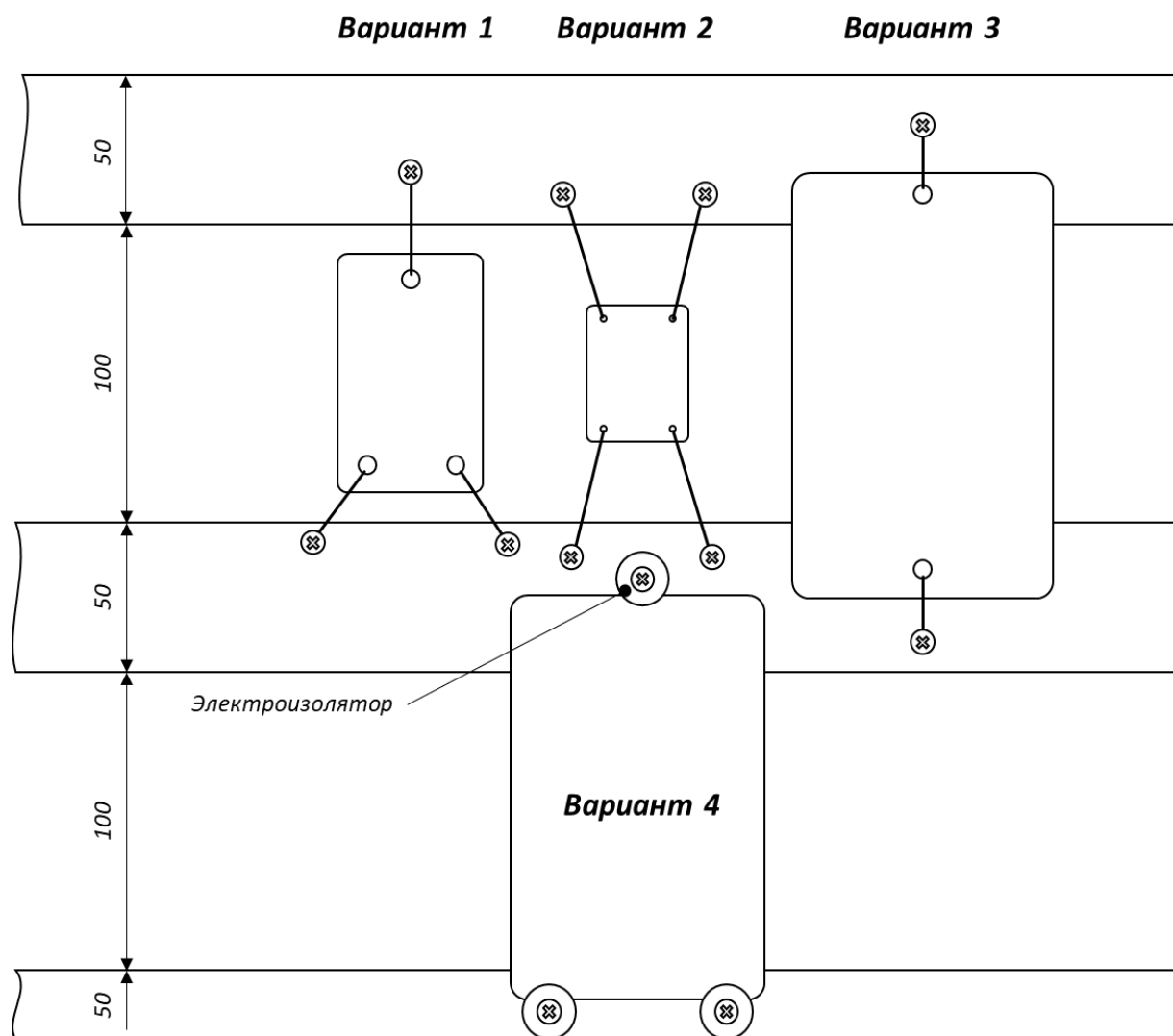


Рисунок 4. Варианты размещения образцов на коррозионной станции

Условия испытаний

На рисунке 5 показано географическое расположение коррозионной станции “Старая Майна”, а также трех ближайших метеостанций, данные которых представлены в таблице 1 [7].

