УДК 620.197.3

Применение электродугового нанесения алюминия и супергидрофобизации для защиты магниевых сплавов от коррозии

А.М. Емельяненко,^{1*} К.А. Емельяненко,¹ Л.Х. Балдаев,² С.А. Маньковский,² М.О. Федорова,² С.Л. Балдаев² и Л.Б.Бойнович^{1*}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия ²ООО "Технологические системы защитных покрытий" (ООО "ТСЗП"), ул. Южная 9А, г. Щербинка, Москва, 108851 Россия *E-mail: <u>ame@phyche.ac.ru</u>

Аннотация

Эксплуатация магния и его сплавов ограничена их низкой коррозионной стойкостью. Поэтому в реальных условиях необходимо модифицировать поверхностные свойства изделий из магниевых сплавов так, чтобы остановить или существенно замедлить разрушительные коррозионные процессы. В данной работе предложен подход к получению противокоррозионных покрытий для магниевых сплавов, основанный на электродуговом нанесении слоя алюминия на поверхность магния, лазерной последующей хемосорбции гидрофобного обработке этого слоя И агента. Получающееся по предложенной технологии покрытие является супергидрофобным и характеризуется очень высокой стойкостью супергидрофобного состояния при контакте с коррозионно-активными средами. Длительные исследования покрытия на водостойкость, устойчивость К солевому погружении туману И при В хлоридсодержащий раствор показало очень высокую химическую стойкость покрытия и сохранение чрезвычайно высоких противокоррозионных свойств даже при непрерывном контакте с солевым раствором в течение 2-х месяцев. Наблюдающаяся эффективность коррозионной защиты разработанных покрытий объясняется супергидрофобным состоянием поверхности и большей химической инертностью оксида алюминия по сравнению с оксидами и гидроксидами магния.

Ключевые слова: магний, защита от коррозии, супергидрофобность, ток коррозии, спектроскопия электрохимического импеданса, электродуговое нанесение

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.; После доработки 24.04.2024 г.; Принята к публикации 06.05.2024 г. doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-1-12

Введение

Магний и сплавы на его основе обладают целым комплексом уникальных свойств, чрезвычайно привлекательных для использования в различных задачах. Благодаря таким качествам, как пластичность, хорошая прессуемость, ковкость, способность к прокатке и к резанию, в сочетании с низкой плотностью, делает эти материалы привлекательными для применения в различных областях машиностроения, медицине, авиа и автомобилестроении и пр. К сожалению, широкое использование этих материалов ограничено их низкой коррозионной стойкостью. Для успешной эксплуатации в реальных условиях необходимо модифицировать поверхностные свойства изделий из магниевых сплавов так, чтобы остановить или существенно замедлить разрушительные коррозионные процессы.

Одним из наиболее перспективных способов подавления разрушительного воздействия различных коррозионных сред является обработка, приводящая к супергидрофобному состоянию поверхности обрабатываемого материала [1-7]. Такие покрытия характеризуются высокими значениями углов смачивания (>150°) и малыми углами скатывания (<10°) капель воды с поверхности при ее наклоне успешного современным воззрениям, [8, 9]. Согласно для получения супергидрофобных покрытий на любом материале необходимо решить три проблемы [1]. Это формирование на поверхности материала многомодальной шероховатости, повышение локального угла смачивания за счет использования элементов текстуры с нужной кривизной и, наконец, понижение поверхностной энергии элементов текстуры путем осаждения на них веществ с низкой поверхностной энергией.

Подход к защите различных металлических материалов на основе применения супергидрофобных покрытий интенсивно развивается в последние годы. Однако, нужно отметить, что хотя в литературе и предложено много технологических приемов и способов, позволяющих создавать супергидрофобные покрытия на поверхности магниевых сплавов [1], полученные к настоящему моменту результаты не позволяют говорить о долговечности защитных свойств покрытий на магниевых сплавах при их длительном непрерывном контакте с агрессивными средами. Особенностью большинства работ, в которых создавались супегидрофобные покрытия на магнии, является то, что сначала поверхностный материала модифицировался слой исходного так, чтобы сформировать иерархическую шероховатость и усилить барьерные свойства поверхностного способами: травлением, гидротермальной разными слоя. Это делалось оксидированием и т.д. обработкой, плазменным электролитическим Ha гидрофобизатора следующем помощью нанесения понижали этапе с поверхностную энергию поверхности, модифицированной на предыдущем этапе. Несмотря на то, что в начальный момент времени или при небольших временах воздействия агрессивной среды, созданные покрытия демонстрируют высокие защитные свойства [1], при больших временах наблюдается значительный рост тока коррозии и падение модуля импеданса, что указывает на деградацию защитных свойств. Можно предположить, что невысокие защитные свойства представленных в литературе покрытий связаны с дефектностью и низкой

адгезией к основному материалу различных соединений магния, получаемых при модификации его поверхности. Например, хорошо известна низкая защитная способность оксидов и гидроксидов магния, связанная с большой разницей плотностей чистого магния и этих соединений. Эта особенность не позволяет создать покрытие с низкой плотностью дефектов, которое, после превращения его в супергидрофобное, сможет защищать материал в течение длительного времени.

Однако идея создания защитного супергидрофобного покрытия на магниевых сплавах может быть реализована с помощью другой схемы. Покрытие с требуемой текстурой может быть получено не за счет модификации поверхностного слоя исходного материала, а с помощью нанесения на поверхность защищаемого магниевого сплава достаточно толстого слоя материала с лучшими барьерными свойствами, чем у исходного магниевого сплава, и одновременно имеющего высокую адгезию к поверхности. Дальнейшее текстурирование нанесенного слоя и снижение его поверхностной энергии позволит в этом случае получить синергетический эффект от супергидрофобного состояния поверхности и высоких барьерных свойств нанесенного материала.

В качестве материала для такого покрытия может быть использован алюминий. Выбор алюминия обусловлен следующими факторами. Этот материал имеет хорошую адгезию к магнию, близкие коэффициенты термического расширения и теплопроводности. Кроме того, супергидрофобные покрытия на основе алюминия обладают высокими защитными свойствами в течение длительного времени [10–13]. В данной работе мы обсудим метод получения такого слоистого покрытия и покажем его поведение при длительном контакте с хлоридсодержащими коррозионными средами.

Экспериментальная часть

В этой работе супергидрофобные противокоррозионные покрытия получали на поверхности магниевого сплава МА8 в трехступенчатом процессе. Для исследования характеристик покрытия использовали образцы размером $20 \times 80 \times 2$ мм.

На первом этапе изготовления образцов проводилась пескоструйная обработка магниевого сплава для удаления загрязнений и активации поверхности перед нанесением покрытия из алюминия. Далее, с применением установки электродуговой металлизации ТСЗП-ЭДМ-350 (рисунок 1) проводили напыление покрытия толщиной 200–250 мкм. В качестве материала для напыления использовалась алюминиевая проволока АД1 диаметром 2,5 мм. Принципиальная схема процесса металлизации представлена на рисунке 2.

В процессе напыления проволока из двух катушек подается с заданной скоростью в коаксиальные кабели, затем поступает в пистолет-металлизатор. В пистолета-металлизатора сопловой сближение двух проволок, части электрического к источнику подсоединенных напряжения, приводит к образованию дуги, расплавляющей металл. Подаваемый в центральную сопловую часть сжатый воздух диспергирует жидкий расплавленный металл. Капли расплавленного металла, попадая на покрываемую поверхность, ударяются о

поверхность, растекаются по ней и образуют сплошное покрытие. Толщина слоя покрытия регулируется числом проходов и скоростью перемещения пистолетаметаллизатора относительно покрываемой поверхности [14]. При напылении покрытия использовались параметры режима, представленные в таблице 1.



Рисунок 1. Внешний вид установки электродуговой металлизации ТСЗП-ЭДМ-350.



Рисунок 2. Схема процесса электродуговой металлизации.

Таблица 1. Параметры режима напыления.

Наименование параметра	Величина
Напряжение, В	26-32
Ток, А	270-330
Давление сжатого воздуха, МПа	0,45-0,55
Дистанция, мм	150-250
Шаг, мм	5
Скорость перемещения пистолета, м/с	0,5

После нанесения слоя алюминия толщиной 250 мкм, поверхность образца подвергалась обработке импульсным излучением инфракрасного лазера с длиной волны 1064 мкм. Основные параметры лазерной обработки: размер фокального пятна 40 мкм, длительность одного импульса – 200 нс, частота импульсов –

20 кГц, энергия импульса – 1 мДж, скорость движения лазерного луча – 200 мм/с, количество линий – 150 мм⁻¹. Для лазерной обработки использовался лазерный комплекс Argent-M (Россия), номинальной мощности 20 Вт с иттербиевым лазером и системой управления лазерным лучом для 2-х осевого сканирования RAYLASE MS10 (Германия). Получающаяся после лазерной обработки поверхность очищалась от слабо связанных с ней частиц с применением промывки в воде, в ультразвуковой ванне в течение 5 мин и далее 30 мин сушилась в печи при температуре 130°С. Нанесенное покрытие, имеющее многомодальную шероховатость, является супергидрофильным, поскольку капля воды, нанесенная на такую поверхность, очень быстро растекается по поверхности и впитывается в текстуру. Для того, чтобы сделать поверхность покрытия супергидрофобным, проводилась обработка образцов в кислородной плазме для прививки к поверхности гидроксильных и карбоксильных групп и затем, методом химического осаждения из паров при температуре 95°C, на хеморобировался гидрофобный поверхность агент фтороксисилан СF₃(CF₂)₇CH₂O(CH2)₃Si(OCH₃)_{3.} Для завершения закрепления на поверхности гидрофобного агента, образцы выдерживались при температуре 150°С в течение 1 ч для сшивки концевых оксиметильных групп с образованием силоксановой связи между соседними молекулами гидрофобного агента.

Углы смачивания и скатывания для капель воды на полученных образцах исследовали с применением установок, разработанных в лаборатории ранее [10]. Ниже в качестве углов смачивания и скатывания представлены средние значения, определенные по пяти различным участкам на каждом исследуемом образце.

Влияние длительного контакта полученного образца с 0,5 М раствором NaCl, с солевым туманом или водным аэрозолем на морфологию поверхности покрытия исследовали методом растровой электронной микроскопии с применением микроскопа Tescan Amber GMH (Tescan, Чехия). Изображения получали при ускоряющих напряжениях 0,5–20 кВ, используя детектор вторичных электронов Everhart-Thornley при рабочих расстояниях 4–8 мм и увеличениях ×750–100000. Элементный состав до и после коррозионных испытаний покрытий определяли с помощью энергодисперсионной спектроскопии с использованием детектора Oxford Instruments X-MAX EDS при ускоряющих напряжениях 20 кВ, при рабочем расстоянии 6 мм.

Испытание созданных покрытий на влагоустойчивость проводили в камере Specklimat 150-11.КТВ-0,4 (Россия) в течение 21 сут. циклического режима при следующих параметрах. Продолжительность одного цикла составляла 24 ч, из которых 16 ч образец находился при температуре $+40(\pm 2)^{\circ}$ С и относительной влажности воздуха (95±3)%. Далее образцы вместе с камерой охлаждались на 5° в течение 8 ч, при этом относительная влажность временно повышалась до значений, превышающих 100%

Испытание покрытий воздействие соляного (морского) тумана на 150-01.KTCT-0,4 проводились камере тумана Specklimat (Россия) В с использованием капель раствора хлористого натрия с концентрацией 33(±3) г/л и радиусом капель не более 20 мкм.

5

Каждый цикл воздействия морского тумана длился 2 ч с температурой воздуха $+20(\pm 2)^{\circ}$ С, и водностью тумана – от 2 до 3 г/м³. Далее в течение 22 ч температура воздуха поддерживалась $+35(\pm 2)^{\circ}$ С, при относительной влажности от 90% до 95%. Было проведено 3 цикла воздействия морского тумана.

Электрохимические свойства покрытий изучались с помощью электрохимической рабочей станции Элинс Р45Х (Россия), имеющей встроенный модуль FRA 24M для электрохимической импедансной спектроскопии.

Измерения проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке в водном 0,5 M растворе NaCl, в которой образец магниевого сплава с покрытием служил в качестве рабочего электрода (площадь зоны, контактировавшей с электролитом, была равна 1 см²), материалом противоэлектрода служила платиновая сетка, а электродом сравнения был хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Измерения проводили при комнатной температуре. Для приготовления электролитов использовались деионизированная вода сопротивлением 18 МОм см и соли марки х.ч. Первое измерение электрохимических характеристик на свежеприготовленном образце проводили после 2-х часов контакта с солевым раствором. Далее образец непрерывно находился в контакте с электролитом в течение 2-х месяцев, и все измерения проводились на одном и том же участке поверхности.

Потенциодинамические поляризационные кривые измеряли при развертке потенциала со скоростью 1 мВ/с в сторону положительных значений. Поляризацию образца осуществляли в интервале значений от $E = E_{oc} - 250$ мВ до $E = E_{oc} + 500$ мВ, где E_{oc} – потенциал открытой цепи. Запись спектра электрохимического импеданса проводили при потенциале открытой цепи в интервале частот от 100 кГц до 0,05 Гц с логарифмической разверткой 20 точек на декаду. Использовался возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 20 мВ.

Результаты и обсуждение

Исследование смачивания созданных покрытий показало, что текстурированные лазерным излучением и гирофобизованные алюминиевые покрытия, нанесенные на магниевый сплав, характеризуются очень высокими углами смачивания и низкими углами скатывания (таблица 2). Испытания на длительный контакт с атмосферой, содержащей насыщенные и пересыщенные водяные пары при повышенных температурах, показали неизменность водоотталкивающих свойств на протяжении всех 21 сут. эксперимента, с сохранением начальных значений угла смачивания. Коррозионных повреждений на поверхности образца обнаружено не было. После испытаний в камере солевого тумана угол смачивания немного снизился, а угол скатывания вырос (таблица 2). Однако наблюдающиеся изменения находятся в пределах ошибки измерения. Измерения угла смачивания проводились и после длительного нахождения образцов с покрытием в электрохимической ячейке. Основными факторами, которые могли бы привести к деградации супергидрофобного покрытия, в последнем случае, являются длительный и непрерывный контакт с хлоридсодержащей коррозионно-активной

средой и многократная электрохимическая поляризация поверхности при измерениях спектров импеданса и токов. В таблице 2 также приведены значения углов смачивания и скатывания после 2-х месяцев электрохимических измерений. Из приведенных данных видно, что воздействие коррозионно-активной среды не приводит к значимой деградации супергидрофобного состояния и даже после длительного воздействия хлоридсодержащих сред покрытия сохраняют очень высокие углы смачивания.

Образец	Краевой угол, °	Угол скатывания, °
Исходный образец (до испытания)	$165, 6\pm 1, 7$	$1,5{\pm}0,7$
После камеры солевого тумана	163,4±3,0	3,0±0,6
После 2 месяцев контакта с 0,5 M раствором NaCl	163,3±1,9	5,3±1,3

Таблица 2. Углы смачивания и скатывания воды на полученных покрытиях

Микроструктура свежеприготовленного покрытия и покрытия после испытаний в камере солевого тумана представлена на рисунке 3.

(a)







Рисунок 3. Морфология свежеприготовленного покрытия (а) и покрытия после 72 ч нахождения в камере солевого тумана (б).

Результаты исследования поверхности методом РЭМ после воздействия коррозионных сред свидетельствуют о том, что морфология поверхности практически не меняется. Типичные изображения представлены на рисунке 3. На приведенных изображениях хорошо видно, что поверхность имеет характерную иерархическую шероховатость, где и элементы текстуры, и поры имеют микро- и наноразмеры. Как отмечалось нами ранее [10], наличие нанопор в поверхностном способствует инкапсулированию избыточного количества слое В них гидрофобизатора капиллярной Такой избыток за счет конденсации. гидрофобизатора оказывается полезным самозалечивания для И самовосстановления супергидрофобных свойств при удалении гидрофобизатора с отдельных участков покрытия в условиях эксплуатации. По-видимому, именно благодаря такому запасу гидрофобного агента и спонтанному восстановлению

гидрофобного слоя при контакте с агрессивными средами не происходит деградации супергидрофобных свойств.

Рассмотрим теперь электрохимическое поведение разработанного покрытия при длительном контакте с 0,5 М водным раствором NaCl. На рисунке 4a показаны поляризационные кривые, а на рисунке 46 – спектры модулей импеданса для покрытия, находившегося в контакте с солевым раствором 2 ч, 10, 20, 35, 49 и 60 дней. Из представленных данных следует, что после первых двух часов погружения в раствор значения токов коррозии ($i=3\cdot 10^{-10}$ A/cm²) и модуля импеданса ($Z_{f=0.05 \Gamma \mu} = 38 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$) соответствуют высокому уровню коррозионной защиты магния разработанным покрытием. Отметим для сравнения, что для используемого магниевого сплава без покрытия ток коррозии через 2 ч контакта с покрытием составляет 2,8·10⁻⁵ A/см² [1], что на 5 порядков выше тока коррозии для покрытия. Анализ данных, представленных на рисунке 4, показывает, что значительное изменение электрохимических параметров покрытия наблюдается лишь в первые дни контакта покрытия с коррозионной средой. Дальнейшее увеличение времени приводит лишь к незначительному изменению параметров импеданса и поляризационных кривых. После 60 дней непрерывного контакта с хлоридсодержащей средой ток коррозии составляет 8·10⁻⁹ A/см², а модуль импеданса превышает $Z_{f=0.05 \Gamma \mu} = 1,2 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$. Эффективность коррозионной защиты r_{cor} магниевого сплава созданным покрытием даже после 60 сут. составляет:

$$r_{\rm cor} = 100\% \cdot (i_{\rm покрытия} - i_{\rm Mg}) / i_{\rm Mg} = 99,97\%.$$

Таким образом, сохранение супергидрофобного состояния поверхности одновременно со слабым изменением электрохимических параметров покрытия во времени и высокой эффективностью противокоррозионной защиты, даже после длительного погружения в коррозионно-активный раствор, позволяет рассматривать полученное покрытие, как одно из лучших противокоррозионных покрытий, представленных в литературе [2, 3, 5, 7, 15–17].



Рисунок 4. Поляризационные кривые (а) и спектры модулей импеданса (б) для покрытия, находившегося в контакте с солевым раствором 2 ч, 10, 20, 35, 49 и 60 дней.

Заключение

В данной работе мы предложили подход к получению противокоррозионных покрытий для магниевых сплавов, основанный на электродуговом нанесении слоя алюминия на поверхность магния, лазерной обработке этого слоя и последующей хемосорбции гидрофобного агента. Получающееся по предложенной технологии покрытие является супергидрофобным и характеризуется очень высокой стойкостью супергидрофобного состояния при контакте с коррозионно-активными средами. Длительные исследования покрытия на водостойкость, устойчивость к солевому туману и при погружении в хлоридсодержащий раствор, показали очень высокую химическую стойкость покрытия и сохранение чрезвычайно высоких противокоррозионных свойств даже при непрерывном контакте с солевым раствором в течение 2-х месяцев. Наблюдающуюся эффективность коррозионной защиты разработанных покрытий можно объяснить двумя факторами. С одной супергидрофобность покрытия, которая обеспечивает стороны, ЭТО противокоррозионную защиту за счет следующих механизмов. Это минимизация площади контакта покрытия с коррозионной средой за счет водоотталкивающих свойств, барьерные свойства оксида алюминия, определяющего химический элементов лазерной обработки поверхности, состав текстуры после отрицательный заряд межфазной границы покрытие/электролит, приводящий к отталкиванию коррозионно-активных анионов ОТ покрытия. Наконец, блокирование адсорбционно-активных центров поверхности слоем гидрофобного агента ингибирует адсорбцию коррозионно-активных ионов на межфазную границу, что также замедляет развитие коррозионного процесса. С другой стороны, большая химическая инертность оксида алюминия по сравнению с обеспечивает оксидами гидроксидами магния большую стойкость И супергидрофобных покрытий на магнии с алюминиевым подслоем, по сравнению с аналогичными покрытиями на магнии.

Благодарности: авторы выражают признательность М.А. Живохину и А.И. Иржавскому за проведение коррозионных испытаний в камере солевого тумана.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Источник финансирования: Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

- 1. L.B. Boinovich, K.A. Emelyanenko and A.M. Emelyanenko, The mechanisms and advances in magnesium-based materials protection against corrosion by the superhydrophobic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2024, 481, 130607. doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130607
- J. Zhang, J. Wei, B. Li, X. Zhao and J. Zhang, Long-term corrosion protection for magnesium alloy by two-layer self-healing superamphiphobic coatings based on shape memory polymers and attapulgite, *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, 594, 836– 847. doi: <u>10.1016/j.jcis.2021.03.005</u>

- 3. X. Zhao, J. Wei, B. Li, S. Li, N. Tian, L. Jing and J. Zhang, A self-healing superamphiphobic coating for efficient corrosion protection of magnesium alloy, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, 575, 140–149. doi: 10.1016/j.jcis.2020.04.097
- 4. K.A. Emelyanenko, A.G. Domantovsky, E.V. Chulkova, A.M. Emelyanenko and L.B. Boinovich, Thermally induced gradient of properties on a superhydrophobic magnesium alloy surface, *Metals*, 2020, 11, 41. doi: 10.3390/met11010041
- 5. J. Joo, D. Kim, H.S. Moon, K. Kim and J. Lee, Durable anti-corrosive oilimpregnated porous surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation with hydrothermal treatment, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 509, 145361. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145361
- 6. Y. Wang, X. Zhou, M. Yin, J. Pu, N. Yuan and J. Ding, Superhydrophobic and self-healing Mg-Al layered double hydroxide/silane composite coatings on the Mg alloy surface with a long-term anti-corrosion lifetime, *Langmuir*, 2021, 37(27), 8129–8138. doi: <u>10.1021/acs.langmuir.1c00678</u>
- K.A. Emelyanenko, E.V. Chulkova, A.M. Semiletov, A.G. Domantovsky, V.V. Palacheva, A.M. Emelyanenko and L.B. Boinovich, The potential of the superhydrophobic state to protect magnesium alloy against corrosion, *Coatings*, 2022, 12, 74. doi: <u>10.3390/coatings12010074</u>
- 8. A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli and J.W. Drelich, Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology, *Surface Innovations*, 2017, 5, 3–8. doi: 10.1680/jsuin.17.00002
- 9. L.B. Boinovich and A.M. Emelyanenko, Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications, *Usp. Khim.*, 2008, 77, 619–638. doi: <u>10.1070/RC2008v077n07ABEH003775</u>
- L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.D. Modestov, A.G. Domantovsky, A.A. Shiryaev, K.A. Emelyanenko, O.V. Dvoretskaya and A.A. Ganne, Corrosion behavior of superhydrophobic aluminum alloy in concentrated potassium halide solutions: When the specific anion effect is manifested, *Corros. Sci.*, 2016, 112, 517–527. doi: 10.1016/j.corsci.2016.08.019
- Z. He, H. Cao, M. Zhou, W. Jia, X. Shen, Y. Min and Q. Xu, Superior corrosion resistance and anti-biofouling performance via electrodeposited graphene oxide/silane composite coating with special wettability, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, 449, 128952. doi: <u>10.1016/j.surfcoat.2022.128952</u>
- L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.D. Modestov, A.G. Domantovsky and K.A. Emelyanenko, Not simply repel water: The diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic coatings, *Mendeleev Commun.*, 2017, 27, 254–256. doi: <u>10.1016/j.mencom.2017.05.012</u>
- 13. T.P. Rasitha, S.C. Vanithakumari, D.N.G. Krishna, R.P. George, R. Srinivasan and J. Philip, Facile fabrication of robust superhydrophobic aluminum surfaces with enhanced corrosion protection and antifouling properties, *Prog. Org. Coat.*, 2022, 162, 106560. doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106560
- 14. Л.Х. Балдаев, В.Н. Борисов, В.А. Вахалин и др., Газотермическое напыление: уч. пособие для вузов, 2-е изд., *М: Старая Басманная*, 2015, 539 с. ISBN 978-5-906470-45-4.