Таблица 1. Географическое расположение объектов на рисунке 5

Обозначение	Название объекта	Географические координаты объекта	Расстояние от коррозионной станции «Старая Майна», км	Направление
А	Коррозионная станция «Старая Майна»	54,605726 с.ш., 48,933075 в.д.	-	-
Б	Метеостанция аэропорта «Ульяновск Восточный»	54,401100 с.ш., 48,802800 в.д.	24,3	ЮЮЗ
В	Метеостанция №27697 «Тетюши»	54,950000 с.ш., 48,816667 в.д.	39,1	ССЗ
Г	Метеостанция №27696 «Болгар»	54,966700 с.ш., 49,033300 в.д.	40,7	ССВ

Таблица 2. Периоды испытаний

Условное обозначение периода	Даты испытаний	Продолжительность испытаний, сут
«Лето»	21.05.2021–25.11.2021	188
«Зима»	25.11.2021–21.05.2022	177
«Год»	21.05.2021–21.05.2022	365

Для каждого материала и периода испытаний были подготовлены по 3 образца, скорость коррозии (глубинный показатель) рассчитывали по формуле (1):

$$(1) \quad K_{\Pi} = \frac{m_0 - m_1}{\frac{\tau}{365} \cdot \rho \cdot S} \cdot 10000,$$

где: K_{Π} —глубинный показатель коррозии, мкм/год; m_0 —исходная масса образцов, г; m_1 —масса образцов после испытания и удаления продуктов коррозии, г; τ —продолжительность испытаний, сут; 365—количество суток в году, сут/год; ρ —плотность материала, г/см³; S —площадь образца, см².

Значения плотности материалов, изученных в данной работе: Ст3–7,87 г/см³; 12Х18Н10Т–7,95 г/см³; медь М1–8,94 г/см³ [9].

Результаты экспериментов и их обсуждение

В таблицах 3–6 представлены метеоданные для всех локаций и периодов испытаний.

Таблица 3. Метеоданные коррозионной станции “Старая Майна”

Период “Лето”			
Параметр	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение
Температура, °С	17,2	-7,0	36,0
Влажность, %	61	31	-
Период “Зима”			
Температура, °С	0,3	-23,0	20,0
Влажность, %	82	58	-
Период “Год”			
Температура, °С	9,1	-23,0	36,0
Влажность, %	71	31	-

Таблица 4. Данные метеостанции аэропорта “Ульяновск Восточный”

Период “Лето”			
Параметр	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение
Температура, °С	14,8	-11,0	39,0
Давление, мм.рт.ст.	752,8	725,8	776,5
Влажность, %	68	12	-
Период “Зима”			
Температура, °С	-1,9	-28,0	24,0

Продолжение таблицы 4.

Период “Зима”			
Давление, мм.рт.ст	753,0	719,0	773,9
Влажность, %	80	15	-
Период “Год”			
Температура, °С	6,7	-28,0	39,0
Давление, мм.рт.ст	754	719,0	776,5
Влажность, %	74	12	

Таблица 5. Данные метеостанции №27696 “Болгар”

Период “Лето”			
Параметр	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение
Температура, °С	15,1	-14,3	34,7
Давление, мм.рт.ст.	749,0	719,5	770,6
Влажность, %	56	14	-
Период “Зима”			
Температура, °С	-2,1	-26,1	19,9
Давление, мм.рт.ст	746,7	716,5	768,5
Влажность, %	69	12	-
Период “Год”			
Температура, °С	6,9	-26,1	34,7
Давление, мм.рт.ст	748,0	716,5	770,6
Влажность, %	62	12	-

Таблица 6. Данные метеостанции №27697 “Тетюши”

Период “Лето”			
Параметр	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение
Температура, °С	14,8	-11,0	39,0
Давление, мм.рт.ст.	752,8	725,8	776,5
Влажность, %	68	12	-
Сумма осадков, мм	Максимальное значение за 12 часов, мм		Дней с осадками
200	17		64
Период “Зима”			
Температура, °С	-1,9	-28,0	24,0
Давление, мм.рт.ст	753,0	719,0	773,9
Влажность, %	80	15	-
Сумма осадков, мм	Максимальное значение за 12 часов, мм		Дней с осадками
328	22		107
Период “Год”			
Температура, °С	6,7	-28,0	39,0
Давление, мм.рт.ст	754	719,0	776,5
Влажность, %	74	12	
Сумма осадков, мм	Максимальное значение за 12 часов, мм		Дней с осадками
528	22		171

Из данных таблиц 3–6 видно, что температурные показания гигротермометра коррозионной станции “Старая Майна” в среднем на 2,3°С выше, чем показания

метеостанций Б–Г. Это обусловлено расположением датчика метеостанции в непосредственной близости от образцов и его возможным разогревом от солнечного излучения. Данные по относительной влажности в целом оказались сопоставимы для всех четырех метеостанций. В целом, среднегодовые показания метеостанций находятся в соответствии с умеренно-континентальным климатом, что в совокупности с удаленностью от морского побережья и промышленных предприятий, эмитирующих коррозионно-активные газы, составляет благоприятные условия для эксплуатации металлов в атмосферных условиях.

На рисунке 6 представлен внешний вид образцов после испытаний.

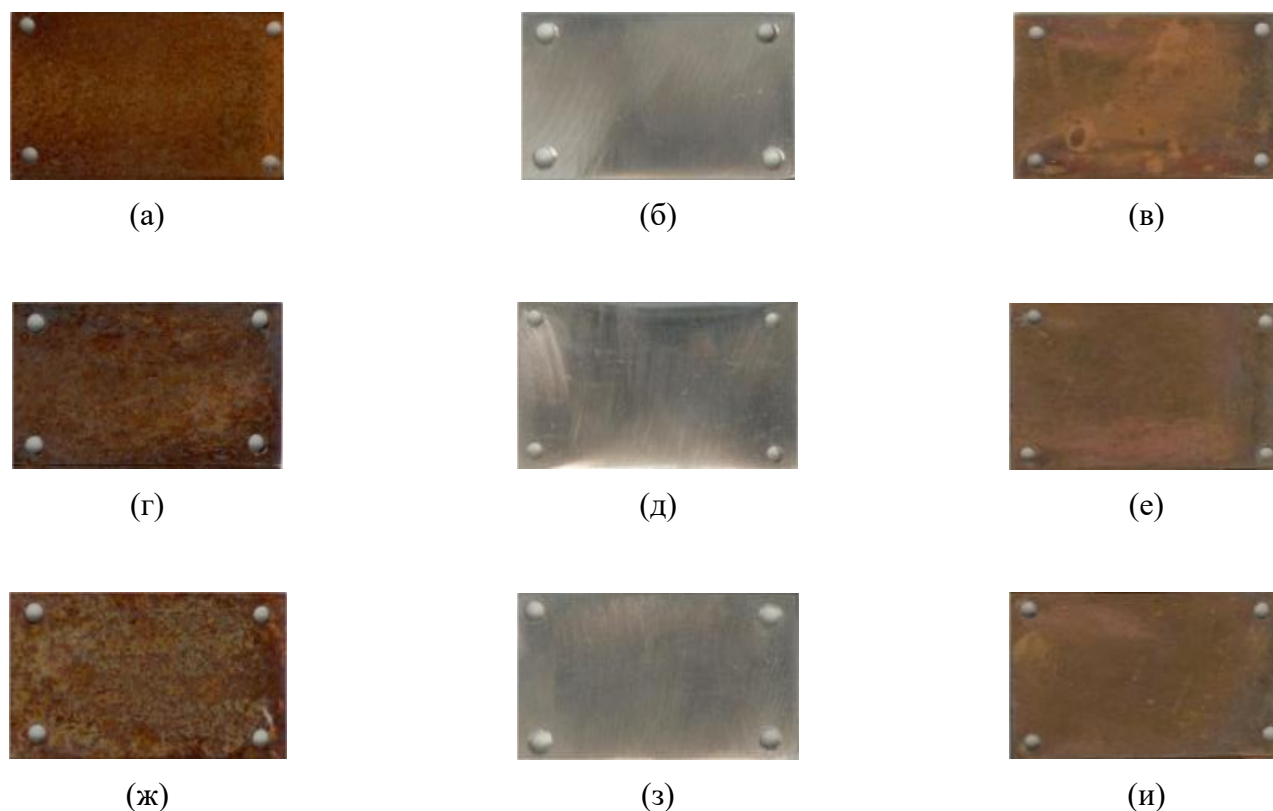


Рисунок 6. Внешний вид образцов после испытаний: стали Ст3 после периода испытаний: а) “Лето”, г) “Зима”, ж) “Год”; стали 12Х18Н10Т после периода испытаний: б) “Лето”, д) “Зима”, з) “Год”; меди М1 после периода испытаний: в) “Лето”, е) “Зима”, и) “Год”