- 15. K.V. Nadaraia, S.N. Suchkov, I.M. Imshinetskiy, D.V. Mashtalyar, D.Yu. Kosianov, E.A. Belov, S.L. Sinebryukhov and S.V. Gnedenkov, New superhydrophobic composite coatings on Mg-Mn-Ce magnesium alloy, *J. Magnes. Alloys*, 2023, 11, 1721–1739. doi: 10.1016/j.jma.2023.03.006
- 16. L. Telmenbayar, A.G. Ramu, D. Yang and D. Choi, Development of mechanically robust and anticorrosion slippery PEO coating with metal–organic framework (MOF) of magnesium alloy, *Chem. Eng. J.*, 2023, 458, 141397. doi: 10.1016/j.cej.2023.141397
- 17. И.А. Кузнецов, О.А. Гончарова, А.А. Чиркунов, А.Ю. Лучкин, В.А. Лучкина, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Строение и свойства защитных пленок олеиновой кислоты при контактной и камерной защите металлов. 1. Магний, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, 2(1), 23–40. doi: <u>10.61852/2949-3412-2024-2-1-23-40</u>

Application of electric arc deposition of aluminum and superhydrophobization to protect magnesium alloys against corrosion

A.M. Emelyanenko,^{1*} K.A. Emelyanenko,¹ L.Kh. Baldaev,² S.A. Man'kovsky,² M.O. Fedorova,² S.L. Baldaev,² L.B. Boinovich¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31 bldg. 4, 119071 Moscow, Russia
²LLC "Technological Systems of Protective Coatings" (LLC "TSPC"), Yuzhnaya str. 9A, Shcherbinka, Moscow, 108851 Russia
*E-mail: ame@phyche.ac.ru

Abstract

The use of magnesium and its alloys is limited due to their low corrosion resistance. In real-world conditions, it is therefore necessary to modify the surface properties of magnesium alloy products in order to prevent or significantly slow down destructive corrosion processes. This paper proposes an approach for creating anti-corrosion coatings on magnesium alloys through the use of electric arc deposition of aluminum layer on alloy surface, laser processing of this layer, followed by chemisorption of a hydrophobic agent. The resulting coating, created using this method, is superhydrophobic and has a high level of resistance to corrosion under contact with corrosive media. Long-term studies on the coating's water resistance, salt spray resistance, and immersion in a chloride-containing solution have shown that the coating has a very high chemical resistance and retains its extremely high anti-corrosive properties even after continuous contact with saline solution for two months. The effectiveness of corrosion protection provided by the developed coatings can be explained by the superhydrophobic state of their surface and the greater chemical inertness of aluminum oxide compared to magnesium oxides and hydroxides.

Keywords: magnesium, corrosion protection, superhydrophobicity, corrosion current, electrochemical impedance spectroscopy, electric arc deposition.

УДК 620.193.2

Антикоррозионная активность амфифила фосфоновой кислоты в самоорганизующемся молекулярном слое

Э.К. Пфайфер,¹ И.Г. Гюрика¹ и Ю. Телегди^{2, 3}*

 ¹Университет Паннонии, Институт материаловедения и машиностроения, кафедра Функциональных и конструкционных материалов, ул. Эгиетем 10, 8200 Веспрем, Венгрия
²Группа функциональных интерфейсов, Институт химии материалов и окружающей среды, Исследовательский центр естественных наук; 1117 Будапешт, Венгрия
³Университет Обуда, факультет легкой промышленности и экологической инженерии, Будапешт, Венгрия *E-mail: telegdi.judit@ttk.hu

Аннотация

Целью настоящей статьи было продемонстрировать повышение коррозионной стойкости двух нержавеющих сталей после нанесения нанослоев. Вопросы, на которые мы хотели ответить, заключались в следующем: как время самоорганизующегося осаждения влияет на компактность нанослоев и на то, как состав стали влияет на осаждение нанопленки, ее компактность и антикоррозийные свойства. Чтобы ответить на эти вопросы, были приготовлены методом погружения самоорганизующиеся молекулярные слои; нанослои характеризовались величиной смачиваемости водой и образцы двух различных нержавеющих сталей с нанопленками и без них подвергались воздействию агрессивных сред (раствор натрий хлорида). Влияние хлорид-ионов на твердые поверхности визуализировали методом атомной силовой микроскопии и характеризуется параметрами шероховатости. Антикоррозийная эффективность вызвано составом поверхности стали, а также различной самоорганизующейся адсорбцией. Время было объяснено экспериментальными данными.

Ключевые слова: ундеценилфосфоновая кислота, самоорганизующиеся молекулярные слои, смачиваемость, силовая микроскопия, шероховатость, антикоррозионные самоорганизующиеся нанослои.

Поступила в редакцию 1.12.2023 г.; После доработки 20.12.2023 г.; Принята к публикации 15.01.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-13-28

1. Введение

Коррозия – это хорошо известный естественный, нежелательный процесс деградации металлов – более высокие энергетические – реагируют с окружающей средой при наличии влаги, агрессивных химикатов и микроорганизмов, вызывающих коррозию. Это вызывает структурный распад, который является следствием реакции, когда металлы переходят в более низкую энергетическую форму, т.е. в оксиды, соли, тогда долговечность и прочность металла снижаются, сокращается срок его службы. Скорость коррозионных реакций можно уменьшить (но никогда не остановить!) разными способами. При погружении металлов в (водные или маслянистые) жидкости, скорость растворения металлов можно контролировать добавлением ингибиторов, которые в небольших количествах могут уменьшить коррозию при очень низких концентрациях. Эти молекулы могут иметь неорганическое, органическое или биологическое происхождение. Большинство из них содержат гетероатомы (азот, кислород, сера, фосфор), которые благодаря своим особым свойствам (например, неподеленная электронная пара, свободные кислотные группы, ненасыщенные связи и т. д.) повышают антикоррозионную эффективность. Ингибиторы с фосфоновыми группами могут прикрепляться к слою оксида металла, образуя связь – Р–О–Ме (Ме=ион металла) [1–10].

Другой возможностью является нанесение антикоррозионных поверхностных покрытий тонкими (мономолекулярными) или более толстыми слоями, что позволяет увеличить срок службы металлов [11, 12].

Существуют различные методы получения молекулярных пленок: метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) (требующий специального оборудования, а размер покрываемого металла ограничен) [13–17], метод самосборки [18–22] или послойный метод – послойное молекулярное осаждение (layer by layer) [23, 24].

Формирование самоорганизующихся молекулярных слоев (SAM) представляет собой процесс адсорбции, когда компоненты самопроизвольно образуют слой статической структуры термодинамическим равновесием. упорядоченной с Молекулы-образцы SAM, представляющие собой органические молекулы с функциональными группами, которые взаимодействуют с поверхностями, могут образовывать тонкие пленки. Во время формирования слоя, так называемые амфифильные молекулы, могут самопроизвольно адсорбироваться на поверхности металла через свои головные группы за счет физической или химической адсорбции, а также за счет межмолекулярных взаимодействий между гидрофобными молекулярными частями, что способствует образованию хорошо упорядоченного компактного слоя. Твердые поверхности с SAM-покрытием могут эффективно ослаблять поверхностную энергию металлов и регулировать смачиваемость, защищать металлы от коррозии и биоотложения. Другими словами, SAM защищают металлы от коррозии, эффективно подавляя и замедляя коррозионные процессы.

Эффективность пленки SAM против коррозии зависит от нескольких факторов (структуры амфифильной молекулы, состава металла и пассивного поверхностного слоя, агрессивной среды, компактности пленок SAM). Самое главное, что этот тип нанослоев позволяет уберечь металлы от коррозии и в то же время увеличить срок службы конструкционных металлов.

Слои SAM предлагают несколько выгодных возможностей применения в области коррозии, поскольку они могут образовывать барьер между металлом и агрессивной средой или образовывать стабильный оксидный слой на твердой поверхности. Важно добиться высокой компактности SAM, другими словами, баланса между плотностью упаковки, структурной целостности и однородности. Факторами, влияющими на компактность SAM, являются следующие: дефекты и упорядоченность, покрытие поверхности, молекулярная упаковка и подвижность, стабильность, и это лишь некоторые из них. В особых случаях поврежденный слой SAM может перестроиться и восстановить барьерные свойства.

Слои SAM применяются в различных областях: нефтегазовая, аэрокосмическая, морская и химическая промышленность. SAM могут быть приемлемы для конкретных сред и приложений.

Качество SAM можно охарактеризовать некоторыми методами: измерение изменения смачиваемости по значениям угла смачивания водой Θ_c [15, 25, 26], визуализация морфологии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM) [27, 28], анализ химического состава, структура и толщина тонких пленок с помощью поверхностно-чувствительных методов, таких как рентгеновская дифракция, FTIR, эллипсометрия, колебательная спектроскопия суммы частот [29–34].

В этой статье рассмотрено нанесение самоорганизующегося молекулярного слоя, образованного ундеценилфосфоновой кислотой, на две стали разного состава. Вопрос заключался в том, как состав стали, а также условия подготовки изменяют антикоррозионную активность слоев SAM и как мы можно охарактеризовать нанопленки по значениям угла Θ_c и методом ACM и оценить антикоррозионную эффективность путем визуализации поверхности и с помощью методов ACM. параметры шероховатости поверхности.

2. Методика эксперимента

2.1. Материалы

Металлы. В экспериментах по осаждению SAM использовались два типа сталей:

- Чистое железо ARMCO (AK Steel International B.V): С 0,01%, Mn<0,06%, P 0,005%, S 0,003%, остальное Fe.
- Мягкая сталь (Yili Steel Materials Co): C<0,1%, Mn 0,3%, P 0,05%, S 0,05%, остальное Fe. Этот тип стали в основном используется в строительной и

автомобильной промышленности. Его свариваемость, пластичность и обрабатываемость хорошие.

- Сталь 1.4841 (APERAM, Генк, Бельгия): элементы: Cr 25%, C 0,2%, Si 2%, Mn 2%, P 0,045%, S 0,045%, остальное Fe. Этот тип стали используется в строительстве для высоких температур, в машиностроении, в нефтяной промышленности.
- Сталь 1.4571 (APERAM, Генк, Бельгия): элементы: Cr 17%, C 0,08%, Si 1%, Mn 2%, P 0,045%, S 0,045%, Mo 2%, Ni 12%, Ti 0,7%, остальное Fe. Этот тип стали используется в строительной, химической, медицинской и фармацевтической промышленности.

Металлические образцы размером 10×10×1 мм сначала обрабатывались наждачной бумагой различной зернистости (200, 400, 800 и 1200 меш), затем полировались алмазными пастами (с размер зерна 15, 12, 9, 6, 3 µм). После всех этапов полировки образцы подвергались ультразвуковой обработке в воде и, наконец, в метаноле для удаления остатков полировки с поверхности.

Амфифил: Во всех экспериментах амфифил ундеценилфосфоновой кислоты (CH=CH–[CH₂]₉–PO(OH)₂, *M*w: 234) (Specific Polymers, Кастри, Франция) растворяли в метаноле при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ М.

2.2. Подготовка слоя SAM

Полированные и очищенные образцы погружали в раствор амфифила на различное время при комнатной температуре. Избыток раствора удаляли путем погружения твердого вещества на короткое время в чистый растворитель (т.е. метанол); затем образцы были высушены на воздухе.

2.3. Характеристика слоев SAM по значениям смачиваемости водой

Смачиваемость металлических образцов с SAM-покрытиями и без них определяли по углу Θ_c , который измеряли с помощью лежащей капли воды MilliQ, помещенной с помощью моторизованного шприца на верхней части образцов [25].

2.4. Коррозионные эксперименты

Влияние раствора NaCl (3% в воде; pH 6,8) на металлические образцы (с SAM-покрытиями или без них) изучали через 4 ч (в случае чистого железа ARMCO и мягкой стали) и через 5 суток (на сталях 1.4841 и 1.4571). После погружения образцов металла в хлоридный раствор при комнатной температуре, образцы вынимали и промывали водой MilliQ, а затем сушили на воздухе.

16

2.5. Визуализация металлических поверхностей до и после коррозионных испытаний

Образцы металла (с нанослоями и без них) до и после коррозионных испытаний визуализировались с помощью ACM (NanoScope III, Digital Instrument; наконечник: Si₃N₄) в режиме высоты контакта на воздухе. Морфологию поверхности твердого тела до и после нанесения нанослоев, а также после коррозионных испытаний визуализировали и представляли на 2D-изображениях и изображениях сечений. Численная оценка ACM-изображений позволила рассчитать шероховатость поверхностей (измерено как минимум в трех разных точках).

3. Результаты и их обсуждение

Была проанализирована эффективность нанопокрытий, то есть влияние слоя SAM, образованного из ундеценилфосфоновой кислоты, на две разные стали при более коротком (4 ч) и более длительном (24 ч) времени адсорбции, чтобы показать, могут ли влиять легирующие компоненты, а также время формирования нанопленок на характеристики слоя и антикоррозионную эффективность пленок или нет. Другими словами, пассивные слои, сформированные в нормальных условиях на поверхности стали перед приготовлением SAM, могут определять компактность нанопленки или нет. Чтобы показать важность легирующих элементов в антикоррозионных свойствах, в экспериментах также были задействованы чистое железо и мягкая сталь.

3.1. Оценка измерений смачиваемости

Обычно считается, что смачиваемость различных металлических поверхностей, измеряемая по капле воды, составляет около 60° ; это важная информация, особенно в процессах коррозии. Следует отметить, что это зависит от поверхностного оксидного слоя неизвестного состава и толщины, образующиеся в процессе полировки и очистки. Вода не может хорошо растекаться по поверхности металла, не содержащей оксидов [35, 36]. В Таблице 1 приведены величины угла Θ_c , измеренные на различных металлах со слоями и без них.

Анализ значений углов смачивания, измеренных каплями воды, ясно показывает, что металлы без покрытий имеют меньшие углы смачивания (иными словами, лучше смачиваются), чем те, которые покрыты слоем SAM. Видно также, что нанослой, образующийся за более короткое время, не может полностью покрыть стальную поверхность; на основной поверхности металла/оксида металла должно быть несколько непокрытых островков. Примечательно также, что состав стали влияет на смачиваемость. В стали 1.4841 содержание Cr выше (25%), чем в стали 1.4571 (17% Cr). Кроме того, в стали 1.4571 присутствуют Ni (12%) и легирующие компоненты Мо (2%). Состав поверхности влияет на смачиваемость, особенно оксиды/гидроксиды хрома, образующиеся на поверхности. Известно также, что

группы фосфоновой кислоты лучше связываются с поверхностью оксида хрома, чем с оксидом никеля.

3.2. Визуализация поверхности методом атомно-силовой микроскопии

Атомно-силовая микроскопия, открытая Биннингом, Квейтом и Гербером в 1985 году (за это изобретение они получили Нобелевскую премию), представляет собой мощный неоптический инструмент визуализации поверхности с высоким разрешением. Он может разрешать объекты небольшого размера (µм–нм) в реальном пространстве.

Таблица 1. Данные статической смачиваемости, измеренные на поверхностях из чистого железа ARMCO, мягкой стали, стали 1.4841 и 1.4571 со слоями SAM ундеценилфосфоновой кислоты и без них (приготовление слоев: в $5 \cdot 10^{-3}$ M растворе ундеценилфосфоновой кислоты при комнатной температуре).

Твердая поверхность	Водный угол смачиваемости Θ [°]		
Чистое железо АРМКО	68,4		
Низкоуглеродистая сталь l	65,3		
Сталь 1.4841	60,2		
Сталь 1.4841+4 h SAM	70,5		
Сталь 1.4841+24 h SAM	81,1		
Сталь 1.4841+48 h SAM	81,3		
Сталь 1.4571	65,6		
Сталь 1.4571+4 h SAM	66,9		
Сталь 1.4571 24 h SAM	72,4		
Сталь 1.4571 48 h SAM	79,5		

Эту методику мы применили для демонстрации поверхности исходного металла, а также после нанесения нанослоев и после коррозионных испытаний, когда агрессивной средой был раствор хлорида натрия. На Рисунках 1–3 суммированы поверхности с слоями и без SAM (полученных за короткое и более длительное время осаждения слоев) и влияние Cl⁻, используемых в коррозионных испытаниях. Заслуживает внимания различия между изображениями ACM, полученными на чистом Fe, мягкой стали и двух разных сталях с разными легирующими металлами в разном процентном соотношении, а также на влияние времени образования нанослоя.

Важным наблюдением является то, что уже 4-часовое погружение в коррозионный раствор вызывало серьезное придание шероховатости чистым и почти нелегированным образцам мягкой стали, в отличие от легированных сталей 1.4571 и

1.4841, где после 5-дневного погружения наблюдалось гораздо меньшая ее шероховатость, что доказывает визуальное наблюдение. Гладкость наплавленного металла менее заметна через более короткое время, чем после более длительного погружения в раствор амфифила. Интересно наблюдать, что погружение стали 1.4841 в раствор амфифила на срок более 24 ч приводит к получению менее гладкой поверхности после испытания на коррозию. Это является следствием образования вторых слоев и островков на первом монослое, которые не могут полностью покрыть твердую поверхность.



Рисунок 1. Поверхность чистого железа и мягкой стали ARMCO до и после коррозионного эксперимента. Изображения ACM были сделаны в контактном режиме, продемонстрированы в 2D и при анализе срезов.



Рисунок 2. Поверхности из стали 1.4841 в непокрытом виде. АСМ–изображения были получены в контактном режиме, продемонстрированы в 2D и при анализе срезов.



Рисунок 3. Поверхности стали 1.4571 в непокрытом виде и после осаждения SAM в разное время и после коррозионного эксперимента. Изображения ACM были сделаны в контактном режиме, продемонстрированы в 2D и при анализе срезов.

Параметры шероховатости предоставляют численное подтверждение наблюдения АСМ-изображений.

3.3. Параметры шероховатости

Существует три различных параметра шероховатости, которые могут характеризовать поверхность (R_a обозначает среднеарифметические параметры высоты, R_q означает среднеквадратическую шероховатость, R_{max} чувствителен к высоте выступов и глубоким царапинам) [37].

После коррозионных испытаний изменение всех трех типов параметров шероховатости поверхности показывает почти в двадцать раз более высокие значения в случае чистого железа и мягкой стали ARMCO, чем измеренные на воздухе (Таблица 2). С другой стороны, стали 1.4571 и 1.4841 имеют гораздо меньшую неравномерность, вызванную агрессивными хлоридами; изменения менее чем в два раза при значениях R_q и R_a и не более чем в 2 раза при значениях R_{max} , которые очень чувствительны к высотам и пикам. Интересно, что после коррозионных экспериментов соотношения значений R_{max} одинаковы для обеих нержавеющих сталей, но изменения R_q и R_a меньше для стали 1.4571. Наличие слоя SAM после 4 ч осаждения может сохранить поверхность.

Таблица 2. Сводные данные параметров шероховатости, измеренных на чистом железе	е ARMCO, на
мягкой стали и на сталях 1.4841 и 14571.	

Металл	<i>R</i> q[нм]	<i>R</i> а [нм]	<i>R</i> _{max} [нм]
АРМКО чистое железо	3,21	2,24	46,2
+4 ч NaCl	137,0	108,0	1009
Мягкая сталь	3,65	2,48	47,6
+4 ч NaCl	178,0	136,0	1134
Сталь 1.4841	5,22	4,17	55,60
+5 суток NaCl	7,11	5,14	102,0
Сталь 1.4841+4 ч ЗЭМ	3,55	2,39	48,12
+5 суток NaCl	6,58	4,76	83,7
Сталь 1.4841+24 ч SAM	5,75	4,23	53,01
+5 суток NaCl	6,20	5,19	68,10
Сталь 1.4841+48 ч SAM	6,89	4,95	63,19
+5 суток NaCl	9,51	6,76	181,0
Сталь 1.4571	7,14	5,46	58,30
+5 суток NaCl	7,24	5,93	112,0
Сталь 1.4571+4 ч SAM	4,03	3,10	37,10
+5 суток NaCl	4,93	3,59	68,50
Сталь 1.4571+24 ч SAM	4,85	3,90	52,30
+5 суток NaCl	5,39	3,63	73,10
Сталь 1.4571+48 ч SAM	3,89	3,06	43,0
+5 суток NaCl	8,31	7,52	146,3

Однако только 24 ч погружения может привести к образованию компактного слоя, что отражается на меньшей шероховатости: даже после 5-суточной коррозии

экспериментально соотношение между шероховатостью исходной металлической поверхности, покрытой нанопленкой, и шероховатостью поверхности металла после коррозионных испытаний не более двух, даже в случае значений поверхностной чувствительности $R_{\rm max}$. Влияние слоя SAM при времени напыления 4 и 24 ч приводит к практически одинаковой эффективности на обоих типах нержавеющих сталей, но слой, сформированный за 48 ч, снижает антикоррозионную эффективность, что отражается на более высокой шероховатости.

На основе сравнения значений шероховатости и параметров смачиваемости мы не можем решить, является ли смачивание типом Венцеля или типа Кэсси–Бакстера. Модель Венцеля позволяет сравнивать параметр смачиваемости со значениями шероховатости. Будь то шероховатость увеличивает смачиваемость или нет, это зависит от состава поверхностного слоя оксида металла и скрытности амфифилами. Проблема в том, что более короткого времени осаждения может быть недостаточно для полного покрытия оксидного слоя амфифильными молекулами; непокрытая поверхность позволяет адсорбировать пузырьки воздуха (модель Кэсси–Бакстера). Решение между двумя типами моделей смачивания требует дальнейших экспериментов.

3.4. Влияние состава сплава на смачиваемость

Пассивные пленки могут играть важную роль в коррозионной стойкости. Основными элементами пассивных пленок из нержавеющей стали являются оксиды легирующих элементов, в основном Cr и Ni, а также основного металла. Доказано, что оксидный слой более компактен и проявляет более высокую защитную способность в коррозионных процессах, чем гидроксиды [38–40]. В нашей предыдущей работе мы продемонстрировали распределение легирующих компонентов на различных поверхностях стали [28].

На присоединение фосфоновых групп в амфифильных молекулах также влияет состав поверхностного оксидного слоя; это существенно влияет на смачиваемость поверхности. Вспомним, что значение угла смачивания для стали 1.4841 (где сумма легирующей составляющей около 27%) составляет 60,2°, а для стали 1.4571 (с примерно 31% легирующей составляющей) 65,6°. Разумеется, на смачиваемость влияет не только сумма металлов в сплаве, но и тип и концентрация оксидов металлов на твердой поверхности. Покрытие поверхности оксидами хрома у стали 1,4841 значительно выше, чем у нержавеющей стали 1.4571. В первом случае поверхность сплава покрывают преимущественно оксиды хрома (и, конечно, оксиды/гидроксиды железа), а у стали 1.4571 поверхность частично занята и оксидами никеля. Другие легирующие компоненты находятся в одинаковых концентрациях в обеих сталях, за исключением Ті, который в стали 1.4571 составляет 0,7%. Поверхностное распределение легирующих элементов было показано ранее [28].

4. Вывод

Эти эксперименты показали, что чувствительность нержавеющих сталей к коррозии (которая в основном обусловлена их легирующими компонентами и поверхностными пассивными слоями) может быть повышена с помощью специальной обработки поверхности, т.е. путем осаждения амфифильных нанослоев, которые уменьшают смачиваемость металла водой и одновременно снижает чувствительность к коррозии. Коррозионной средой служил хлорид натрия, который увеличивает скорость питтинговой коррозии с разрушением пассивного слоя и инициализацией неглубоких или глубоких язв. Нержавеющие стали более чувствительны к точечной коррозии, чем к общей коррозии. Время нанесения самоорганизующегося слоя влияет на качество нанослоя: чем дольше время, тем лучше защита. Однако слишком длительная (48 ч) адсорбция приводит к образованию нерегулярного второго нанослоя с "островками" амфифильных молекул, не улучшающими антикоррозионную активность. Эти эксперименты также доказали, что присутствие легирующего металла Cr в стали в более высокой концентрации может лучше уменьшить коррозионные процессы и повысить антикоррозионную защиту, что обусловлено главным образом более высоким поверхностным слоем оксида хрома.

4. Список литературы

- 1. H. Assad and A. Kumar, Understanding functional group effect on corrosion inhibition efficiency of selected organic compounds, *J. Mol. Liq.*, 2021, **344**, no. 117755. doi: 10.1016/j.molliq.2021.117755
- D.S. Chauhan, C. Verma and M.A. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights, *J. Mol. Struct.*, 2021, 1227, no. 129374. doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129374
- E. Kálmán, I. Felhősi, F.H. Kármán, I. Lukovits, J. Telegdi and G. Pálinkás, *Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors*, Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Weinheim, Germany, Wiley–VCH Verlag GmbH, 2000, 471–537. doi: <u>10.1002/9783527619306.ch9</u>
- 4. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2017, 6, no. 4, 384–427. doi: <u>10.17675/2305-6894-2017-6-4-3</u>
- 5. C.G. Dariva and A.F. Galio, Corrosion Inhibitors Principles, Mechanisms and Applications, *Dev. Corros. Prot.*, 2014, 365–379. doi: 10.5772/57255
- 6. J. Telegdi, Chapter 3 History of phosphorus-containing corrosion inhibitors: From the beginning till the present time, *Water–Formed Deposits*, Elsevier, 2022, 49–68. doi: 10.1016/B978-0-12-822896-8.00004-2

- 7. C. Verma, D.K. Verma, E.E. Ebenso and M.A. Quraishi, Sulfur and phosphorus heteroatom–containing compounds as corrosion inhibitors: An overview, *Heteroat. Chem.*, 2018, **29**, no. 4, e21437. doi: <u>10.1002/hc.21437</u>
- A. Moschona, N. Plesu, R.M.P. Colodrero, A. Cabeza, A.G. Thomas and K.D. Demadis, Homologous alkyl side–chain diphosphonate inhibitors for the corrosion protection of carbon steels, *Chem. Eng. J.*, 2021, 405, 126864. doi: <u>10.1016/j.cej.2020.126864</u>
- J. Telegdi, N-Substituted unusual amino acids as corrosion inhibitors. Part IV: N-Acyl derivatives of unnatural amino acids with double bond, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, 5, no. 4, 360–366. doi: <u>10.17675/2305-6894-2016-5-4-6</u>
- J. Telegdi, N-Substituted amino acids as multifunctional additives used in cooling water. Part II: N-carboxymethyl and phosphonomethyl amino acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, 5, no. 2, 183–189. doi: <u>10.17675/2305-6894-2016-5-2-7</u>
- 11. Yu.I. Kuznetsov and G.V. Redkina, Thin Protective Coatings on Metals Formed by Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Media, *Coatings*, 2022, **12**, no. 2, 149. doi: 10.3390/coatings12020149
- 12. L.T. Nhiem, D.T.Y. Oanh and N.H. Hieu, Nanocoating toward anti-corrosion: A review, *Vietnam J. Chem.*, 2023, **61**, no. 3, 284–293. doi: <u>10.1002/vjch.202300025</u>
- 13. A. Jaiswal, R.A. Singh and R.S. Dubey, Inhibition of Copper Corrosion in Aqueous Sodium Chloride Solution N-Octadecylbenzidine/1-Docosanol by Mixed Langmuir–Blodgett Films, Corrosion, 2001, 57, no. 4, 307-312. doi: 10.5006/1.3290354
- M. Knag, K. Bilkova, E. Gulbrandsen, P. Carlsen and J. Sjöblom, Langmuir–Blodgett films of dococyltriethylammonium bromide and octadecanol on iron. Deposition and corrosion inhibitor performance in CO₂ containing brine, *Corros. Sci.*, 2006, 48, no. 9, 2592–2613. doi: <u>10.1016/j.corsci.2005.07.013</u>
- 15. J. Telegdi, T. Rigó, É. Pfeifer, T. Keszthelyi and E. Kálmán, Nanolayer Coatings, Colloids for Nano- and Biotechnology, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, 77–86. doi: <u>10.1007/2882_2008_098</u>
- 16. J. Telegdi, T. Szabó, L. Románszki and M. Pávai, Chapter 7(20): The use of nano/microlayers, self-healing and slow-release coatings to prevent corrosion and biofouling, Handbook of Smart Coatings for Materials Protection, 2014, 135–182. doi: <u>10.1533/9780857096883.2.135</u>
- 17. G.B. Hadjichristov, Y. Marinov, T. Vlakhov and N. Scaramuzza, Chapter Five Phospholipid Langmuir–Blodgett nano–thin monolayers: Electrical response to cadmium ions and harmful volatile organic compounds, *Adv. Biomembr. Lipid Self-Assem.*, 2021, **34**, 129–172. doi: 10.1016/bs.abl.2021.11.005
- J. Telegdi, Formation of Self–Assembled Anticorrosion Films on Different Metals, Materials, 2020, 13, no. 22, 5089. doi: <u>10.3390/ma13225089</u>

- T. Abohalkuma, F. Shawish and J. Telegdi, Phosphonic acid derivatives used in self– assembled layers against metal corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, 3, no. 3, 151–159. doi: <u>10.17675/2305-6894-2014-3-3-151-159</u>
- Z.H. Gretić, E.K. Mioč, V. Čadež, S. Šegota, H. Otmačić Ćurković and S. Hosseinpour, The Influence of Thickness of Stearic Acid Self–Assembled Film on Its Protective Properties, J. Electrochem. Soc., 2016, 163, no. 14, 937–944. doi: <u>10.1149/2.1461614jes</u>
- 21. J. Telegdi, G. Luciano, S. Mahanty and T. Abohalkuma, Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self–assembled fluorophosphonic acid molecular layer, *Mater. Corros.*, 2016, **67**, no. 10, 1027–1033. doi: <u>10.1002/maco.201508792</u>
- 22. M. Petrunin, A. Rybkina, T. Yurasova and L. Maksaeva, Effect of Organosilicon Self– Assembled Polymeric Nanolayers Formed during Surface Modification by Compositions Based on Organosilanes on the Atmospheric Corrosion of Metals, *Polymers*, 2022, 14, no. 20, 4428. doi: <u>10.3390/polym14204428</u>
- 23. D.V. Andreeva, E.V. Skorb and D.G. Shchukin, Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, no. 7, 1954–1962. doi: <u>10.1021/am1002712</u>
- 24. D. Zhang, J. Lu, C. Shi, K. Zhang, J. Li and L. Gao, Anti-corrosion performance of covalent layer-by-layer assembled films via click chemistry reaction on the copper surface, *Corros. Sci.*, 2021, **178**, 109063. doi: <u>10.1016/j.corsci.2020.109063</u>
- 25. L. Románszki, M. Mohos, J. Telegdi, Z. Keresztes and L. Nyikos, A comparison of contact angle measurement results obtained on bare, treated, and coated alloy samples by both dynamic sessile drop and Wilhelmy method, *Period. Polytech., Chem. Eng.*, 2014, **58**, 53–59. doi: <u>10.3311/PPch.7188</u>
- 26. L. Duta, A.C. Popescu, I. Zgura, N. Preda and I.N. Mihailescu, *Wettability of Nanostructured Surfaces*, Wetting Wettability, IntechOpen, 2015. doi: <u>10.5772/60808</u>
- 27. K. Yasakau, Application of AFM–Based Techniques in Studies of Corrosion and Corrosion Inhibition of Metallic Alloys, *Corros. Mater. Degrad.*, 2020, **1**, no. 3, 345–372. doi: <u>10.3390/cmd1030017</u>
- 28. É.K. Pfeifer and J. Telegdi, Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self–assembled molecular coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1041–1062. doi: <u>10.17675/2305-6894-2022-11-3-9</u>
- 29. D. Mikić, H. Otmačić Ćurković and S. Hosseinpour, Bronze corrosion protection by long-chain phosphonic acids, *Corros. Sci.*, 2022, **205**, 110445. doi: 10.1016/j.corsci.2022.110445
- T. Keszthelyi, Z. Pászti, T. Rigó, O. Hakkel, J. Telegdi and L. Guczi, Investigation of Solid Surfaces Modified by Langmuir–Blodgett Monolayers Using Sum–Frequency Vibrational Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 2006, 110, no. 17, 8701–8714. doi: 10.1021/jp057180p

- J. Wernecke, A.G. Shard and M. Krumrey, Traceable thickness determination of organic nanolayers by X-ray reflectometry, *Surf. Interface Anal.*, 2014, 46, no. 10–11, 911–914. doi: 10.1002/sia.5371
- 32. V. Petkov, Nanostructure by high–energy X–ray diffraction, *Mater. Today*, 2008, **11**, no. 11, 28–38. doi: <u>10.1016/S1369-7021(08)70236-0</u>
- 33. P.M. Kumar, S. Badrinarayanan and M. Sastry, Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, *Thin Solid Films*, 2000, **358**, no. 1–2, 122–130. doi: <u>10.1016/S0040-6090(99)00722-1</u>
- 34. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pászti, E. Kuzmann, A. Vértes, E. Kálmán and L. Nyikos, Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkyl-phosphonic acid layers, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, no. 3, 804–812. doi: <u>10.1016/J.ELECTACTA.2009.09.023</u>
- 35. M. Mantel and J.P. Wightman, Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel, *Surf. Interface Anal.*, 1994, **21**, no. 9, 595–605. doi: <u>10.1002/sia.740210902</u>
- 36. L. Somlyai-Sipos and P. Baumli, Wettability of Metals by Water, *Metals*, 2022, **12**, no. 8, 1274. doi: <u>10.3390/met12081274</u>
- 37. E.S. Gaúdelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa and H.H. Soliman, Roughness parameters, *J. Mater. Process. Technol.*, 2002, **123**, no. 1, 133–145. doi: <u>10.1016/S0924-0136(02)00060-2</u>
- V. Maurice, W.P. Yang and P. Marcus, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100)Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces, J. Electrochem. Soc., 1998, 145, no. 3, 909. doi: <u>10.1149/1.1838366</u>
- C. Dai, T. Zhao, C. Du, Z. Liu and D. Zhang, Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of FeCoCrNiMox high-entropy alloys, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2020, 46, 64–73. doi: <u>10.1016/j.jmst.2019.10.020</u>
- 40. H. Feng, H.B. Li, J. Dai, Y. Han, J.D. Qu, Z.H. Jiang, Y. Zhao and T. Zhang, Why CoCrFeMnNi HEA could not passivate in chloride solution? A novel strategy to significantly improve corrosion resistance of CoCrFeMnNi HEA by N-alloying, *Corros. Sci.*, 2022, **204**, 110396 doi: <u>10.1016/j.corsci.2022.110396</u>

Anticorrosion activity of phosphonic acid amphiphile in selfassembled molecular layer

É.K. Pfeifer¹, I.G. Gyurika¹ and J. Telegdi^{2, 3}*

¹ University of Pannonia, Institute of Material and Mechanical Engineering, Department of Functional and Structural Materials, 8200 Veszprém, Egyetem Str 10, Veszprém, Hungary

² Functional Interfaces Group, Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences; 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2, Hungary

³ Óbuda University, Faculty of Light Industry and Environmental Engineering, Budapest, Hungary *E-mail: <u>telegdi.judit@ttk.hu</u>

Abstract

The aim of our experiments was to demonstrate the increase in the corrosion resistance of two stainless steels after nanolayer deposition. The questions we wanted to answer were: how the self-assembled deposition time influences the compactness of the nanolayers and how the steel composition influences the nanofilms deposition, its compactness and the anticorrosion efficiency. To answer these questions self-assembled molecular layers were prepared by dipping technique; the nanolayers were characterized by water wettability values and the two different stainless steel samples with and without nanofilms were subjected to corrosive media (sodium chloride solution). The effect of the chloride ions on the solid surfaces were visualized by atomic force microscopy and characterized by roughness parameters. The anticorrosion efficiency caused by the steel surface compositions as well as by the different self-assembled adsorption time was explained by the experimental data.

Keywords: undecenyl phosphonic acid, self–assembled molecular layers, wettability, atomic force microscopy, roughness, anticorrosion self–assembled nanolayers.

УДК 620.193.2

Коррозионная стойкость конструкционных металлов при разной ориентации образцов на различных расстояниях от морского берега

Ю.М. Панченко,¹* А.И. Маршаков,¹ Т.А Ненашева,¹ Т.Н. Игонин,¹ А.Е. Кутырев,² М.А. Фомина² и А.И. Вдовин²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия ²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (НИЦ "Курчатовский институт" - ВИАМ), 105005, Москва, ул. Радио, д. 17 *E-mail: panchenkoyum@mail.ru

Аннотация

Определены скорости осаждения хлоридов на поверхность материала, используя пробоотборники различного типа, и рассчитаны коэффициенты линейной корреляции между данными пробоотборников. Получена экспоненциальная зависимость среднегодовой скорости осаждения хлоридов от расстояния до берега моря. Определены категории коррозионной агрессивности атмосферы при разной ориентации образцов углеродистой стали, цинка, меди и алюминия и на различных расстояниях от берега моря.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, конструкционные металлы, ориентация образцов, расстояние от берега, соленость.

Поступила в редакцию 19.04.2024 г.; После доработки 19.04.2024 г.; Принята к публикации 26.04.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-29-44

1. Введение

Морская атмосфера из-за наличия в ней соленых аэрозолей является наиболее агрессивной по отношению к металлам. При этом агрессивность атмосферы резко уменьшается с расстоянием от берега моря. Это связано с существенным уменьшением концентрации морских аэрозолей, а, следовательно, и с уменьшением скорости осаждения хлоридов на поверхность материалов [Cl, мг/(м² · сут)]. Например, Коле и соавторы [1] свидетельствуют, что на расстоянии 500 м концентрация аэрозоля уменьшается до 70% от его первоначального значения на береговой линии. Изменение

величины [Cl], связанное с транспортом аэрозолей на суше, зависит от топографии и инфраструктуры мест испытаний и ряда других факторов. Изучению зависимости [Cl] от расстояния до берега моря посвящено много исследовательских работ и обзоров, например, [2–9]. Полученные результаты свидетельствуют, что для относительно ровной поверхности суши данная зависимость может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией, но для наклонной поверхности (уклон 30°) на расстоянии до 80 м наблюдается линейное уменьшение [Cl] [10]. Разными авторами предложены статистические модели изменения [Cl] от расстояния от моря, в которых величины коэффициентов получены регрессионным анализом [9, 11–13].

Перенос аэрозоли осуществляется турбулетным потоком воздуха, поэтому осаждение частиц хлоридов на материал происходит как за счет турбулентной диффузии, так и за счет силы тяжести [14–16]. Осаждение хлоридов происходит на горизонтальные, наклоннвые и вертикальные поверхности. При этом для горизонтальных поверхностей доминирующую роль имеет сила тяжести, а для наклонных и вертикальных поверхностей – турбулентность потока воздуха.

Исследование, представленное в этой статье, преследует двойную цель:

1) определить скорость осаждения хлоридов при разной ориентации образцов;

2) изучить влияние удаленности образцов от береговой линии на величину первогодовых коррозионных потерь типовых металлов (*K*).

2. Методика

Испытания проводились на коррозионных станциях (КС): Северной КС (Дальние Зеленцы, Мурманской обл.) ИФХЭ РАН (далее СКС) и на КС ГЦКИ ВИАМ в г. Геленджик (далее ГЦКИ). СКС расположена на побережье Северного Ледовитого океана (Баренцево море) в холодном (экстремально умеренном) климате (69°07 СШ, 36°04 ВД) на узком (шириной 0,5–3 км) полуострове, окруженном морской водой с 3-х сторон, Рисунок 1а. Рельеф местности холмистый. Наибольший вынос хлоридов с учетом наименьшего расстояния от береговой линии, ширины каждой губы и рельефа местности возможен при морских ветрах: СВ, ВСВ и от ЮЗ до ССЗ. Море не замерзает. Наименьшее расстояние площадки от моря в направлении СВ, ВСВ составляет 300 метров, высота площадки над уровнем моря 32 метра, испытания проводились в одной точке. ГЦКИ расположена на западном берегу Геленджикской бухты Черного моря (44°34 ́СШ, 38°02́ ВД). В ГЦКИ испытания проводились в трех точках, расположенных на одной линии на расстояниях 15 (точка 1), 50 (точка 2) и 100 м (точка 3) от береговой линии (Рисунок 16), высота над уровнем моря (3 м), без уклона, во всех 3-х точках одинаковая.



Рисунок 1. Расположение мест испытаний на СКС (а) и в 3-х местах ГЦКИ (б).

Испытывали металлы: сталь Ст3, цинк Ц0, медь М1 и алюминий А5м. Размеры образцов 100×50×2–4 мм. Годовые испытания проводили с 01.07.2022 г. по 30.06.2023 г. на открытой площадке при установке образцов на стендах под углом 45° к горизонту. Образцы были ориентированы в 2-х направлениях: в ГЦКИ верхней стороной к морю (ССВ) (направление 1) и от моря (ЮЮЗ) (направление 2) и на СКС к морю (СВ) (направление 1) и от моря (ЮЗ) (направление 2). На каждое направление устанавливали по 3 образца каждого металла. Образцы взвешивали до и после испытаний на аналитических весах ViBRA AF-R220CE с точностью до 0,0001 г. Подготовку образцов перед началом испытания и после экспозиции проводили в соответствии с ISO 8407:2021 [17].

В течение всего периода испытаний осуществлялась непрерывная регистрация метеопараметров атмосферы автоматической метеостанцией: температуры ($T^{\circ}C$), относительной влажности воздуха (RH, %), продолжительности (час) (τ) и количества (мм) дождей (Rain).

Измерение скорости осаждения хлоридов на поверхность материала проводилось двумя методами: методом "влажная свеча" (далее [Cl]св, мг/(м²·сут)) [18] и методом "влажный чехол" (далее [Cl]чех, мг/(м²·сут)) [19]. В каждой точке испытаний были установлены по 2 пробоотборника "свеча" и по 1 "чехол", ориентированных, как и образцы, в 2 –х направлениях. При установке пробоотборников "чехол" верхней стороной к морю обозначали – [Cl]чех1, а от моря – [Cl]чех2.