На образцах меди М1 и стали Ст3 в процессе экспозиции в атмосферных условиях, образовались сплошные равномерные пленки продуктов коррозии, а на образцах стали 08Х18Н10Т отсутствовали какие-либо признаки коррозионных поражений, включая локальные, что свидетельствует об отсутствии в атмосфере региона депассивирующих агентов. На рисунке 7 показаны средние по данным трех

образцов величины глубинного показателя коррозии для каждого материала и периода испытаний.

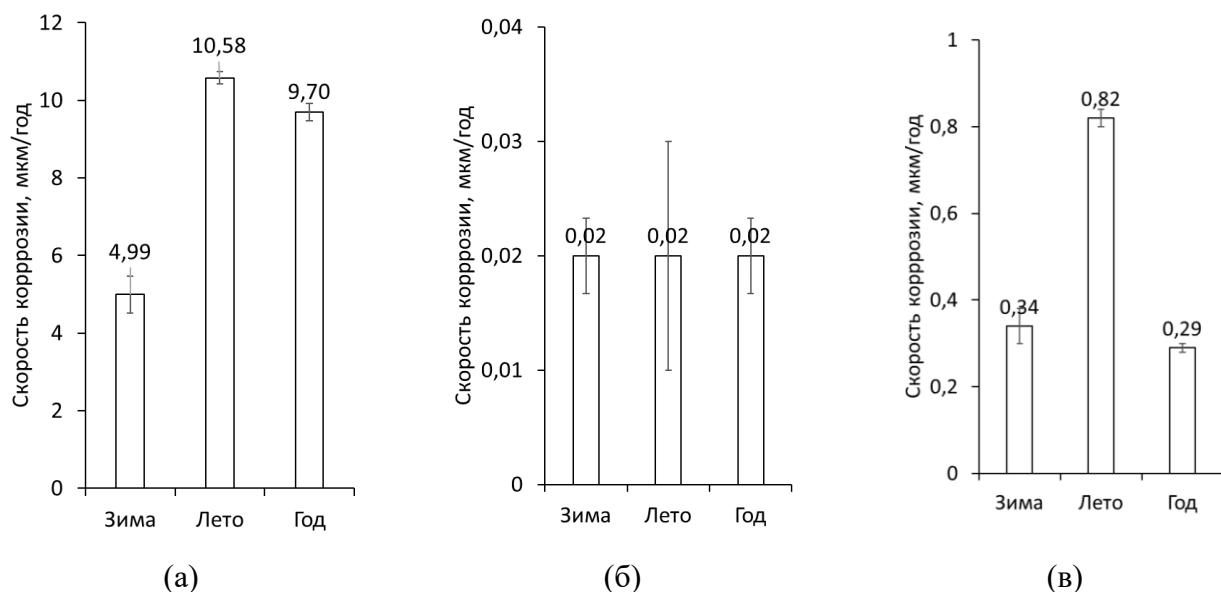


Рисунок 7. Скорость коррозии образцов: а) стали Ст3, б) стали 12X18H10T, в) меди М1

В соответствии с ГОСТ ISO 9223-2017 [10], учитывая данные по стали Ст3 и меди М1 условия коррозионной станции «Старая Майна» имеют категорию коррозионной агрессивности С2. При этом, ожидаемо, что в летний период (с 21 мая по 25 ноября) скорость коррозии всех материалов, кроме 12X18H10T, существенно выше, чем скорость их коррозии в зимний период.