Для регистрации загрязненности атмосферы сернистым газом [SO₂, мг/(м²·сут)] использовали по 2 щелочные пластины [18]. Все пробоотборники были установлены под навесами. Сроки экспозиции всех пробоотборников составляли 1 мес.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Параметры агрессивности атмосферы.

ГЦКИ. Среднегодовые метеорологические и аэрохимические данные атмосферы составили: $T = 15,3^{\circ}$ С, RH = 71%, $\tau = 418$ часов и Rain = 578 мм, $[SO_2] = 1,1$ мг/(м² · сут).

Среднемесячные скорости осаждения хлоридов [Cl]св, [Cl]чех1 и [Cl]чех2 за годовой период экспозиции представлены в Таблице 1.

Таблица 1. ГЦКИ. Скорости осаждения хлоридов на пробоотборники на расстояниях 15 м, 50 м и 100 м от берега.

Период [Cl]чех1, мг/(м ² · сут)		[Cl]чех2, мг/(м ² ·сут)		[Cl]св ср., мг/(м ² · сут)					
экспозиции	15м	50м	100м	15м	50м	100м	15м	50м	100м
Июль 2022г	7,2	3,9	4,1	7,0	5,4	4,9	22,1	13,4	8,9
Август 2022г	41,6	36,3	22,1	30,1	34,6	25,8	68,7	50,8	33,3
Сентябрь 2022г	33,1	30,1	11,3	25,9	30,2	11,4	128,2	59,5	24,5
Октябрь 2022г	26,1	21,5	11,2	22,3	21,5	12,7	36,4	23,1	14,0
Ноябрь 2022г	23,5	9,3	7,3	7,7	9,6	6,2	9,6	13,0	13,4
Декабрь 2022г	9,0	8,3	5,2	11,5	9,9	5,4	52,7	19,0	9,6
Январь 2023г	9,0	8,3	5,2	11,5	9,9	5,4	12,9	19,0	9,6
Февраль 2023г	2732	2336	1269	2643	2070	1401	2850	2498	1606
Март 2023г	82,9	45,2	14,9	63,8	35,8	15,8	111	85,2	60,5
Апрель 2023г	19,7	11,8	11,0	18,3	23,3	9,4	7,3	3,6	6,7
Май 2023г	26,2	23,2	5,7	43,8	14,0	9,4	102	45,1	17,3
Июнь 2023г	13,1	7,2	2,8	12,3	9	5,1	29,5	13,7	6,3

Изменение величин [Cl]св, [Cl]чех1 и [Cl]чех2 для месячных сроков в каждой точке испытаний представлены на Рис. 2. Величины [Cl]св, [Cl]чех1 и [Cl]чех2 зависят от месяца года их экспозиции, при этом они уменьшаются с увеличением расстояния от берега моря. Высокие скорости осаждения хлоридов наблюдались в сентябре 2022 и марте 2023, особенно в 15 м от берега (точка 1). Аномально высокие скорости осаждения хлоридов в феврале 2023, составляющие от 1270 до 2850 мг/(м²·сут) для 3-х точек, обусловлены ураганом, наблюдавшемся в течение 3-х суток. Данные за февраль, представленные на всех рисунках, уменьшены на порядок величины.



Риснок 2. Величины [Cl]св, [Cl]чех1 и [Cl]чех2 для каждого месяца года на различных расстояниях от берега. Данные для февраля 2023 г. уменьшенны в 10 раз. ГЦКИ.

Для всех пробоотборников наблюдается в основном уменьшение [Cl] в зависимости от расстояния от берега, Рисунок 3. Зависимости [Cl] от расстояния имеют разный характер. При больших значениях [Cl] (приблизительно больше 30 мг/(м²·сут)) наблюдается плавное уменьшение на всем расстоянии или существенное уменьшение до 50 м, а потом – более плавное. При небольшой скорости осаждения хлоридов величины [Cl] на расстоянии 15 м меньше, чем на расстояниях 50 м. Это можно объяснить тем, что мелкие частицы аэрозоли турбулентными потоками переносятся на большие расстояния, не оседая на близких расстояниях. Напротив, крупные частицы аэрозоли под действием гравитации в большем количестве оседают на близких расстояниях от берега.

При разных направлениях ветра на осаждение хлоридов на пробоотборники влияют рельеф местности и инфраструктура (строение, растительность и т.д.), препятствующие распространению хлоридов. В связи с этим, зависимости месячных величин [Cl] от расстояния могут различаться. Однако в первом приближении зависимость среднегодовых величин [Cl] от расстояния для всех пробоотборников аппроксимируется экспоненциальной функцией (Рисунок 3) в соответствии с уравнением (1):

$$[\operatorname{Cl}] = [\operatorname{Cl}]_0 \cdot e^{-10d}, \qquad (1)$$

где $[C1]_0$ – условная скорость осаждения хлоридов на береговой линии, мг/(м²·сут), d – расстояние от береговой линии, км.



[Cl]чех2 (в), от расстояния от береговой линии. Данные для февраля 2023г. (— —) уменьшены в 10 раз. Средние значения для всех месяцев без учета февраля 2023г. (——). ГЦКИ.

В Таблице 2 приведены значения величин [Cl]₀, средние для 11 месяцев (без учета февраля).

Moogury	[Cl]0, мг/(м ² · сут)			
месяцы	свеча	чех1	чех2	
для всех месяцев	56	30	26	
для февраля	3700	3400	3300	

Таблица 2. ГЦКИ. Средние значения величин [Cl]₀.

В [18] основным методом оценки скорости осаждения хлоридов является метод "влажной свечи", поэтому целесообразно дать сопоставление значений [Cl], полученных с использованием пробоотборников "влажный чехол", с величинами [Cl], полученными методом "влажной свечи". Для февраля все значения [Cl] уменьшены в 10 раз.

На Рисунке 4 представлена зависимость [Cl]чех1 и [Cl]чех2 от [Cl]св, полученные на разных расстояниях от моря в г. Геленджик.



Рисунок 4. Связь [Cl]чех1(а) и [Cl]чех2 (б) с [Cl]св, полученных для месячных экспозиций пробоотборников на разном расстоянии от береговой линии. 15 м (♦), 50 м (▲) и 100 м (♦). Для февраля 2023г данные [Cl], уменьшенные в 10 раз, для расстояний от береговой линии 15м (◊), 50м (△) и 100м (○). ГЦКИ.

Для [Cl]чех1и [Cl]чех2 величины *k* соответственно равны 0,55 и 0,45.

При значениях [Cl] до 130 мг/(м² · сут) (Таблица 1) существенный разброс [Cl] на пробоотборниках наблюдается для расстояния 15 м. Но в целом наблюдаются линейные зависимости [Cl]чех1 и [Cl]чех2 от [Cl]св, Уравнение (2) с разными величинами коэффициентов пропорциональности k, Таблица 3.

$$[Cl] \operatorname{yex} = k \cdot [Cl] \operatorname{cB}$$
(2)

Таблица 3. Значения *k* по Уравнению (2)

	чех1	чех2
для всех месяцев	0,5	0,4
для февраля	0,9	0,85

Существенное различие величины k для всех месяцев и февраля можно объяснить отличием преобладающих механизмов осаждения хлоридов. При значениях [Cl] до 130 мг/(м²· сут) видимо основным механизмом является турбулентная диффузия. В результате осаждение хлоридов, имеющихся в атмосфере, на свечу наблюдается при всех направлениях ветра, но на чехлы возможно осаждение только при ветрах, направленных к поверхности чехлов. При ветрах, направленных параллельно поверхности пластин, осаждение хлоридов маловероятно. Это приводит к более высокому значению [Cl] на свече. При высоких [Cl] (в данном случае более 1200 мг/(м²· сут)), (Таблица 1) на наклонные поверхности чехлов осаждение только при турбулентной диффузии. Во время урагана морской ветер был направлен к плоскости

чехлов. В результате отличие величин [Cl] на чехлах и свече незначительное, значения *k* близко к 1.

Полученные результаты свидетельствуют, что, несмотря на их различную ориентацию верхней стороны к берегу, значения величин [Cl] достаточно сопоставимы для всех месяцев, включая февраль, Рисунок 5. Коэффициент пропорциональности составляет 0,94. Это возможно при практически одинаковой скорости осаждения хлоридов на поверхности чехлов при турбулентной диффузии и за счет гравитации.



Рисунок 5. Связь [Cl]чех2 с [Cl]чех1, полученных для месячных экспозиций пробоотборников на расстояниях от береговой линии 15 м (♦), 50 м (▲) и 100 м (♦). Для февраля 2023 г. данные [Cl], уменьшенные в 10 раз, для расстояний от береговой линии 15м (◊), 50м (△) и 100м (○).

СКС. Среднегодовые метеорологические и аэрохимические данные атмосферы составили: $T=3,1^{\circ}$ С, RH=79%, $\tau=371$ час и Rain=65 мм, $[SO_2]=2,4$ мг/(м²·сут). Среднемесячные скорости осаждения хлоридов [C1]св, [C1]чех1 и [C1]чех2 за годовой период экспозиции представлены в Таблице 4 и на Рисунке 6. Как видим, величины [C1]св, [C1]чех1 и [C1]чех2 (Рисунок 6), полученные на СКС, тоже зависят от месяца их экспозиции. Высокие скорости осаждения хлоридов наблюдались в октябре 2022г.

Связи месячных величин [Cl]чех1 и [Cl]чех2 с [Cl]св в зависимости от направления их установки представлены на Рисунке 7. Наблюдается практически полное совпадение [Cl]чех1 и [Cl]чех2, что свидетельствует об одинаковой скорости осаждения [Cl] на пробоотборники не зависимо от направления их установки. Для полученной линейной зависимости k=0,4 (Рисунок 7).
Период экспозиции	[Cl]чех1, мг/(м ^{2.} сут)	[Cl]чех2, мг/(м ^{2.} сут)	[Cl]св ср., мг/(м ^{2.} сут)
Июль 2022г	89,3	85,7	188
Август 2022г	90,0	85,0	188
Сентябрь 2022г	89,1	86,0	188
Октябрь 2022г	140	137	240
Ноябрь 2022г	92,5	91,5	160
Декабрь 2022г	93,0	90,0	160
Январь 2023г	41,5	38,5	127
Февраль 2023г	42	39	127
Март 2023г	56	53	214
Апрель 2023г	56	53	102
Май 2023г	79	80	165
Июнь 2023г	76	76	212

Таблица 4. СКС. Скорости осаждения хлоридов на пробоотборники



Рисунок 6. Величины [С1]св, [С1]чех1 и [С1]чех2 для каждого месяца года. СКС.



Рисунок 7. Соотношения [Cl]чех1 и [Cl]чех2 с [Cl]св для месячных экспозиций пробоотборников. СКС.

3.2. Коррозионная стойкость металлов

Определены средние значения потери массы 3-х образцов металлов при различной ориентации образцов в каждом пункте испытаний. Первогодовые коррозионные потери металлов в ГЦКИ даны в Таблице 5, а на СКС – в Таблице 6. Категории коррозионной агрессивности атмосферы определялись согласно ГОСТ 9.107-2023 [20].

Как видим, в ГЦКИ категории коррозионной агрессивности атмосферы, определенные по *K*, совпадают, в основном, для образцов обоих направлений во всех точках испытаний (Таблица 5). По отношению к стали, цинку и алюминию агрессивность атмосферы соответствует категории C3. Исключениями являются: для стали (2-направление, 100 м – категория C2) и для алюминия (2-е направление, 15 м – категория C4). Категории коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к меди – C4 и C5.

На СКС различные категории коррозионной агрессивности атмосферы: C3 (для стали и цинка), C4 (для меди), C4 и C5 (для алюминия).

Зависимости К от расстояния до берега моря (ГЦКИ) представлены на Рисунке 8, направление 1 – лицевая (верхняя) сторона образцов направлена к преобладающим направление 2-нижняя морским ветрам, сторона образцов обращена к преобладающим морским ветрам. Первогодовые коррозионные потери металлов при обоих направлениях ориентации образцов снижаются с увеличением расстояния от берега моря. Однако, экспоненциальная зависимость K от d наблюдается не во всех случаях. Для стали и алюминия экспоненциальная зависимость ярко выражена, но для меди зависимость K от d практически линейная. Для цинка зависимость средних значений *K* от *d* также близка к линейной из-за относительно большого значения *K* образцов, установленных на расстоянии 50 м верхней стороной от моря (по-видимому,

это значение *К* является ошибочным). Возможно, что отклонение от экспоненциальной зависимости *К* меди от *d* связано с не учетом факторов, влияющих на время увлажнения поверхности металла, например, солнечной радиации и температуры поверхности образцов.

Таблица 5. ГЦКИ. Первогодовые коррозионные потери металлов, г/м² и категории коррозионной агрессивности атмосферы на разных расстояниях от берега моря при различной ориентации образцов.

D	1 направление		2 нап	равление
Расстояние	$K, \Gamma/M^2$	К, г/м ² Категория		Категория
		Ст3		
15 м	329,46	C3	249,82	C3
50 м	259,22	C3	200,38	C3
100 м	214,45	C3	190,06	C2
		ЦО		
15 м	7,88	C3	6,91	C3
50 м	5,92	C3	7,26	C3
100 м	5,68	C3	5,28	C3
		M1		
15 м	28,30	C5	31,09	C5
50 м	22,92	C4	26,13	C5
100 м	15,89	C4	16,49	C4
		А5м		
15 м	1,79	C3	2,63	C4
50 м	1,22	C3	1,87	C3
100 м	0,64	C3	1,29	C3

Таблица 6. СКС. Первогодовые коррозионные потери металлов, г/м² и категории коррозионной агрессивности атмосферы при различной ориентации образцов.

Morrows	1 напр	авление	2 направление		
	<i>К</i> , г/м ²	Категория	<i>К</i> , г/м ²	Категория	
Ст3	270	C3	276	C3	
ЦО	8,68	C3	9,31	C3	
M1	19,55	C4	16,83	C4	
А5м	5,52	C5	4,12	C4	

39

Влияние ориентации образцов на скорость их коррозии неоднозначное: значения *К* стали больше у образцов, установленных верхней стороной к морю, на алюминиевых образцах наблюдается обратный эффект. Для цинка и меди значения *К* образцов с разной ориентацией достаточно близки. Для выяснения причин различного влияния ориентации образцов на скорость их коррозии необходимы дополнительные исследования и, прежде всего, определение скорости удержания хлоридов на разных поверхностях металлов.



Рисунок 8. Коррозионные потери металлов за первый год экспозиции в ГЦКИ при установке образцов верхней стороной к морю (направление 1) (\blacktriangle) и от моря (направление 2) (\blacklozenge). Зависимость средних значений *К* для двух направлений от расстояния до берега (— — —).

Измерения проведены на приборах ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Выводы

- 1. Определены скорости осаждения хлоридов на влажную свечу [Cl]св и на влажные чехлы, имеющие ориентацию верхней стороной к морю [Cl]чех1 и от моря [Cl]чех2. Показано, что скорость осаждения хлоридов отличается в зависимости от вида пробоотборника. Наибольшее значение [Cl]св объяснено осаждением хлоридов, поступающих на цилиндрическую вертикальную поверхность свечи при ветрах всех направлений. На чехлах осаждения хлоридов происходит при ветрах, направление которых близко к перпендикуляру к плоскости пробоотборника.
- 2. Показано, что для каждого пробоотборника наблюдается уменьшение [Cl] с расстоянием от береговой линии. Уменьшение среднегодовых [Cl] с расстоянием от моря можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью.
- 3. Показана линейная связь [Cl]чех с [Cl]св. Рассчитаны величины коэффициентов связи [Cl]чех с [Cl]св для скорости осаждения хлоридов до 120 мг/(м²· сут) и свыше 1200 мг/(м²· сут), а также связи [Cl]чех1 с [Cl]чех2.
- 4. Используя первогодовые коррозионные потери *К* типовых конструкционных металлов при различной ориентации образцов к морю, определены категории коррозионной агрессивности атмосферы для ГЦКИ ВИАМ (г. Геленджик) и СКС ИФХЭРАН (п. Дальние Зеленцы).
- 5. Показаны изменения К типовых конструкционных металлов от расстояния до берега моря.

Список литературы

- I.S. Cole, D.A. Paterson, W.D. Ganther, A. Neufeld, B. Hinton, G. McAdam, M. McGeachie, R. Jeffery, L. Chotimongkol, C. Bhamornsut, N.V. Hue and S. Purwadaria, Holistic model for atmospheric corrosion – Part 3 – Effect of natural and man made landforms on precipitation of marine salts in Australia and south-east Asia, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2003, **38**, no. 4, 267–274. doi: <u>10.1179/147842203225008921</u>
- 2. M.J. Ten Harkel, The effects of particle-size distribution and chloride depletion of seasalt aerosols on estimating atmospheric precipitation at a coastal site, *Atmos. Environ.*, 1997, **31**, no. 3, 417–427. doi: <u>10.1016/S1352-2310(96)00249-X</u>
- 3. M. Morcillo, B. Chico, E. Otero and L. Mariaca, Effect of marine aerosol on atmospheric corrosion, *Mater. Perform.*, 1999, **38**, 72–77.
- 4. S. Feliu, M. Morcillo and B. Chico, Effect of distance from sea on atmospheric corrosion rate, *Corrosion*, 1999, **55**, no. 9, 883–891. doi: <u>10.5006/1.3284045</u>
- I.S. Cole, W.D. Ganther, D.A. Paterson, G.A. King, S.A. Furman and D. Lau, Holistic model for atmospheric corrosion – Part 2. Experimental measurement of precipitation of marine salts in a number of long range studies, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2003, 38, no. 4, 259–266. doi: <u>10.1179/147842203225008886</u>

- I.S. Cole, W.Y. Chan, G.S. Trinidad and D.A. Paterson, Holistic model for atmospheric corrosion Part 4. Geographic information system for predicting airborne salinity, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2004, **39**, no. 1, 89–96. doi: <u>10.1179/147842204225016831</u>
- 7. G.R. Meira, M.C. Andrade, I.J. Padaratz, M.C. Alonso and J.C. Borba, Measurements and modelling of marine salt transportation and precipitation in a tropical region in Brazil, *Atmos. Environ.*, 2006, **40**, no. 29, 5596–5607. doi: <u>10.1016/j.atmosenv.2006.04.053</u>
- 8. H. Guan, A.J. Love, C.T. Simmons, O. Makhnin and A.S. Kayaalp, Factors influencing chloride deposition in a coastal hilly area and application to chloride deposition mapping, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2010, 14, 801–813. doi: <u>10.5194/hess-14-801-2010</u>
- J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, D. de la Fuente and M. Morcillo, Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel, *Corros. Sci.*, 2015, 97, 74–88. doi: <u>10.1016/j.corsci.2015.04.015</u>
- M. Vacek, V. Křivý, K. Kreislová, M. Vlachová and M. Kubzová, Experimental Measurement of Deposition Chloride Ions in the Vicinity of Road Cut, *Materials*, 2023, 16, no. 1, 88. doi: <u>10.3390/ma16010088</u>
- J.J.S. Lee and H.J. Moon, Salinity distribution of seashore concrete structures in Korea, Building and Environment, 2006, 41, no. 10, 1447–1453. doi: 10.1016/j.buildenv.2005.05.030
- G.R. Meira, C. Andrade, C. Alonso, J.C. Borba and M. Padilha, Durability of concrete structures in marine atmosphere zones The use of chloride deposition rate on the wet candle as an environmental indicator, *Cement & Concrete Composites*, 2010, **32**, no. 6, 427–435. doi: <u>10.1016/j.cemconcomp.2010.03.002</u>
- A. Castañeda, J. J. Howland Albear, F. Corvo and R. Marrero, Estudio de la agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado en La Habana, *Rev. Lat. Met. Mater.*, 2015, **35**, no. 2, 173–188.
- I.S. Cole, D.A. Paterson and W.D. Ganther, Holistic model for atmospheric corrosion. Part 1. Theoretical framework for production, transportation and deposition of marine salts, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2003, **38**, no 2, 129–134. doi: <u>10.1179/147842203767789203</u>
- I.S. Cole and D.A. Paterson, Holistic model for atmospheric corrosion. Part 5. Factors controlling precipitation of salt aerosol on candles, plates and buildings, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2004, **39**, no 2, 125–130. doi: <u>10.1179/147842204225016949</u>
- 16. I.S. Cole, D.A. Paterson and D. Lau: in book "Physical techniques in the study of art, archaeology and cultural heritage", (ed. D. Creagh and D. Bradley), Amsterdam, Elsevier, 2007, Chap. 3, 115–153.
- 17. ISO 8407:2021. Corrosion of metals and alloys Removal of corrosion products from corrosion test specimens. International Standards Organization.
- 18. ISO 9225-2012. Corrosion of metals and alloys Corrosivity of atmospheres Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres. International Standards Organization, Geneva, 2012.

- 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.*, 2020, 55, no. 8, 655–669. doi:<u>10.1080/1478422X.2020.1772535</u>
- 20. ГОСТ-9.107-2023. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы. Основные положения.

Corrosion resistance of structural metals with different sample orientations at different distances from the seashore

Y.M. Panchenko,¹ A.I. Marshakov, ¹ T.A. Nenasheva, ¹ T.N. Igonin, ¹ A.E. Kutyrev,² M.A. Fomina,² A.I. Vdovin²

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation ²All-Russian Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center "Kurchatov Institute" (NRC "Kurchatov Institute" - VIAM), 17 Radio St., Moscow, 105005, Russia *E-mail: panchenkoyum@mail.ru

Abstract

The rates of chloride deposition on the surface of the material were determined using different types of samplers, and linear correlation coefficients between the sampler data were calculated. An exponential dependence of the average annual rate of chloride deposition on the distance to the seashore was obtained. The categories of corrosive aggressiveness of the atmosphere were determined for different orientations of samples of carbon steel, zinc, copper and aluminum and at different distances from the seashore.

Keywords: atmospheric corrosion, structural metals, sample orientation, distance from shore, salinity.

УДК 620.197.3

Некоторые амиды и смеси на их основе как ингибиторы кислотной коррозии

А.Г. Бережная,* В.В. Чернявина, Е.С. Худолеева и А.С. Рыбальченко

ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет" ул. Б. Садовая 105/42, Ростов-на-Дону 344006 *E-mail: <u>ber@sfedu.ru</u>

Аннотация

Методами гравиметрии, снятия поляризационных кривых импедансной И спектроскопии изучено защитное действие моно- и диэтаноламида кокосового масла (МЭАК, ДЭАК), моноэтаноламида таллового масла (МЭАТ), диэтаноламида подсолнечного масла (ДЭАП), а также смесей МЭАК с неорганическими солями (хлорид, бромид, иодид и роданид калия) при коррозии стали в серной кислоте. Установлено, что при исследованных концентрациях амиды и неорганические соли обеспечивают защиту стали от коррозии в 0,5 М серной кислоте на 70-91% и 90-94% при температуре 20°С соответственно. Смесь МЭАК (0,5%) с неорганическими солями (0,01 М) защищает сталь при указанной температуре на 94-99%. При эффективность индивидуальных соединений повышении температуры И ингибиторных смесей уменьшается. Установлено влияние компонентов и их смесей на частные электродные реакции процесса коррозии. Определены степень заполнения поверхности ингибиторами и величина свободной энергии адсорбции.

Ключевые слова: ингибитор, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, амиды.

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.; После доработки 18.04.2024 г.; Принята к публикации 25.04.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-45-60

Введение

Азотсодержащие органические соединения часто исследуются как ингибиторы кислотной коррозии сталей. В зависимости от строения и класса данные вещества проявляют достаточно высокие защитные свойства [1–5]. Разработаны и смесевые ингибиторы, компонентами которых являются азотсодержащие органические вещества [1, 6]. Потребность в эффективных и более дешевых промышленных ингибиторах кислотной коррозии растет. В силу этого продолжается поиск новых индивидуальных замедлителей и компонентов для ингибиторных смесей.

Цель данной работы – изучение защитного действия амидов таллового, подсолнечного и кокосового масел, а также некоторых их смесей с неорганическими ионами при коррозии низкоуглеродистой стали в серной кислоте.

Методика эксперимента

В качестве ингибиторов коррозии низкоуглеродистой стали в 0,5 М серной кислоте исследовали моноэтаноламид таллового масла (МЭАТ), моноэтаноламид (МЭАК) и диэтаноламид кокосового масла (ДЭАК), диэтаноламид подсолнечного масла (ДЭАП) при концентрациях (C) 0,125; 0,25; 0,5; 0,75 и 1%, хлорид, бромид, иодид и роданид калия при C=0,001; 0,01 и 0,1 М, а также смесь МЭАК (0,5%) с неорганическими солями в температурной интервале 20–80°С.

Подготовка образцов и методика измерений

Образцы из низкоуглеродистой стали вырезали размером 0,2×1см² для импедансных, 0,5×1см² для поляризационных и 1×2,5 см² для коррозионных измерений. Электроды зачищали абразивной шкуркой, обезжиривали в спирте, промывали дистиллированной водой и просушивали фильтровальной бумагой.

Скорость коррозии К рассчитывали по формуле (1)

$$K = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S},\tag{1}$$

где Δm – изменение массы образца (грамм), τ – время опыта (час), S – площадь образца (м²).

Эффективность добавок оценивали коэффициентом торможения γ (2) и степенью защиты Z (3):

$$\gamma = \frac{K_0}{K_i} \tag{2}$$

$$Z = \frac{(K_0 - K_i)}{K_0} \cdot 100\%, \qquad (3)$$

где *K*₀ и *K*_i – скорость коррозии в чистой кислоте и в присутствии ингибитора или ингибиторной смеси соответственно.

Поляризационные измерения проведены на потенциостате-гальваностате P-20X (ООО "Элинс", Россия) в трехэлектродной ячейке при температуре 25°С. Противоэлектрод – платиновый, электрод сравнения – насыщенный хлорид серебряный, относительно которого приведены потенциалы *E*. Поляризационные кривые снимали со скоростью развертки потенциала (*E*) v=2 мB/с от меньшего значения E=-0,7 В к большему E=-0,3 В. Каждая кривая воспроизводилась три раза, затем результаты усреднялись.

Емкостные измерения проводили на импедансметре "Z-500" (ООО "Элинс", Россия) в двухэлектродной ячейке в интервале частот 1 Г–300 кГ при потенциале коррозии. Вспомогательным электродом служил цилиндрический платиновый электрод. Степень заполнения поверхности электрода рассчитывали по формуле:

$$\Theta = \frac{(C_0 - C_i)}{C_0},\tag{4}$$

где *C*₀, *C*_i – емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в растворе кислоты без и при наличии ингибиторов или их смесей соответственно.

Результаты и обсуждение

Зависимость защитного действия от концентрации добавок приведена в Таблице 1. Степень защиты стали либо не зависит (ДЭАК), либо растет при увеличении концентрации амидов. При повышении температуры наблюдается не линейный рост защитного действия, Рисунок 1. Лучшим защитным действием 94,7 и 90,4% по отношению к коррозии стали при темперутуре 80°С обладают МЭАТ и МЭАК соответственно. При наличии амидов величина эффективной энергии активации коррозии уменьшается на 3–10 кДж/моль по сравнению с раствором чистой кислоты, что может быть связано с пленкообразованием и изменением механизма процесса.

Адсорбция аминов на поверхности стали описывается изотермой Ленгмюра, коэффициенты корреляции линейных зависимостей составляют $R = 99,77 \div 99,96\%$. Рассчитанные значения свободной энергии адсорбции находятся в пределах $-32 \div -27$ кДж/моль (Рисунок 2), что свидетельствует о наличии физических и химических сил взаимодействия ингибиторов со сталью.

C, %	Степень защиты Z (%) для добавок						
	МЭАТ	МЭАК	ДЭАК	ДЭАП			
0,125	67,95	73,54	69,14	79,34			
0,25	67,95	79,04	72,38	80,12			
0,5	80,54	85,40	69,14	77,63			
0,75	87,45	83,28	72,30	79,34			
1	91,63	83,28	74,62	76,74			

Таблица 1. Зависимость степени защиты стали от концентрации и строения амидов при температуре 20°С.



Рисунок 1. Зависимость степени защиты от температуры при концентрации добавки C = 1%.



Рисунок 2. Значения свободной энергия адсорбции в зависимости от типа амида.

Об экранирующем действии добавок свидетельствует и наличие линейных зависимостей в координатах $\lg Y - \lg C$, частично представленных на Рисунке 3.

Для выяснения влияния исследованных ПАВ на частные электродные реакции сняты поляризационные кривые, Рисунок 4. При большинстве исследованных концентрациях амиды снижают скорость обеих частных электродных реакций коррозионного процесса, т.е. являются ингибиторами смешанного типа. При росте концентрации МЭАТ и ДЭАК потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$) практически не меняется, а защитное действие ДЭАК снижается. При увеличении концентрации МЭАК $E_{\text{кор}}$

снижается и, как в случае гравиметрических измерений, растет защитное действие. В случае ДЭАП увеличение *C* ведет к росту потенциала коррозии и выравниванию влияния на частные электродные реакции, в отличие от наименьшей *C*, при которой ингибитор преимущественно тормозил катодное выделение водорода, Рисунок 4.



Рисунок 3. Зависимость защитного действия МЭАТ от концентрации при разной температуре.



Рисунок 4. Поляризационные кривые стали в 0,5 M серной кислоте без (0) и при наличии амидов при C = 0,125 (а) и 1% (б).

Годографы импеданса, полученные на стали в растворе серной кислоты без и при наличии 0,25% исследованных амидов, представлены на Рисунке 5.



Рисунок 5. Диаграммы Найквиста для стали в 0,5 M серной кислоте без (0) и при наличии амидов, C = 0.25%.

Большие значения сопротивления, полученные при одинаковой частоте в растворах с амидами по сравнению кислотой, свидетельствуют об их ингибирующем действии. К полученным диаграммам Найквиста подобраны эквивалентные схемы и по емкости ДЭС рассчитаны значения степени заполнения поверхности ингибиторами, Таблица 2. Степень заполнения поверхности Θ при увеличении *C* амидов в растворе растет или падает при наличии МЭАТ, ДЭАК и МЭАК, ДЭАП соответственно. Значения Θ при всех концентрациях ниже степеней защиты (Таблица 1), что свидетельствует об активационно-блокировочном механизме защиты добавок [7,8].

A	Степень заполнения Ө (%) для концентраций С (%)							
Амид	0,125	0,25	0,5	0,75	1			
МЭАТ	50	58	74	81	65			
ДЭАП	38	42	35	13	14			
ДЭАК	32	32	42	58	72			
МЭАК	62	49	36	58	44			

Таблица 2. Зависимость степени заполнения от концентрации амида, t = 20°С.

Таким образом, при коррозии стали в серной кислоте исследованные амиды являются ингибиторами смешанного типа, тормозят процесс за счет изменения эффективной энергии активации и блокировки поверхности. Исследованные амиды обеспечивают посредственную защиту стали от коррозии.

Известно, что смесевые ингибиторы являются более эффективными по сравнению с индивидуальными соединениями [9]. При коррозии металлов, в частности сталей, в серной кислоте в качестве второго компонента используют поверхностно-активные неорганические анионы (например, Cl⁻, Br⁻, I⁻ или CNS⁻). Данные анионы в определенном концентрационном интервале могут быть эффективными ингибиторами сернокислотной коррозии металлов. В смесях с органическими катионами они выступают в роли солевого мостика и способствуют физической адсорбции добавок на положительно заряженной поверхности металла. На примере смеси МЭАК с неорганическими анионами рассмотрим возможность получения смесевого ингибитора при коррозии стали в серной кислоте.

Коэффициенты торможения коррозии стали в зависимости от концентрации аниона без и в смеси с 0,5% МЭАК представлены в Таблице 3.

Анион	Значения у для концентраций, моль/л						
	0,001	0,01	0,1	МЭАК+0,001	МЭАК+0,01	МЭАК+0,1	
Cl ⁻	5,17	10,43	16,67	22,64	15,58	21,05	
Br^-	3,81	15,07	25,12	31,97	25,12	48,87	
I^-	21,83	19,18	15,83	57,55	79,13	42,20	
CNS^{-}	54,9	19,71	8,68	11,22	24,4	13,14	

Таблица 3. Коэффициенты торможения неорганических компонентов и смеси в зависимости от концентрации, $\gamma_{M \ni AK} = 7.8$; t = 20°C.

Из приведенных данных видно, что независимо от природы аниона, коэффициент торможения смеси более чем в два раза превышает защитный эффект компонентов. При этом, коэффициент взаимовлияния в большинстве случаев не превышает единицу (Рисунок 6), что свидетельствует о взаимном ослаблении действия компонентов [10]. Лишь в смеси 0,5% МЭАК с 0,001 М бромида калия наблюдается взаимное усиление действия добавок. Смеси, как и следовало ожидать, обладают большей защитной эффективностью по сравнению с компонентами и обеспечивают защиту стали на 91–98,7%, Рисунок 7.



Рисунок 6. Зависимость коэффициента взаимовлияния от природы и состава смеси.



Рисунок 7. Степень защиты стали смесями в зависимости от их состава.

Композиции МЭАК с иодидом и бромидом калия обладают лучшими защитными свойствами по отношению к сернокислотной коррозии стали.

Диаграммы Найквиста, полученные на стальном электроде в растворах с чистыми компонентами и смесями на их основе, представлены на Рисунке 8.

Как видно из сопоставления диаграмм Найквиста, полученных на стали в растворе кислоты без добавок (Рисунок 5), а также при наличии компонентов и их смесей (Рисунок 8) сопротивление при одинаковых частотах у последних существенно выше. Это свидетельствует об их лучшем ингибирующем действии. К диаграммам Найквиста подобраны эквивалентные схемы, по которым определена емкость ДЭС и рассчитана степень заполнения поверхности, Таблица 4. Степень заполнения ниже степени защиты, Таблица 4, Рисунок 8. Очевидно, кроме блокирования поверхности и изменения строения ДЭС, в тормозящем действии исследованных веществ и смеси имеют место и другие факторы [7].

Степень заполнения для компонентов и смесей, %					
МЭАК, 0,5%	62	_			
Cl ⁻ , 0,01 моль/л	93	MƏAK+Cl ⁻	89		
Br ⁻ , 0,01 моль/л	86	MƏAK+Br ⁻	81		
I ⁻ , 0,01 моль/л	93	MƏAK+I ⁻	84		
CNS ⁻ , 0,01 моль/л	96	MƏAK+CNS ⁻	93		

Таблица 4. Степень заполнения для компонентов и смесей

Для исследования влияния температуры (t) на защитное действие индивидуальных неорганических соединений и их комбинаций с МЭАК была выбрана смесь с их концентрацией 0,01 М. При повышении температуры эффективность смесей МЭАК с хлоридом и бромидом меньше, чем индивидуальных добавок, Рисунок 9а.

Более эффективным ингибитором при всех t из индивидуальных соединений при концентрации 0,01 моль/л является иодид калия, он обеспечивает защиту стали на 94,8–98,7%. Смесь иодида калия с МЭАК при всех t кроме 40°С защищает сталь на 98,7–99,5%.

Зависимость скорости коррозии стали от температуры раствора кислоты без и при наличии компонентов и их смесей линейна (Рисунок 10), что позволяет оценить величину эффективной энергии активации (*E*_a), Таблица 5.



Рисунок 8. Диаграммы Найквиста для компонентов и смесей.

Таблица 5. Зависимость E_a и коэффициента корреляции зависимости $\lg j - 1/T$ от природы добавок.

Π	Значение параметра для добавки						
параметр	0	МЭАК	Cl-	Br-	МЭАК+СІ-	MƏAK+Br ⁻	
$E_{\rm a}$, кДж/моль	66	58	67	69	85	78	
<i>R</i> , %	98,1	99,1	99,3	99,3	98,5	99,7	
	0	МЭАК	I-	CNS ⁻	МЭАК+І⁻	МЭАК+CNS-	
$E_{ m a}$, кДж/моль	66	58	50	56	55	77	
<i>R</i> , %	98,1	99,1	95,4	91,2	91,9	99,9	





Рисунок 9. Зависимость степени защиты стали индивидуальными компонентами и их смесями от температуры (t, °C).



Рисунок 10. Зависимость скорости коррозии от температуры в растворе кислоты (0) и при наличии индивидуальных добавок и их смесей.

МЭАК, иодид и роданид калия, а также смесь МЭАК с КІ понижают, а остальные неорганические соли и их смеси моноэтаноламидом кокосового масла повышают энергию активации процесса коррозии.

Поляризационные кривые стали с анионами и их смесью с МЭАК представлены на Рисунке 11. Индивидуальные анионы хлорид, бромид и роданид практически не оказывают влияния на катодную реакцию выделения водорода, тормозят ионизацию стали. Иодид и МЭАК являются ингибиторами смешанного типа, Рисунок 11а. Все смеси являются ингибиторами смешанного типа, но оказывают преимущественное действие на растворение стали, Рисунок 11б.



Рисунок 11. Поляризационные кривые стали в 0,5 М серной кислоте без (0) и при наличии индивидуальных добавок (а) и их смесей (б).

Выводы

- 1. Моно- и диэтаноламиды таллового, кокосового и подсолнечного масла обеспечивают защиту стали на 70–91% и относятся к посредственным ингибиторам. При концентрации 0,5% по эффективности их можно расположить в ряд: МЭАК>МЭАТ>ДЭАП>ДЭАК.
- 2. При большинстве исследованных концентрациях неорганические соли относятся к удовлетворительным ингибиторам, обеспечивающим защиту стали на 80–98%. Смеси МЭАК с неорганическими солями защищают сталь на 91–98%. Наиболее эффективной является смесь МЭАК с иодидом калия, обеспечивающая хорошую защиту стали в интервале температур 20–80°С.

Список литературы

- 1. 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
- 2. Я.Г. Авдеев и М.В. Тюрина, Ингибирование кислотной коррозии металлов N-содержащими шестичленными гетероциклами, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, no. 5, 1–12.
- 3. П.С. Фахретдинов, И.Ю. Голубев и Р.Ф. Хамидуллин, Новые имидазолиниевые соединения на основе оксиэтилированых алкилфенолов ингибиторы кислотной коррозии, *Вестник Казанского технологического университета*, 2010, по. 1, 280–287.
- 4. В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин и И.С. Полковников, Адсорбция ряда производных тиадиазола на малоуглеродистой стали из растворов серной кислоты, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, по. 5, 31–36. doi: <u>10.31044/1813-7016-2019-0-5-31-36</u>
- 5. A.G. Berezhnaya, V.V. Chernyavina, E.S. Khudoleeva and I.I. Krotkii, Some imidazolines as inhibitors of steel corrosion in hydrochloric acid, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1428–1440. doi: 10.17675/2305-6894-2021-10-4-4
- 6. A.G. Berezhnaya, E.S.Khudoleeva and V.V. Chernyavina, Some imidazolines and their mixtures with inorganic anions as inhibitors of acid corrosion of steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 2, 649–661. doi: <u>10.17675/2305-6894-2021-10-2-11</u>
- 7. Л.И. Антропов, Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии, *Защита металлов*, 1977, **13**, по. 4, 387–399.
- 8. С.М. Решетников, *Ингибирование кислотной коррозии металлов*, Ижевск: Удмуртия, 1980, 128 с.
- 9. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова и Н.Н. Андреев, Смесевые ингибиторы. Взаимное влияние компонентов, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, no. 1, 27–32. doi: <u>10.31044/1813-7016-2021-0-1-27-32</u>

10. В.В. Экилик и О.В. Чиков, Некоторые диагностические критерии взаимного влияния ингибиторов кислотной коррозии металлов. Защита металлов, 1991, 27, no. 1, 72–82.

Some amides and mixtures based on them as acid corrosion inhibitors

A.G. Berezhnaya,* V.V. Chernyavina, E.S. Khudoleeva and A.S. Rybalchenko

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Southern Federal University" st. B. Sadovaya 105/42, Rostov-on-Don 344006 *E-mail: <u>ber@sfedu.ru</u>

Abstract

The protective effects of coconut oil mono- and diethanolamide (MEAC, DEAC), tall oil monoethanolamide (MEAT), sunflower oil diethanolamide (DEAP), as well as mixtures of MEAC with inorganic salts (chloride, bromide, potassium iodide and thiocyanate) during corrosion of steel in sulfuric acid. It has been established that at the studied concentrations, amides and inorganic salts provide protection of steel from corrosion in 0,5 M sulfuric acid by 70–91% and 90–94% at a temperature of 20°C, respectively. A mixture of MEAC (0,5%) with inorganic salts (0,01 M) protects steel at the specified temperature by 94–99%. As the temperature increases, the effectiveness of individual compounds and inhibitor mixtures decreases. The influence of components and their mixtures on particular electrode reactions of the corrosion process has been established. The degree of surface coverage with inhibitors and the free energy of adsorption were determined.

Keywords: inhibitor, low carbon steel, sulfuric acid, amides.

УДК 620.197.3

Летучие ингибиторы как средства борьбы с атмосферной и микробиологической коррозией

*О.А. Гончарова¹, О.А. Жданова², С.А. Семенов², А.О. Евсин², Н.Н. Андреев¹, Ю.И. Кузнецов¹, А.Ю. Лучкин¹ и В.А. Мамонов¹

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071, Россия,

²ФГБУ «Центральный научно-исследовательский институт Военно-воздушных сил» Министерства обороны Российской Федерации, Россия, 127083, г. Москва, Петровско-Разумовская аллея, д. 12А

*E-mail: <u>goncharova_oa@inbox.ru</u>

Поступила в редакцию 05.02.2024 г. После доработки 07.02.2024 г.; Принята к публикации 07.02.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-61-67

Аннотация

Приведены результаты ускоренных коррозионных испытаний эффективности смесевых летучих ингибиторов коррозии при защите металлов в условиях периодической конденсации влаги. Показано, что летучий ингибитор коррозии ИФХАН–8Б эффективно защищает все испытанные марки сталей и чугун, в то время как ИФХАН–118 эффективен по отношению ко всем исследуемым конструкционным материалам. Исследования, проводимые с целью определения способности этих ингибиторов подавлять биокоррозию выявили, что ингибитор ИФХАН–118 обладает фунгицидным действием, а ИФХАН–8Б является фунгистатиком.

Ключевые слова: летучие ингибиторы коррозии, атмосферная коррозия, микробиологическая коррозия, фунгицидность, фунгистатичность

Введение

Защита металлов от атмосферной коррозии – важная научно-практическая задача. Эффективный метод ее решения – использование ингибиторов. Среди них особого внимания заслуживают летучие ингибиторы (ЛИК). Их применение оправдано почти всегда, когда есть возможность хотя бы частичной изоляции защищаемого пространства. Испаряясь, ЛИК насыщают его, в виде паров достигают металла и

формируют на нем наноразмерные антикоррозионные слои. При этом ЛИК способны проникать в щели, зазоры и другие участки изделий, недоступные для контактных ингибиторов.

ЛИК успешно используются на практике с середины прошлого века, однако за последние годы требования, предъявляемые к ним, существенно ужесточились. Современные ЛИК должны защищать металл в условиях, еще несколько десятилетий назад считавшихся противопоказанием для парофазной защиты (например, интенсивная конденсация влаги), обладать способностью подавлять биокоррозию.

В ИФХЭ РАН разработан спектр ЛИК, обеспечивающий решение широкого круга практических задач. К ним относятся ИФХАН–8Б и ИФХАН–118. ИФХАН–8Б позиционируется как ЛИК черных металлов, а ИФХАН–118–как универсальный препарат, подавляющий коррозию как черных, так и цветных металлов [1–9]. Защитные свойства этих ЛИК хорошо изучены, однако не в условиях интенсивной конденсации влаги. Их влияние на плесневые грибы, способные стимулировать разрушение металлов в атмосферных условиях, также ранее не исследовали. Восполнение этих пробелов было целью данной работы.