Заключение

Определены климатические условия и коррозионная агрессивность атмосферы коррозионной станции «Старая Майна» на территории Старомайнского района Ульяновской области по отношению к сталям и меди. Показано, что среднегодовая скорость коррозии углеродистой стали не превышает 10 мкм/год, а меди—0,3 мкм/год, что соответствует категории коррозионной агрессивности С2 по ГОСТ ISO 9223-2017. При этом на нержавеющей стали 12X18H10T отсутствуют признаки локальных коррозионных поражений, что свидетельствует о низкой концентрации депассивирующих агентов в атмосфере региона.

Благодарности

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

Выражаем благодарность администрации МО “Старомайнский район” в лице главы администрации Половинкина В.Г. за поддержку проекта, а также Кожевину А.Е. за плодотворные дискуссии.

Список использованной литературы

1. M. Iannuzzi and G.S. Frankel, The carbon footprint of steel corrosion, *NPJ Mater. Degrad*, **6**, 101, 2022. doi: [10.1038/s41529-022-00318-1](https://doi.org/10.1038/s41529-022-00318-1)
2. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, Атмосферная коррозия и защита металлов, *Издательство Першина Р.В*, 2016, с. 555
3. Ю.М. Панченко, А.И. Маршаков, Л.А. Николаева и др., Прогнозирование коррозионных потерь конструкционных металлов за первый год экспозиции на континентальной территории России, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, **2**, с. 38–46.
4. Y. Panchenko, A. Marshakov, L. Nikolaeva and T. Igonin, Corrosion resistance of structural metals depending on the sample orientation and initial exposure conditions in coastal and rural atmospheres. Part 1. Corrosivity toward structural metals at coastal and rural test sites under various exposure conditions, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2023, **58**, p. 648–658. doi: [10.1080/1478422X.2023.2245642](https://doi.org/10.1080/1478422X.2023.2245642)
5. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Т.Т. Чанг и др., Натурные испытания эффективности камерного ингибитора при защите металлов в тропиках, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **1**, с. 16–29.
6. ГОСТ 9.907–2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после испытаний. М.: *Стандартинформ*, 2007.
7. “Яндекс Карты” [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://maps.yandex.ru>
8. “Расписание погоды” [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://rp5.ru>
9. “Плотность металлов” [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://metromet.ru/dokumenty/plotnost-metallov/>
10. ГОСТ ISO 9223-2017. Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная агрессивность атмосферы. Классификация, определение и оценка. М.: *Стандартинформ*, 2016

CORROSIVE AGGRESSIVENESS OF THE ATMOSPHERE IN THE STAROMAINSKY DISTRICT OF THE ULYANOVSK REGION IN RELATION TO STEEL AND COPPER

¹V.V. Dushik, ¹T.N. Igonin, ²E.A. Lyamasova, ²D.E. Karzanov,
²S.P. Baranov, ²A.N. Sorvina, ²E.A. Shingarev, ²G.I. Aliev, ²A.A. Ilyushkin
and ²Kh.I. Aliyev

¹Federal State Budgetary Scientific Institution, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119071, Moscow, Leninsky Prospekt, 31 k. 4

²Municipal budgetary educational organization Staromainskaya secondary school No. 2 of the municipal formation "Staromainsky district" of the Ulyanovsk region (MBOO Staromainskaya secondary school No. 2), st. Lev Tolstogo, 79, 433460, Ulyanovsk region, Staromainsky district, r.p. Staraya Maina

E-mail: v.dushik@gmail.com

Abstract

The paper presents data on the corrosion resistance of metal structural materials—copper grade M1, stainless steel 12H18N10T, carbon steel St3—in atmospheric conditions on the territory of the Staromainsky district of the Ulyanovsk region, obtained at the new corrosion station of the Institute of Physics and Chemistry of the Russian Academy of Sciences and MBOO Staromainskaya Secondary School No. 2 "Staraya Maina". Based on the data obtained, the atmospheric conditions were assigned a category of corrosion aggressiveness C2 according to GOST ISO 9223-2017.

Keywords: atmospheric corrosion, copper, steel, corrosion station.