Методика эксперимента

Коррозионные опыты проводили в условиях периодической конденсации влаги. Плоские образцы размером 30х50х1 мм из сталей Ст.3 и Ст.20ХНЗА, чугуна СЧ-18-20, цинка Ц0, меди М1 и алюминиевого сплава Д16 зачищали шлифовальной бумагой различной зернистости, обезжиривали спиртом, высушивали и размещали в испытательных ячейках. Они представляли собой вакуумные эксикаторы со теплообменниками стеклянными [10]. Ha дно эксикаторов встроенными устанавливали бюксы с навесками ингибиторов (1 г). Металлические образцы размещали на трубках теплообменника. Ячейки закрывали и выдерживали образцы металлов 3 суток в парах ЛИК при комнатной температуре. После этого эксикаторы вскрывали, вводили в них по 10 мл дистиллированной воды и вновь герметизировали. Через шланги, выведенные из крышки ячейки, по трубкам теплообменника ежедневно в течение 3 часов пропускали воду с температурой 5-7°С. Это вызывало обильную конденсацию паров на металлических образцах. Продолжительность опытов составляла 45 дней. Контрольные опыты проводили по той же методике, но в отсутствии ЛИК. После окончания экспериментов ячейки вскрывали, образцы осматривали и оценивали их коррозионное состояние по десятибалльной шкале в соответствии с [11].

Оценку противогрибной эффективности ЛИК проводили по методике [12] в отношении *Aspergillus niger* ВКМ F-1119–активного биодеструктора конструкционных материалов.

На первом этапе экспериментов оценивали способность гриба к росту в парах ЛИК. Aspergillus niger выращивали на агаризованной среде Чапека-Докса в

термостате в течение 12 суток. В стеклянные чашки Петри заливали стерильную среду Чапека-Докса с агаром и, после застывания, микробиологической иглой переносили в них гриб методом укола в центр чашек. Чашками Петри с зараженной средой накрывали стеклянные сосуды емкостью 1 л с навеской ЛИК (0,1 г) и без него (контрольные образцы). Место стыка сосудов и чашек Петри герметизировали. Подготовленные таким образом образцы инкубировали в термостате в течение 14 суток. Проводили осмотры образцов и фиксировали диаметр колонии гриба.

С целью определения характера противогрибной активности на втором этапе экспериментов определяли жизнеспособность гриба после контакта с парами ЛИК. Для этого сосуды разгерметизировали, снимали с них чашки Петри, закрывали их стерильными крышками и помещали в эксикатор, на дно которого наливали дистиллированную воду. Эксикатор устанавливали в термостат и выдерживали в нем в течение 28 суток. Отсутствие роста грибов в месте укола свидетельствует о фунгицидном действии ЛИК, наличие роста грибов–о фунгистатическом действии.

Все приведенные в работе данные являются результатом усреднения не менее 5 независимых опытов.

Результаты эксперимента

Результаты испытаний защитных свойств смесевых ЛИК (ИФХАН–118 и ИФХАН – 8Б) приведены в таблице 1.

Таблица	1. Эффективность	ЛИК	при	защите	от	коррозии	металлов	В	условиях	периодической
конденса	ции влаги.									

	Co	ы материал	0B			
ЛИК	Ст.3	СЧ-18-20	Ст.20ХН3 А	Медь М1	Сплав Д16	Цинк ЦО
Без ингибитора	1	1	1	2	6	1
ИФХАН-118	10	9	10	10	10	6
ИФХАН-8Б	10	10	10	_	_	_

В отсутствие ЛИК образцы черных металлов (Ст.3, Ст.20ХНЗА, СЧ-18-20) во время эксперимента интенсивно корродировали. Уже спустя 3 суток после начала эксперимента на чугуне появлялся бурый налет ржавчины и многочисленные питтинги. В процессе испытаний площадь прокорродировавшей поверхности металла и число очагов локальной коррозии увеличивались. По окончании испытаний образцы

были полностью покрыты продуктами коррозии. Их коррозионное состояние соответствовало низшему оценочному баллу (1).

Менее интенсивно коррозионные процессы протекали на Ст.20ХНЗА и Ст.3. Однако в конце испытаний продукты коррозии так же покрывали 100% поверхности образцов. Их состояние, как и в случае чугуна, оценивалось низшим баллом (1).

На цинковых образцах в отсутствие ЛИК уже спустя неделю после начала эксперимента появлялся белый налет продуктов коррозии. В процессе испытаний площадь прокорродировавшей поверхности металла увеличивались и по окончании испытаний образцы были полностью покрыты продуктами коррозии. После их удаления на поверхности были видны многочисленные глубокие питтинги. Коррозионное состояние образцов соответствовало низшему оценочному баллу (1).

На медных образцах коррозионные поражения в отсутствии ЛИК были менее выражены, чем на цинковых (3 балла). Коррозионные поражения в виде темных пятен появлялись через 7-10 суток после начала эксперимента и к его окончанию занимали около 15–20% поверхности.

Сплав Д16 был наиболее устойчив к коррозии. Однако и он корродировал в отсутствии ЛИК. Так, на второй неделе эксперимента наблюдали потерю блеска металла. Со временем на образцах появлялись темные пятна, которые по окончанию испытаний занимали около 10% поверхности (4 балла).

Высокие защитные свойства демонстрировал ИФХАН–118. Этот препарат обеспечивал полную защиту сталей обеих марок (10 баллов). На образцах из чугуна в конце опыта можно было видеть единичные коррозионные поражения (9 баллов). ИФХАН–118 полностью предотвращал коррозию меди и алюминиевого сплава, хотя в условиях интенсивной конденсации влаги был не слишком эффективен в отношении цинка (6 баллов).

Наибольшей эффективностью по отношению к разным маркам стали и чугуна СЧ 18-20 из изученных препаратов отличалась смесь ИФХАН–8Б. Этот препарат в условиях периодической опыта полностью предотвращал их коррозию (10 баллов). Учитывая назначение ИФХАН–8Б, защитные свойства ИФХАН–8Б в отношении цветных металлов не оценивали.

Таким образом, все исследованные препараты эффективно тормозили коррозию металлов в условиях интенсивной конденсации влаги.

Результаты исследований противогрибных свойств ЛИК приведены в таблице 2. В отсутствие в испытательных сосудах ЛИК наблюдали интенсивный рост гриба. На четвертые сутки выдержки в термостате колония гриба распространилась по всей поверхности среды в чашке Петри. Ее диаметр составлял 90 мм.

Оба ЛИК обладали противогрибной активностью. Рост *Aspergillus niger* в парах ингибиторов не наблюдался.

ЛИК	Диаметр колонии гриба (мм)						
	В парах ЛИК	После контакта с парами ЛИК					
Без ингибитора	90	_					
ИФХАН-118	0	0					
ИФХАН-8Б	0	90					

Таблица 2. Противогрибная активности ЛИК.

В случае ИФХАН–118 не наблюдался он и после контакта с парами ЛИК. Это свидетельствует о фунгицидности препарата, т.е. его способности вызывать гибель гриба.

ИФХАН–8Б проявлял фунгистатические свойства. После контакта с его парами *Aspergillus niger* не терял способности к росту. По окончании эксперимента диаметр колонии гриба составлял 90 мм.

Заключение

ИФХАН–118 эффективно подавляет коррозию черных и цветных металлов в жестких условиях периодической конденсации влаги и обладает выраженным фунгицидным действием. ИФХАН–8Б эффективен при защите черных металлов и является фунгистатиком.

Список использованных источников

- 1. О.А. Гончарова, А.Ю. Лучкин, Е.А. Костина, В.Н. Середа, Д.С. Микуров, Тхань Нгуен Вьет, Ты Фан Ба, Н.Н. Андреев, Ю.И Кузнецов и В.А. Карпов, Новое поколение смесевых летучих ингибиторов коррозии ИФХАН и материалы на их основе, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, **3**. –с. 28–36.
- 2. О.А. Гончарова, А.Ю. Лучкин и Н.Н. Андреев, Смесевые летучие ингибиторы коррозии черных металлов и универсальные препараты, *Коррозия: материалы, защита.*, 2021, **2**, с. 33–40.
- 3. О.А. Гончарова, С.И. Бакшаев и И.В. Гаврилов, Климатические испытания средств противокоррозионной защиты в условиях высокогорья, *Коррозия: материалы, защита.*, 2018, **9**, с. 10–16.
- 4. Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, Н.П. Андреева, Л.Б. Максаева, М.А. Петрунин и Ю.И. Кузнецов, Адсорбция паров летучего ингибитора ИФХАН–118 на железе и стали, *Коррозия: материалы, защита.*, 2016, **2**, с. 28–31.

- 5. О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев и Е.А. Надькина, Формирование наноразмерных слоев на металле летучими органическими соединениями для повышения защиты от атмосферной коррозии, *Коррозия: материалы, защита.*, 2014, **6**, с. 20–26. doi:
- 6. О.А. Гончарова, Т.В. Александрова, В.Н. Ивонин и Ю.И. Кузнецов, Летучие ингибиторы атмосферной коррозии для защиты легких сплавов, *Технология легких сплавов.*, 2012, **4**, с. 110–114
- 7. В.Н. Ивонин, Чинь Куок Кхань, Динь Ван Дам, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов и В.А. Карпов, О защите цветных и черных металлов линасилем ИФХАН–118 в натурных условиях, *Коррозия: материалы, защита*, 2011, 9, с. 26– 31
- 8. О.А. Гончарова, Н.В. Лавринова, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Влияние летучего ингибитора ИФХАН–118 на электрохимическое и коррозионное поведение металлов, *Коррозия: материалы, защита.*, 2009, **4**, с. 23–26
- 9. О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев и В.А. Мамонов, Об эффективности некоторых ЛИК в условиях интенсивной конденсации влаги, *Коррозия: защита материалов и методы исследований.*, 2023, **3**, с. 77–87
- 10. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Летучие ингибиторы атмосферной коррозии. Часть 3. Принципы и методы оценки эффективности, *Коррозия: материалы, защита.*, 2006, **8**, с. 28–35
- 11. ГОСТ 9.311-87. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений
- 12. ГОСТ 9.509-89. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Средства временной противокоррозионной защиты. Методы определения защитной способности.

Volatile inhibitors as a means of combating atmospheric and microbiological corrosion

*O.A. Goncharova¹, O.A. Zhdanova², S.A. Semenov², A.O. Evsin², N.N. Andreev¹, Yu.I. Kyznetsov¹, A.Yu. Luchkin¹ and V.A. Mamonov¹

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

²Central Research Institute of the Air Force of Russian Ministry of Defense, 127083, Russia, Moscow, ul. Petrovsko-Razumovskaya alleya St., 12-A

*E-mail: goncharova_oa@inbox.ru

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-61-67

Abstract

Paper presents the results of accelerated corrosion tests which demonstrate the effectiveness of mixed volatile corrosion inhibitors in protecting metals under the periodic influence of moisture condensation. It is shown that the volatile corrosion inhibitor IFKhAN–8B effectively protects all tested grades of steel and cast iron, while IFKhAN–118 is effective against all studied structural materials. Studies conducted to determine the ability of these inhibitors to suppress biocorrosion have revealed that the inhibitor IFKhAN–118 has a fungicidal effect, and IFKhAN–8B is a fungistatic.

Keywords: volatile corrosion inhibitors, atmospheric corrosion, microbiological corrosion, fungicide, fungistaticity

Защита от коррозии алюминиевого сплава АМг6 от коррозии конверсионными церийсодержащими покрытиями

А.В. Сундукова, А.А. Абрашов*, Н.С. Григорян, А.И. Хафизова и Т.А. Ваграмян

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», РФ, 125047 Москва, Миусская площадь, д. 9

*E-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Аннотация

Разработан раствор для нанесения защитных-адгезионных церийсодержащих покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМг6 с целью замены токсичного процесса хроматирования в автомобильной и других отраслях промышленности.

Разработанный раствор, содержит: 5–10 г/л Ce(NO₃)₃·6H₂O, 30–40 мл/л H₂O₂, 0,5–1,5 г/л таннин.

Покрытия с наилучшими физико-химическими характеристиками формируются в растворе с pH=2–3, при температуре18–25°С и продолжительности процесса 10–15 мин. Оптимальная температура сушки 120–160°С.

Формирующиеся в приведенных условиях покрытия состоят из оксидов церия CeO₂, Ce₂O₃, а также оксид алюминия Al₂O₃. Введение сложного эфира галловой кислоты (в количестве 0,5-1,5 г/л) в рабочий раствор приводит к изменению химического состава формирующихся покрытий, а именно к исключению в его составе соединений нем CeO₂. Это способствует увеличению защитной способности покрытий.

Разработанный раствор для формирования защитно-адгезионных покрытий на алюминии является альтернативой токсичным растворам хроматирования.

Ключевые слова: защита от коррозии, конверсионные покрытия, церийсодержащие покрытия, обработка поверхности, бесхроматная пассивация, редкоземельные металлы

Поступила в редакцию 02.02.2024 г.; После доработки 02.02.2024 г.; Принята к публикации 12.02.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-68-80

Введение

Алюминиевые сплавы широко используются в качестве конструкционного материала в различных областях техники и быта, в промышленном и гражданском строительстве для изготовления каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц, в автомобилестроении, в судостроении, авиационной и космической технике, в электротехнике, в ядерном реакторостроении и др. [1]. Благодаря наличию на поверхности тонкой естественной оксидной пленки, поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива против коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не обеспечивает его надежную защиту от коррозии, например, во влажной промышленной атмосфере или в морской воде.

Для защиты от коррозии в зависимости от марки сплава, конструкции изделия, его назначения, условий работы и других факторов чаще всего применяют защитнодекоративное электрохимическое оксидирование (анодирование), лакокрасочные покрытия, а также комплексные покрытия, состоящие из оксидной пленки и нанесенного на него лакокрасочного покрытия. Однако для деталей, подвергающихся нагрузкам, например, периодическим изгибающим нагрузкам, во многих случаях анодное оксидирование неприменимо, поскольку в покрытиях появляются трещины. Так по данным, на поверхности образцов, анодированных в сернокислом электролите на толщину 10 мкм, трещины в покрытии появляются уже при изгибе на 4°; при уменьшении толщины оксидной пленки до 5 мкм трещины образуются при угле изгиба 30°. В условиях изгибающих нагрузок возникают трещины и в аноднооксидных пленках, осажденных в хромовокислом электролите, хотя их количество меньше» [1, 2]. В этих случаях перед нанесением ЛКП осаждают тонкие конверсионные адгезионные слои толщиной 0,1-0,3, например, хроматные, на поверхности которых трещин не наблюдаются даже при изгибе на 180° [2]. адгезионные покрытия предпочтительнее и Хроматные при окрашивании сложнопрофилированных изделий, поскольку их анодирование связано с известными сложностями и требует дополнительных технических ухищрений и затрат [2-5].

Из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят высокотоксичные соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, которые также содержат до 200 мг/м² Cr⁶⁺, законодательства многих государств существенно ограничивают, либо вовсе запрещают применение конверсионных хроматных покрытий.

В РФ аналогичные директивы пока не приняты, но проблема замены растворов, содержащих шестивалентный хром, стоит не менее остро. Действующий СанПиН 2.1.5.980-00 регламентирует ПДК соединений Cr^{6+} в сточных водах промышленных предприятий 0,02–0,05 мг/л, что на порядок ниже, чем в странах EC–0,1–0,5 мг/л [6–9].

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов, в литературе описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия, который является экологически безопасным и достаточно эффективным ингибитором коррозии таких металлов, как алюминий и цинк [10–13]. С учетом этого, возможной заменой адгезионным конверсионным хроматным покрытиям могут стать церийсодержащие конверсионные покрытия.

Настоящая работа посвящена разработке процесса нанесения адгезионных защитных церийсодержащих конверсионных покрытий под ЛКП на поверхность алюминиевого сплава АМг6 с целью замены экологически опасных процессов хроматирования.

Методика экспериментов

В качестве образцов использовались пластины размером 3х4 см алюминиевого сплава марки АМг6, широко используемого в автомобилестроении.

Для приготовления растворов применялись химические реактивы марок "Ч", "ЧДА" и дистиллированная вода.

Пассивирующие покрытия формировались погружением образцов из алюминиевого сплава марки АМг6 в исследуемый конвертирующий раствор на заданное экспериментом время, после чего извлекались и подвергались сушке обдувом горячим воздухом при температуре 80°С в течение 10 мин.

Для нанесения хроматных покрытий, которые были выбраны в качестве объектов сравнения, использовали раствор: Na₂Cr₂O₇ 15 г/л; Na₂CO₃ 60 г/л; *t*=95–100°C; 20–30 мин.

Для ускоренной оценки защитной способности конверсионных покрытий использовали экспресс метод - метод капли с применением раствора Акимова, содержащего: CuSO₄ 5H₂O 82 г/л, NaCl 33 г/л, 0,1 н HCl 13 мл/л. Защитная способность по Акимову (3CA) конверсионных покрытий на алюминии или его сплавах по данному методу оценивается как время (в сек.) до изменения цвета поверхности под каплей от серого до черного.

Для определения толщины покрытий с помощью эллипсометра "Sentech SEN reseach 4.0 SER 800" с быстродействующим монохроматором получали зависимости значений эллипсометрических параметров Ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70°. Для расчетов использовали трехслойную модель, включающую 2 слоя Друде-Лоренца и 1 слой Коши. Параметры модели (толщина d, показатель преломления n2) по измеренным значениям Ψ и Δ (т.н. называемая обратная задача эллипсометрии) определяло программное обеспечение прибора в соответствии с подобранной математической модельо.

Состав поверхностных слоев изучался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на установке OMICRON ESCA+XPS (Германия) [14]. Для определения состава покрытия на различном удалении от подложки обзорные спектры снимались также после аргон-ионного травления покрытия на различную глубину. Давление инертного газа в рабочей камере поддерживалось таким, чтобы энергия ионов и сила тока ионов, а, следовательно, и скорость травления были постоянными. При анализе полученных спектров считали,

что анализирующий луч пробивает материал на глубину 5 нм, т.е. полученные спектры соответствуют слою материала толщиной 5 нм.

Для оценки термостойкости покрытий их подвергали т.н. термошоку - нагреву в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ в течение 1 часа при температуре 160°С и последующему охлаждению на воздухе. После этого определяли их защитную способность по вышеописанной методике. Покрытия считаются термостойкими, если снижение защитной способности в результате термошока является несущественным (до 5%).

Прочность сцепления покрытий определялась методом нормального отрыва с помощью цифрового адгезиометра PosiTest AT. Метод основан на измерении минимального разрывного напряжения, необходимого для отделения или разрыва покрытия в направлении, перпендикулярном поверхности основы.

Коррозионные испытания проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов в литературе описаны такие соли церия, как фосфаты и силикаты церия), а также водорастворимые соли церия, такие как нитрат Ce(NO₃)₃ и хлорид CeCl₃[15, 16].

С учетом технологичности, безопасности, доступности в настоящей работе в качестве основного компонента конвертирующего раствора была выбрана азотнокислая соль церия Ce(NO₃)₃·6H₂O.

Согласно литературным сведениям, формирование покрытия на поверхности алюминия в растворе на основе солей церия начинается на катодных участках поверхности в результате увеличения pH в растворе, прилегающем непосредственно к поверхности металла, за счет восстановления кислорода. Степень защиты зависит от длительности погружения. Образование пленок можно ускорить введением в раствор окислителей, которые катализируют катодную реакцию.

Исследована зависимость защитной способности формирующихся конверсионных покрытий (экспресс-тест Акимова) от продолжительности обработки при её концентрации в растворе 10 г/л, и рН раствора, равной 3,0 (рисунок 1).



Рисунок 1. Зависимость защитной способности (а) и толщины (б) покрытий от продолжительности процесса и концентрации нитрата церия в растворе

Как видно из приведенного рисунка (рисунок 1(а) формирование покрытия завершается в этих условиях к 20-й минуте процесса. Значения ЗСА покрытий к этому моменту стабилизируются (60 с), а толщина покрытий достигает 250 нм. Следует отметить, что толщина хроматных покрытий, для замены которых предназначены разрабатываемые покрытия, обычно составляет 500-1000 нм). А их защитная способность по методу Акимова составляет 80-100 с.

Покрытие с максимальной (60–70 с) защитной способностью формируется в интервале концентрацией нитрата церия 6-16 г/л (рисунок 1 (б)). При содержании соли более 16 г/л защитная способность (ЗСА) покрытий снижается с 61 до 47 с.
В оптимальном интервале концентрации соли толщина покрытий достигает 250 нм, а при концентрации соли выше 16 г/л толщина покрытия существенно снижается (до 193 нм), что приводит к ухудшению защитных характеристик.

С целью улучшения защитных характеристик покрытия и сокращения продолжительности его формирования в раствор был введен окислитель, в качестве которого с учетом имеющихся в литературе сведений была выбрана перекись водорода. Был определена область концентраций компонентов раствора (на рисунке 2 выделено черной рамкой), в котором формировались покрытия с максимальной защитной способностью по Акимову (до 80 с). Кроме того, следует отметить, что введение в раствор 30–40 мл/л перекиси водорода, способствовало формированию более однородных по внешнем виду покрытий.

		Концентрация Се(NO3)3·6H2O, г/л				
		4	8	12	16	20
	0	28	34	40	29	26
	3	42	20	46	53	38
п/пм , 202Н	5	46	28	46	64	44
	10	51	43	51	62	50
	15	66	58	59	58	55
	20	68	64	67	53	52
	30	74	79	75	50	46
	40	78	80	78	50	39
	50	67	69	65	43	24
	60	64	62	49	37	18

-	покрытия хорошего качества
-	покрытия плохого качества

Рисунок 2. Зависимость защитной способности церийсодержащих покрытий от концентрации Ce(NO₃)₃·6H₂O и H₂O₂

Из приведенных на рисунке 3 данных видно, что в присутствии в растворе перекиси водорода толщина формирующихся покрытий возрастает до 320 нм, а продолжительность процесса сокращается до 10 мин.

Вышеописанные эксперименты проводились при температуре рабочего раствора 18-25°С. Было установлено, что нагревание раствора до 40°С практически не отражается на свойствах покрытий, дальнейшее нагревание нежелательно, поскольку приводит к некоторому снижению толщины и защитной способности покрытий. Т.о., разогрев раствора в летнее время допустим до 30°С.



Рисунок 3. Зависимость защитной способности и толщины покрытий от продолжительности процесса

Исследование влияние кислотности раствора на защитную способность покрытий показало, что допустимые значения pH находятся в интервале 1,5–3,5, а оптимальные - в интервале от 2 до 3 единиц pH. При повышении pH раствора до значений pH \geq 4 в растворе выпадает осадок малорастворимых соединений Ce⁴⁺.

С учетом возможных превращений в соответствии с диаграммой Пурбэ для системы Ce-H₂O₂ (рисунок 4) механизм формирования покрытия в растворе с перекисью водорода в области pH 2-3, возможно, описывают следующие реакции:

$$Ce^{3+} + OH^- + \frac{1}{2} H_2O_2 \rightarrow Ce(OH)_2^{2+}$$

Одновременно происходит растворение алюминиевой основы и подщелачивание раствора у границы раздела фаз:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$$
$$H_2O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$$

Образующиеся ионы алюминия, а также не окисленные пероксидом водорода ионы Ce³⁺ образуют гидроксиды алюминия и церия:

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_{3}$$
$$Ce(OH)_{2}^{2+} + OH^{-} + e^{-} \rightarrow Ce(OH)_{3}$$

При последующей сушке происходит обезвоживание получаемых покрытий и формирование смешанного оксида:

$$2Ce(OH)_3 \rightarrow Ce_2O_3 + 3H_2O$$
$$2Ce_2O_3 + O_2 \rightarrow 4CeO_2$$
$$Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$$



Рисунок 4. Диаграмма Пурбэ для системы Се-Н₂О₂

В соответствии с приведенным механизмом формирующееся покрытие должно, по-видимому, состоять из оксидов: Ce₂O₃, CeO₂ и Al₂O₃.

Это подтверждается результатами исследования химического состава покрытий. Обзорные РФЭ спектры покрытия, сформированного в рабочем растворе Ce/H₂O₂, свидетельствуют о наличии в покрытии 40,67% кислорода, 4,68% церия, 13,82% алюминия, 39,02% углерода (таблица1). Из индивидуальных спектров церия (рисунок 5 (а) и алюминия (рисунок 5 (б) видно, что церий присутствует в покрытии в трех- и четырёхвалентном состоянии, а алюминий в трехвалентном, что согласуется с приведенным механизмом формирования покрытия. Наличие в спектре пика углерода объясняется осаждением паров диффузионного масла в предварительной камере спектрометра.

Таблица 1. Химический состав покрытий (РФЭ спектроскопия)

Название	Количественный состав, %		
Алюминий	22,66		
Кислород	66,69		
Церий	7,68		
Прочее	2,97		



Рисунок 5. Индивидуальные РФЭ спектры церия (а) и алюминия (б) в покрытии

Была исследована возможность улучшения характеристик покрытия за счет введения в раствор органических добавок, которые, согласно литературным сведениям, хорошо зарекомендовали себя в процессах пленкообразования на металлических поверхностях, таких, как полиэтиленгликоль (ПЭГ 1500), галловая кислота, таннин и глицерин. Введение в раствор таннина в количестве 0,5-1,5 г/л

способствовало возрастанию защитной способности формирующихся покрытий до 140 секунд. При ведения других органических веществ защитная способность покрытий либо не изменялась (ПЭГ 1500), либо снижалась (галловая кислота, глицерин), и нарушалась их сплошность.

С целью выявления возможности эксплуатации церийсодержащих покрытий в условиях высоких температур (термошок) образцы прогревались в течении 1 часа при температуре 160°С. Установлено, что церийсодержащие покрытия выдерживают термошок без ухудшения их защитной способности, то время, как хроматные покрытия, как и следовало ожидать, разрушаются, о чем свидетельствует деградация их защитной способности.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов алюминиевого сплава АМг6 с адгезионным церийсодержащим покрытием без термошока и после него, окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecocolor ПЭ RAL 9016/P. Испытания показали, что разработанные церийсодержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 750 часов испытаний (рисунок 6). Следует отметить, после термошока защитная способность разработанных покрытий не только не ухудшилась, но несколько улучшилась, в то время, как у хроматных покрытий глубина проникновения коррозии под ЛКП от надреза в 2 раза.



Рисунок 6. Результаты коррозионных испытаний (ASTM B117) образцов с адгезионным покрытием, окрашенных полиэфирной порошковой краской. h – ширина отслоения ЛКП от надрезов; продолжительность испытаний–750 ч

Методом нормального отрыва (метод «грибков») была определена прочность сцепления ЛКП с поверхностью АМг6 с адгезионным церийсодержащим подслоем (табл. 2). Установлено, что прочность сцепления у образцов с церийсодержащим конверсионным покрытием больше, чем у образца с хроматным покрытием: 2,38 против 2,25 МПа.

	Прочность	Cumuna		
	До коррозионных испытаний Иосле коррозионных испытаний (750 ч)		адгезии, %	
Разработанный раствор	2,38	2,07	13,0	
Раствор без Н2О2	2,28	1,97	13,1	
Cr(VI)	2,25	1,94	13,8	
АМгб	1,97	1,51	23,4	

Таблица 2. Результаты испытаний прочности сцепления ЛКП с основой

Следует отметить, что снижение адгезии (%) после 750 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана составляет 13% и 13,8% для образцов с церийсодержащим и хроматным покрытиями соответственно.

Выводы

Разработан раствор, содержащий 5-10 г/л Ce(NO₃)₃·6H₂O, 30-40 мл/л H₂O₂, 0,5-1,5 г/л таннин, позволяющий при pH 3,0 и температуре $18-25^{\circ}$ C, в течение 10 мин формировать на поверхности сплава алюминиевого АМг6 адгезионные слои под ЛКП, не только уступающие хроматным адгезионным слоям, но и превосходящие их по защитной способности, термостойкости и прочности сцепления с ЛКП.

Список использованной литературы

- 1. М.В. Лушина и С.Г. Паршин, Инновационные технологии антикоррозионной защиты изделий из алюминиевых сплавов, *Морской вестник*, 2011, **1(37)**, 113-115.
- 2. M.W. Kendig and R.G. Buchheit, Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. *CORROSION*, 2003, **59**, no. 5, 379-399. doi: <u>10.5006/1.3277570</u>

- 3. S. Gheytani, Y. Liang, J. Yan and J.Q. Xu, Chromate conversion coated aluminium as lightweight and corrosion-resistant current collector for aqueous lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 395-399. doi: <u>10.1039/C5TA07366A</u>
- 4. A.E. Hughes and R.J. Taylor, Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy, Surf. Interface Anal., 1997, 25, no. 4, 223-234. doi: <u>10.1002/(SICI)1096-9918(199704)25:4<223::AID-SIA225>3.0.CO;2-D</u>
- J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal and D. Lu, Effects of chromate conversion coatings on corrosion of aluminium alloy 2024-T3, *Surf. Coat. Technol.*, 2001, 140, no.1, 51-57. doi: <u>10.1016/S0257-8972(01)01003-9</u>
- 6. Directive 2000/53/EC of the Parliament and the Council of Europe on September 18, 2000 "End-of-live-vehicles", *Off. J. Eur. Communities*, L269, pp. 34 43.
- 7. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment.
- 8. Directive 2011/65 / EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- 9. A.B. Harris, *Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive. Technical paper*, Sur/Fin. 6/2002.
- 10. С.В. Олейник и Ю.И. Кузнецов, Ингибиторы коррозии в конверсионных покрытиях. Ч. IV, Защита металлов, 2007, **43**, 421-428.
- M.M. Rahman, Md.H. Zahir, Md.B. Haq, D.A. Al Shehri and A.M. Kumar, Corrosion Inhibition Properties of Waterborne Polyurethane/Cerium Nitrate Coatings on Mild Steel, *Coatings*, 2018, 8, 34; doi: <u>10.3390/coatings8010034</u>
- M. Gobara, A. Baraka, R. Akid and M. Zorainy, Corrosion protection mechanism of Ce⁴⁺/organic inhibitor for AA2024 in 3.5% NaCl, *RSC Advances*, 2020, 10, 2227-2240. doi: <u>10.1039/C9RA09552G</u>
- M. Dabala, E. Ramous and M. Magrini, Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy, *Materials and Corrosion*, 2004, 55, 381-386. doi: <u>10.1002/maco.200303744</u>
- 14. Woicik and C. Joseph, *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, Springer International Publishing: ChamCity, Switzerland, 2016, p. 571.
- 15. B. Valdez, S. Kiyota, M. Stoytcheva, R. Zlatev and J.M. Bastidas Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6, *Corros. Sci.*, 2014, **87**, 141-149, doi: <u>10.1016/j.corsci.2014.06.023</u>.
- M. Kurtela, V. Šimunović, I. Stojanović and V. Alar, Effect of the cerium (III) chloride heptahydrate on the corrosion inhibition of aluminum alloy, Materials and Corrosion, 2020, 71, 125-147. doi: <u>10.1002/maco.201911057</u>

Corrosion protection of aluminum alloy AMg6 from corrosion by conversion cerium-containing coatings

A.V. Sundukova, A.A. Abrashov*, N.S. Grigoryan, A.I. Hafizova and T.A. Vagramyan

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

Miusskaya square, 9, Moscow 125047, Russian Federation

*E-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-68-80

Abstract

A solution has been developed for applying protective-adhesive cerium-containing coatings to the surface of the AMg6 aluminum alloy in order to replace the toxic chromating process in the automotive and other industries.

The developed solution contains: 5-10 g/l Ce(NO₃)₃·6H₂O, 30-40 ml/l H₂O₂ and 0,5-1,5 g/l tannin.

Coatings with the best physical-chemical characteristics are formed in a solution with pH=2-3 at a temperature of 18-25°C and a process duration of 10-15 minutes. The optimum drying temperature is 120-160°C.

The coatings formed under these conditions consist of cerium oxides CeO₂, Ce₂O₃ and aluminum oxide Al₂O₃. The addition of a tannin (in an amount of 0,5-1,5 g/l) to the working solution leads to a change in the chemical composition of the forming coatings, namely, to the exclusion of CeO₂ compounds in their composition. This increases the protective ability of coatings.

The developed solution for the formation of protective-adhesive coatings on aluminum is an alternative to toxic chromating solutions.

Keywords: corrosion protection, conversion coatings, cerium-containing coatings, surface treatment, chromate-free passivation, rare earth metals

УДК 620.197.3

Адсорбция анионов 2-алкилмалоновых кислот на меди и защита ее от коррозии в хлоридных растворах

И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *E-mail: <u>agafonkina@inbox.ru</u>

Аннотация

Адсорбция на окисленной поверхности меди из боратного буфера (рН 7,4), анионов солей алкилмалоновых кислот (АМК), с алкилами, содержащими разное число углеродных атомов, $n_{\rm C}$, измеренная эллипсометрическим методом при $E = 0.0 \, {\rm B}$ адекватно описывается полным уравнением изотермы Темкина. Величина стандартной свободной энергии адсорбции (– ΔG_{a}^{0}) для их анионов составляет 47,7 кДж/моль для малоната и достигает 83,9 кДж/моль для нонилмалоната натрия. Это свидетельствует о химической природе адсорбции. Коррозионное поведение меди в водных растворах натриевых солей изучено методами поляризационных и коррозионных испытаний. Добавление 2 ммоль/л солей АМК в боратный буфер, содержащий 10 ммоль/л NaCl, замедляет анодное растворение меди, увеличивая ее потенциал локальной депассивации (Епт). Чем длиннее алкил в ингибиторе, тем более выражены его пассивационные эффекты. Семидневные коррозионные испытания меди в 10 ммоль/л растворе NaCl, проведенные в присутствии солей алкилмалоновых кислот, показали, что защитный эффект возрастает с увеличением, как концентрации ингибитора Син, так и nc. В диапазоне Син=0,5-3 ммоль/л степень защиты меди анионами малоновой кислоты увеличивается с 26 до 76%, а нонилмалоновой кислоты с 66 до 95%, доказывает эффективность хемосорбции при защите от коррозии меди нонилмалоната натрия.

Ключевые слова: адсорбция, алкилмалоновые кислоты, коррозия меди, ингибиторы, свободная энергия адсорбции, эллипсометрия.

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.; После доработки 25.01.2024 г.; Принята к публикации 29.01.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94

Введение

Несмотря на хорошую коррозионную стойкость во многих средах, изделия из меди и ее сплавов подвергаются коррозии под воздействием влажной атмосферы или

солевых растворов, например, природные или охлаждающие воды. Органические ингибиторы коррозии (ИК) меди и её сплавов [1–4] играют важную роль в защите металлов от разрушения. Среди них выделяются два больших класса химических соединений: первый – различные азолы, главным образом, триазолы. Ингибирующие свойства азолов широко обсуждаются в многочисленных обзорах [5–9]. Их высокое защитное действие во многом связано с их способностью образовывать с Cu(I) устойчивые комплексные соединения. Такие комплексы во многих случаях создают на поверхности металлов или сплавов нерастворимые пленки, препятствующие его контакту с агрессивными компонентами среды и приводящие к пассивации поверхности.

Наиболее изученным и применяемым ИК для защиты меди и ее сплавов в нейтральных средах является 1,2,3-бензотриазол $C_6H_5N_3$ (БТА), особенности защитного действия которого исследуются с 1960-х годов [10]. Неудивительно, что на сегодняшний день это наиболее изученный ИК меди. Возможность его адсорбции на металлических поверхностях рассчитана квантово-химическими методами, что подтверждается также результатами экспериментов на монокристаллах меди [11–14]. Хотя БТА и другие триазолы обладают рядом преимуществ, обусловивших их широкое применение в нейтральных и слабощелочных средах, они устойчивы к биоразложению, из-за чего современные методы очистки сточных вод затрудняют их удаление. По данным сайта Европейского химического агентства (echa.europa.eu), в отличие от карбоновых кислот и их производных, по санитарно-гигиеническому сертификату БТА отнесен к химическим веществам, опасным для окружающей среды.

В связи с этим продолжаются исследования по их замене менее токсичными и более экологически чистыми ИК [2, 15–20]. Среди них видное место занимают соли карбоновых кислот, которым посвящена монография [2]. В последние годы большой интерес представляют сами высшие монокарбоновые кислоты, используемые для защиты меди от коррозии путем супергидрофобизации ее поверхности [21–26]. Соли дикарбоновых кислот, обнаруженные в некоторых растениях или в клеточном соке, также являются нетоксичными соединениями. В связи с этим можно предположить, что при их использовании в качестве ИК они не нанесут вреда окружающей среде.

В обзоре отмечено, что подавляющее большинство исследований карбоксилатов посвящено пассивирующему действию ИК по отношению к железу и различным отсутствие Предполагается, ЧТО доказательств эффективности сталям [27]. дикарбоксилатов отношению пассивации ПО К сталям (по сравнению с монокарбоксилатами) было одной из причин отсутствия внимания к ним со стороны исследователей. Так, авторы [28], сравнивая данные анодного растворения мягкой стали и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в водных растворах алкилмонокарбоксилатов (пеларгонат, n=7 и капринат, n=8) и дикарбоксилатов (азелат и себацинат, в которых карбоксильные группы разделены алкильной цепью с $n_{\rm C} = 6$ и 8, соответственно) при pH 7,5 не обнаружено преимуществ дикарбоксилатов.

Анализ результатов ЭИС показал, что значение сопротивления переносу заряда R_p в растворе монокарбоксилата значительно выше, чем измеренное в растворах дикарбоксилата. Адсорбция азелата и себацината носит физический характер и образованный ими слой имеет низкое диффузионное сопротивление. Причиной этого, по-видимому, является наблюдавшееся ранее К. Арамаки и Т. Шимурой [29] адсорбционное поведение α, ω -дикарбоксилатов, при котором взаимодействие с поверхностью пассивного железа происходит через две карбоксильные группы, отделенные друг от друга алкильной цепью. Это придает адсорбированному дикарбоксилат-аниону «петлеобразную форму», что препятствует плотной упаковке защитной пленки. В связи с этим добавление каприната к себацинату повышает защиту, что создает возможность замены более токсичного БТА в смесях его с дикарбоксилатом.

Защитные свойства α, ω -дикарбоксилатов и алкилкарбоксилатов по отношению к меди впервые сравнивали в слабоминерализованных нейтральных растворах еще в [30]. Установлено, что значение R_p медного электрода в растворе α, ω дикарбоксилатов имеет тенденцию к увеличению до n = 14 (в отличие от алкилкарбоксилатов, резко снижающих эффективность защиты меди при n > 10), хотя даже наиболее эффективен в защите меди α, ω -дикарбоксилат немного уступает деканоату натрия.

Другими эффективными ИК меди являются динатриевые соли производных порфирина: димегин [31] и депоколин [32]. Исследования этих веществ, проведенные в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 ммоль/л NaCl показали, что оба ИК легко пассивируют медь и эффективно предотвращают ее локальную депассивацию хлорид-ионом.

В последние годы возник интерес к изучению ингибирующих свойств меди натриевыми солями дикарбоновых кислот (малоновая, янтарная, этилмалоновая или адипиновая кислоты) [33], но и более гидрофобными алкенилянтарными кислотами [34]. Пространственная близость двух карбоксильных групп в этих соединениях и введением в их молекулу алкила увеличивает экранирующий эффект и гидрофобность молекулы и, как следствие, ее поверхностную активность, что создает предпосылки для создания более эффективных, чем α,ω-дикарбоксилатов, ИК меди.

На сегодняшний день адсорбционные и антикоррозионные свойства алкилмалонатов изучены только для их низших гомологов [33], но логично ожидать, что увеличение длины алкила у этих соединений может значительно улучшить их ингибирующие и адсорбционные свойства по отношению к меди.

Методика эксперимента

В электрохимических и адсорбционных исследованиях в качестве фонового использовали боратный буфер (pH 7,4). Его готовили смешиванием растворов в бидистиллированной воде: 0,45 дм³ 0,1 М H₃BO₃+0,05 дм³ 0,1 М Na₂B₄O₇·10H₂O+

+1,5 дм³ воды. Исследования проводились на электроде, изготовленном из медного стержня М1 (Fe: 0,005 %, Ni: 0,002 %, S: 0,004 %, As: 0,004 %, Pb: 0,005 %, Zn: 0,004 %; остальное – медь), установленном в тефлоновый держатель так, чтобы его рабочая поверхность составляла S=0,78 см². Перед исследованием его шлифовали наждачной бумагой различной зернистости от P1000 до P2500 до зеркального блеска, а перед эллипсометрическими испытаниями дополнительно полировали на войлоке с суспензией оксида алюминия, промывали дистиллированной водой и обезжиривали ацетоном. Во всех экспериментах электродные потенциалы *E* в растворах измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и переводили их значения относительно стандартного водородного электрода.

Электрохимические исследования проводились на медном электроде в стеклянной ячейке с разделенными электродными пространствами. Поляризационные измерения проводились на потенциостате (РФ) IPC-PRO и заключались в регистрации катодных и анодных поляризационных кривых меди в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем 0,01 M NaCl и исследуемые алкилмалонаты. Для улучшения воспроизводимости поляризационных кривых с поверхности меди удалялась пленка оксида, образующегося на воздухе. Для этого электрод выдерживали 15 мин при потенциале Е = -0,6 В, затем ячейку отключали до установления потенциала свободной коррозии Екор, что также занимало 15 мин. После этого в раствор вводили исследуемый ИК и после установления нового значения Екор, подключали потенциостат и включали анодную или катодную поляризацию со скоростью развертки потенциала 0,2 мВ/с. Потенциал локальной депассивации меди хлоридами (Елд) определяли по резкому увеличению тока на поляризационной кривой с последующим визуальным осмотром питтинга на поверхности электрода. Погрешность измерения $E_{\pi\pi}$ составляет 0,02 В.

Адсорбцию алкилмалонат-анионов на медном электроде в настоящей работе изучали методом эллипсометрии, которая, по мнению Д.Э. Аспнес [35] является одним из основных неразрушающих методов определения свойств поверхности твердых тел на границе раздела. Ее применение широко изучено при исследовании адсорбции различных солей и анионов на поверхности таких материалов, как кремнезем [36], кальцит [37] и особенно различных металлов [2, 27, 38], в том числе меди. Ценной особенностью этого метода *in situ* является возможность ее применения для изучения формирования сверхтонких слоев (еще меньших, чем монослой) и свойств полимерных пленок, в частности, для определения дефектов в них [39].

Исследования адсорбции были проведены на поверхности меди из нейтрального боратного буферного раствора на эллипсометре Rudolf Research с HeNe-лазером с длиной волны $\lambda = 640$ нм. В ходе эксперимента определялись эллипсометрические углы – фазовый сдвиг Δ и угол Ψ . Для исследования была использована специальная цилиндрическая тефлоновая ячейка с кварцевыми окнами для входа и выхода света,

которая позволяет проводить одновременно электрохимические и эллипсометрические измерения. Электрод, как и в поляризационных исследованиях, представлял собой медный стержень, закрепленный в тефлоновом корпусе.

В растворе потенциал на электроде поддерживали с помощью потенциостата (модель RAP 173). Образовавшийся на воздухе оксид удаляли с поверхности восстановлением при E = -0,60 В в течение 15 мин. При переключении потенциала на E = 0,0 В на поверхности меди образуется оксид Cu(I). Через 30–40 мин рост оксида прекращается, и его толщина составляет ≈ 1 нм. Это состояние поверхности соответствует Δ_0 . Концентрат ингибитора вводили в ячейку и регистрировали во времени угол Δ . Обычно во время адсорбции угол Δ увеличивается, т.е. $d\Delta = (\Delta - \Delta_0) < 0$. Точность определения Δ составляла $\pm 0,05^{\circ}$. Из зависимости $\delta\Delta$ от $C_{\rm ин}$ мы получаем изотерму изменения угла Δ . Когда угол Δ перестает изменяться при добавлении еще одной $C_{\rm ин}$, это считается достижением предельно упакованного слоя и степени заполнения $\theta \rightarrow 1$.

Полученные изотермы адсорбции соединений адекватно описывали полным уравнением Темкина, решение которого приведено в [40]:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + B_{\max}(C)}{1 + B_{\min}(C)} \tag{1}$$

где f-фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; B_{max} и B_{min} – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции. Величина *В* связана со свободной энергией адсорбции $(-\Delta G_a^0)$ соотношением:

$$B_{\max,\min} = \exp\left[\left(-\Delta G_{a,\max(\min)}^{0}\right) / RT\right]$$
(2)

При определении $(-\Delta G_{a,\max}^0)$, $(-\Delta G_{a,\min}^0)$, коэффициента *f*, B_{\max} , и B_{\min} использовали методику, описанную ранее в [40]. Вспомогательным электродом являлся пирографитовый электрод. Потенциалы электрода *E* измерялись относительно хлорсеребряного электрода; в статье эти значения даны относительно стандартного водородного электрода.

Коррозионные исследования проводились в 0,01 M растворе NaCl в дистиллированной воде. В качестве образцов для исследований использовались медные пластины размерами $30 \times 50 \times 3$ мм. Образцы зачищали на наждачной бумаге зернистостью от P360 до P1000, обезжиривали ацетоном и сушили на воздухе в течение 5 мин. Затем образцы взвешивались на электронных весах с погрешностью измерения 0,00005 г. Пластины помещали в коррозионную камеру с хлоридным раствором с определенной концентрацией ИК в нем. В ячейке содержалось 100 мл раствора. Были взяты два образца, которые погружались полностью в каждую ячейку

так, чтобы они не касались друг друга. Эксперимент проводился в условиях естественной аэрации и при комнатной температуре $22\pm2^{\circ}$ С. Через 7 дней, образцы вынимали, погружали на 3 секунды в раствор HCl, после чего остатки продуктов коррозии убирали, затем образцы сушили и снова взвешивали. Из разницы в массах образцов до и после эксперимента рассчитывали скорость коррозии для ингибированного раствора $K_{\rm uh}$ и для неингибированного K_0 (K [$\Gamma/m^2 \cdot cyt$]). Согласно этому степень защиты Z определялась по формуле:

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

Экспериментальные результаты и обсуждение

Введение солей алкилмалоновой кислоты в боратный буферный раствор с pH 7,4, содержащий 0,01 моль/л NaCl при одинаковой $C_{\rm uh}$ = 3 ммоль/л, приводит к небольшому сдвигу $E_{\rm kop}$ в положительную сторону, наиболее заметному в случае C₉ (рисунок 1, таблица 1). Для всех исследованных соединений наблюдается ингибирующий эффект в области активного растворения, который выражается в уменьшении плотности тока пассивации. В то же время наиболее гидрофильные C₀ и C₂ слабо препятствуют локальной депассивации меди и заметный сдвиг $E_{\rm лд}$ наблюдается начиная с C₄.



Рисунок 1. Поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе с добавкой 10 ммоль/л NaCl (1) и $C_{\rm HH}$ = 3 ммоль/л солей алкилмалонатов: C₀ (2), C₂ (3), C₉ (4).

Вещество	logP	$\log D$	Екор, В	<i>Е</i> лд, В	(-д G_a^0), кДж/моль
Фон	_	_	0,079	0,62	_
С ₀₋ малонат	-0,56	-5,26	0,092	0,63	47,7
С2-малонат	0,32	-4,38	0,098	0,66	69,4
С4-малонат	1,38	-3,27	0,094	0,73	77,7
С7-малонат	2,98	-1,68	0,095	0,78	78,3
С9-малонат	4,04	-0,62	0,112	0,82	83,9

Таблица 1. Сравнительные характеристики алкилмалонатов натрия.

Гидрофобность соединения характеризуется логарифмом коэффициента его распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей, обычно октанола и воды: log *P* для нейтральных молекул, log *D* для диссоциированных молекул. Рассчитанные значения этих констант (таблица 1) показывают, что гидрофобность молекул алкилмалонатов естественным образом возрастает с увеличением длины углеводородной цепи, хотя их анионы остаются гидрофильными. По мере увеличения гидрофобности растет и поверхностная активность алкилмалонатов и, как следствие, усиливается их ингибирующее действие. Аналогичная картина наблюдается и на катодных поляризационных кривых: плотность тока уменьшается с увеличением длины алкила в молекуле ИК. Максимальное ингибирование парциальных электродных реакций среди изученных соединений обеспечивает С₉-малонат натрия.

На рисунке 2 представлены анодные поляризационные кривые для различных концентраций С₉. Уже при $C_{\rm ин}$ =0,5 моль/л наблюдается снижение плотности тока пассивации более чем на порядок, а при $C_{\rm ин}$ =3 ммоль/л полностью подавляется первый пик на анодной поляризационной кривой, соответствующий переходу Cu⁰/Cu⁺. По мере увеличения концентрации добавки C₉ значения $E_{\rm кор}$ и $E_{\rm лд}$ также увеличиваются.

Влияние карбоксилатов на коррозионную стойкость меди напрямую связано с адсорбцией их анионов на поверхности меди, которую изучали *in situ* эллипсометрическим методом в боратном буфере с pH 7,4 на предварительно окисленной поверхности меди при E=0,0 В. Адсорбция малонат-анионов начинается при $C_{\rm ин}=10^{-7}$ моль/л. Для анионов, содержащих более длинные алкилы, она начинается с меньших $C_{\rm ин}$: при переходе от малоната к этилмалонату наблюдается резкий скачок на 4 порядка, а затем меняется не так сильно, на 2,5 порядка ниже для нонилмалоната натрия. Это связано также с увеличением гидрофобности соответствующих кислот.



Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе с добавлением 10 ммоль/л NaCl (1) и С₉-малоната натрия с $C_{\text{ин}}$: 2 – 0,5, 3 – 3 ммоль/л.

Построение графика зависимости ($-\delta\Delta$) от lg*C* (рисунок 3) показало, что адсорбция всех изученных алкилмалонатов на меди адекватно описывается полным уравнением изотермы Темкина (1), из которого рассчитали величины ($-\Delta G_a^0$), характеризующей прочность связи ИК с поверхностью электрода (таблица 1). Для малоната натрия $-\Delta G_a^0 = 47.7$ кДж/моль и монотонно возрастает с увеличением числа атомов углерода в углеводородной цепи молекулы, достигая максимума $-\Delta G_a^0 = 83.9$ кДж/моль для нонилмалоната натрия.

^а Учитывая такие высокие $-\Delta G_a^0$, можно заключить, что все алкилмалонаты в этих условиях хемосорбируются на медном электроде.



Рисунок 3. Зависимость изменения эллипсометрического угла $(-\delta\Delta)$ от концентрации натриевых солей дикарбоновых кислот: 1 – малоновой, 2 – этилмалоновой (C₂), 3 – бутилмалоновой (C₄), 4 – гептилмалоновой (C₇), 5 – нонилмалоновой (C₉) в боратном буферном растворе pH 7,40 на поверхности окисленной меди при E = 0,0 В.

Интересно сравнить эти данные с результатами измерений адсорбции на меди, полученными ранее в том же растворе карбоксилатных ИК, способных ингибировать коррозию этого металла [42]. Так, для олеата и олеилсаркозината натрия значения $(-\Delta G_a^0)$ составляют 39,6 и 54,8 кДж/моль соответственно. Уже при длине алкила n=2, т.е. этилмалонат, $-\Delta G_a^0 = 69,4$ кДж/моль, что превышает значение $(-\Delta G_a^0)$ для олеилсаркозината. Этот факт, можно объяснить тем, что изученные алкилмалонаты, в отличие от олеата и олеилсаркозината, имеют две карбоксильные группы, котороые непосредственно участвуют в образовании связи с поверхностью электрода. Это обеспечивает более прочную связь анионов алкилмалонатов с металлом.

Результаты коррозионных испытаний подтверждают выводы о защитной способности изученных ИК (таблица 2). Количество алкилмалонатов увеличивается с увеличением длины алкила. Таким образом, при концентрации 0,5 ммоль/л, защитный эффект Z составляет для малоната натрия 26% и монотонно увеличивался с ростом числа углеродных атомов в алкиле, достигая значения 66% для n = 9. Раствор нонилмалоната натрия с $C_{\rm ин} = 3$ ммоль/л показал наибольшую эффективность, при этом защитный эффект составил 95%, что согласуется с данными электрохимических исследований. pH растворов при проведении коррозионных испытаний находился в интервале значений 6–7.

C	Ζ, %					
Син, ММОЛЬ/Л	Малонат	С2-малонат	С4-малонат	С7-малонат	С9-малонат	
0,5	26	46	55	55	66	
1,0	57	68	72	68	86	
1,5	65	71	75	70	89	
2,0	74	76	_	_	_	
3,0	76	77	79	82	95	

Таблица 2. Результаты 7-дневных коррозионных испытаний меди в 0,01 M NaCl и степень защиты солями алкилмалонатов.

Выводы

1. Нонилмалонат натрия лучше ингибирует анодное растворение меди, чем его низшие гомологи, и стабилизирует ее пассивное состояние за счет повышения потенциала локальной депассивации в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 0,01 моль/л NaCl. Он также сильнее замедляет катодную реакцию восстановления кислорода на меди, проявляя ярко выраженные свойства ИК смешанного типа.

- 2. По эллипсометрическим результатам, адсорбция алкилмалонатов натрия на окисленной поверхности меди (при *E*=0,0 В) адекватно описывается полной изотермой Темкина. Рассчитанные стандартные свободные энергии адсорбции (−Δ*G*_a⁰) возрастают от малоната (47,7 кДж/моль) до нонилмалоната натрия (83,9 кДж/моль). Это увеличение коррелирует с возрастанием числа атомов углерода в алкиле и, следовательно, с увеличением гидрофобности молекул или анионов ИК.
- 3. Семидневные коррозионные испытания в 0,01 моль/л растворе NaCl показали, что нонилмалонат натрия обладает наибольшей степенью защиты от коррозии меди среди изученных гомологов, достигая Z=95% при концентрации 3 ммоль/л. При этом защитный эффект возрастает как с увеличением концентрации вещества, так и с переходом от низших гомологов к высшим.

Список литературы

- 1. Corrosion Inhibitors, A Working Party Report of European Federation of Corrosion Inhibitors, 1994, London, The Institute of Materials, 163 pp.
- 2. Yu.I. Kuznetsov, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals, New York, Plenum Press, 1996, 283 pp.
- 3. G. Schmitt, Corrosion Inhibitors in the Mirror of the Ferrara Conferences, In Proceedings of 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, 2005, Ferrara (Italy), University of Ferrara, **2**, 1075–1116.
- M.B. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, Int. J. Electrochem. Sci., 2015, 10, 1027–1053. doi: 10.1016/S1452-3981(23)05053-8
- 5. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects of metal protection by azoles, Russ. Chem. Rev., 2008, **77**, 219–232. doi: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003753
- 6. Z. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qui and X. Guo, Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers, Corros. Sci., 2012, **65**, 214–222. doi: <u>10.1016/j.corsci.2012.08.019</u>
- N.K. Allam, A.A. Nazeer and E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, J. Appl. Electrochem., 2009, **39**, 961–969. doi: <u>10.1007/s10800-009-9779-4</u>
- 8. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, Corros. Sci., 2010, **52**, 2737–2749. doi: <u>10.1016/j.corsci.2010.05.002</u>
- D. Gopi, K.M. Govindaraju, V.C.A. Prakash, D.M.A Sakila and L. Kavitha, A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water, Corros. Sci., 2009, 51, 2259–2265. doi: 10.1016/j.corsci.2009.06.008

- 10. I. Dugdale and J.B. Cotton, An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole, *Corros. Sci.*, 1963, **3**, 69–74. doi: <u>10.1016/S0010-938X(63)80001-3</u>
- N. Kovačević, I. Milošev and A. Kokalj, How relevant is the adsorption bonding of imidazoles and triazoles for their corrosion inhibition of copper?, *Corros. Sci.*, 2017, 124, 25–34. doi: 10.1016/j.corsci.2017.04.021
- F. Grillo, D.W. Tee, S.M. Francis, H.A. Früchtl and N.V. Richardson, Passivation of Copper: Benzotriazole Films on Cu(111), *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 8667–8675. doi: <u>10.1021/jp411482e</u>
- G. Rajkumar and M.G. Sethuraman, Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode, *Thin Solid Films*, 2014, 562, 32–36. doi: 10.1016/j.tsf.2014.03.074
- 14. A. Kokalj, *Ab initio* modeling of the bonding of benzotriazole corrosion inhibitor to reduced and oxidized copper surfaces, *Faraday Discuss.*, 2015, **180**, 415–438. doi: <u>10.1039/C4FD00257A</u>
- 15. B. Lin and Y. Zuo, Corrosion inhibition of carboxylate inhibitors with different alkylene chain lengths on carbon steel in an alkaline solution, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 7065–7077. doi: <u>10.1039/c8ra10083g</u>
- 16. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin and J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **503**, 133–140. doi: <u>10.1016/S0022-0728(01)00384-9</u>
- E. Abelev, D. Starosvetsky and Y. Ein-Eli, Enhanced Copper Surface Protection in Aqueous Solutions Containing Short-Chain Alkanoic Acid Potassium Salts, *Langmuir*, 2007, 23, 11281–11288. doi: 10.1021/la701434e
- S. Ramesh and S. Rajeswari, Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, *Corros. Sci.*, 2005, 47, 151–169. doi: 10.1016/j.corsci.2004.05.013
- A. Fateh, M. Aliofkhazraei and A.R. Rezvanian, Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors, *Arabian J. Chem.*, 2017, 13, 481–544. doi: <u>10.1016/j.arabjc.2017.05.021</u>
- 20. H. Tian, W. Li, K. Cao and B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Corros. Sci.*, 2013, 73, 281–291. doi: <u>10.1016/j.corsci.2013.04.017</u>
- 21. T. Liu, Y. Yin, S. Chen, X. Chang and S. Cheng, Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 3709–3713. doi: <u>10.1016/j.electacta.2006.10.059</u>
- 22. T. Liu, S. Chen, S. Cheng, J. Tian, X. Chang and Y. Yin, Corrosion behavior of superhydrophobic surface on copper in seawater, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 8003–8007. doi: <u>10.1016/j.electacta.2007.06.072</u>

- P. Wang, R. Qiu, D. Zhang, Z. Lin and B. Hou, Fabricated super-hydrophobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection, *Electrochim. Acta*, 2010, 56, 517–522. doi: 10.1016/j.electacta.2010.09.017
- 24. Y. Huang, D.K. Sarkar and X.–G. Chen, A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces, *Mater. Lett.*, 2010, 64, 2722–2724 doi: 10.1016/j.matlet.2010.09.010
- 25. Y. Huang, D.K. Sarkar, D. Gallant and X-G. Chen, Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **282**, 689–694. doi: <u>10.1016/j.apsusc.2013.06.034</u>
- 26. P. Wang, D. Zhang and Z. Lu, Advantage of Super-hydrophobic Surface as a Barrier against Atmospheric Corrosion Induced by Salt Deliquescence, *Corros. Sci.*, 2015, 90, 23–32. doi: <u>10.1016/j.corsci.2014.09.001</u>
- 27. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 282–318. doi: <u>10.17675/2305-6894-2016-5-4-1</u>
- 28. U. Rammelt, S. Köhler and G. Reinhard, Electrochemical characterization of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 3515–3520. doi: <u>10.1016/j.corsci.2011.06.023</u>
- 29. K. Aramaki and T. Shimura, Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 313–328. doi: <u>10.1016/S0010-938X(03)00156-2</u>
- G.T. Hefter, N.A. North and S.H. Tan, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions. Part 1. Inhibition of steel, copper and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion*, 1997, 53, 657–667. doi: <u>10.5006/1.3290298</u>
- Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and L.P. Kazansky, Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2015, 100, 535–543. doi: 10.1016/j.corsci.2015.08.028
- O.Yu. Grafov, L.P. Kazansky, S.V. Dubinskaya and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of depocolin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8, no. 3, 549–559. doi: <u>10.17675/2305-6894-2019-8-3-6</u>
- 33. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, N.P. Andreeva and Yu.I. Kuznetsov, Copper protection with sodium salts of lower dicarboxylic acids in aqueous neutral solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 3, 1000–10013. doi: <u>10.17675/2305-6894-2020-9-3-13</u>
- Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov and D.B. Vershok, Protection of copper against corrosion in neutral media by dicarboxylic acid salts, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8, no. 4, 1022–1034. doi: <u>10.17675/2305-6894-2019-8-4-13</u>
- 35. D.E. Aspnes, Spectroscopic ellipsometry Past, present, and future, *Thin Solid Films*, 2014, **571**, 334–344. doi: <u>10.1016/j.tsf.2014.03.056</u>

- L. Wang, C. Zhao, M.H.G. Duits, F. Mugele and I. Siretanu, Detection of ion adsorption at solid–liquid interfaces using internal reflection ellipsometry, *Sens. Actuators, B*, 2015, 210, 649–655. doi: 10.1016/j.snb.2014.12.127
- 37. R. Longtin, L. Mureşan, M. Porus, P. Maroni, S. Rentsch, M. Buri, P. Gane and M. Borkovec, Probing adsorption of sodium poly(acrylate) at the calcite–water interface by ellipsometry, *Colloids Surf.*, A, 2011, **384**, 17–22. doi: <u>10.1016/j.colsurfa.2011.02.041</u>
- 38. M. Levin, P. Wiklund and C. Leygraf, Bioorganic compounds as copper corrosion inhibitors in hydrocarbon media, *Corros. Sci.*, 2012, **58**, 104–114. doi: 10.1016/j.corsci.2012.01.009
- 39. W. Ogieglo, H. Wormeester, K-J. Eichhorn, M. Wessling and N.E. Benes, In situ ellipsometry studies on swelling of thin polymer films: A review, *Prog. Polym. Sci.*, 2015, **42**, 42–78. doi: <u>10.1016/j.progpolymsci.2014.09.004</u>
- 40. 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**, 1414–1421. doi: <u>10.1134/S0036024417080027</u>
- 41. F.L. McCrackin, A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements, NBS, Technical note 479, 1969.
- 42. N.P. Andreeva, M.O. Agafonkina and Yu.I. Kuznetsov, *Features of the carboxylates adsorption on copper*, A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry. 90th Anniversary. Collection of scientific works, 2019, 246–248 (in Russian).

Possibility of protecting copper from corrosion in chloride solutions with salts of 2-alkylmalonic acids

I.A. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina*

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation *E-mail: <u>agafonkina@inbox.ru</u>

Abstract

The electrochemical and corrosion behavior of copper in aqueous solutions of sodium salts of alkylmalonic acids with alkyl lengths of $n_{\rm C}=0, 2, 4, 7$ and 9 was studied by ellipsometry, potentiodynamic polarization and corrosion tests. Addition of alkylmalonic acid salts at a concentration of $C_{inh} = 0.002 \text{ mol/L}$ to borate buffer solution (pH 7.4) containing 0.01 mol/L NaCl slows down the anodic dissolution of copper, increases its local depassivation potential and inhibits the cathodic oxygen reduction. The greater the alkyl length of the inhibitor, the more expressed these effects are. It has been shown that the adsorption strength of alkylmalonate increases with increasing alkyl length and is adequately described by the full Temkin isotherm equation. The standard free energy of adsorption $(-\Delta G_{\bullet}^{0})$ of these anions on the oxidized copper surface at E = 0.0 V is 47.7 kJ/mol for malonic acid and 83.9 kJ/mol for nonylmalonic acid, which suggests a chemical nature of adsorption. Seven-day corrosion tests of copper in 0.01 mol/L NaCl solution performed in the presence of alkylmalonic acid salts with n = 0, 2, 4, 7and 9 have shown that the protective effect increases both with increasing C_{inh} and with increasing alkyl length. In the C_{inh} range of 0.5–3 mmol/L the degree of copper protection by malonic acid anion increases from 26 to 76% and by nonylmalonic acid from 66 to 95% which confirms the highest efficiency of sodium nonylmalonate among the studied dicarboxylates at copper and its alloy corrosion inhibition.

Keywords: corrosion inhibitors, copper, neutral borate buffer, sodium salts of alkylmalonic acids, adsorption, ellipsometry, free energy of adsorption.

УДК 620.197.3

Рост анодных пленок на меди и особенности адсорбции на них 5-трифторметил-3-амино-1,2,4-триазола

М.О. Агафонкина* и Н.П. Андреева

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *E-mail: <u>agafonkina@inbox.ru</u>

Аннотация

Изучено адсорбционное и пассивирующее действие 3-амино-1,2,4-триазола (3-АТ) и 5-СF₃-3-амино-1,2,4-триазола (ТФАТ) на меди в нейтральном боратном буферном растворе. Оба соединения хемосорбируются на окисленной поверхности меди при потенциале E=0,0 В (н.в.э.) с величинами свободных энергий адсорбции 57,7 и 96,6 кДж/моль для 3-АТ и ТФАТ, соответственно. Эллипсометрическим методом подтвердили образование комплекса Cu(I)-ТФАТ, обнаруженного ранее методами рентгенофотоэлектронной и Оже-спектроскопии. Толщина комплекса Cu(I)-ТФАТ за 220 мин окисления при E=0,35 В достигает ≈ 4 нм.

Ключевые слова: медь, пассивность, адсорбция, 3-амино-1,2,4-триазол, 5-CF₃-3-амино-1,2,4-триазол, свободная энергия адсорбции, эллипсометрия.

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.; После доработки 17.04.2024 г.; Принята к публикации 27.04.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-95-107

Введение

Азолы и композиции на их основе известны как ингибиторы коррозии (ИК) меди и ее сплавов [1–13]. Наличие в молекуле азолов гетероатомов (N, P, O, S) с неподелёнными электронными парами и ароматических колец с делокализованными π -электронами позволяет им адсорбироваться на поверхности металлов, образуя защитные плёнки [5, 7, 10].

Самым изученным ИК меди этого класса является 1,2,3-бензотриазол (БТА). Проведенные исследования ингибирующего действия БТА на меди показали его высокую эффективность в нейтральных и щелочных средах [7, 10–26].

Замещенные БТА [5, 7, 27–30] более эффективны для защиты меди в кислых и нейтральных растворах. Но высокая стоимость и худшая растворимость в воде делает их малопригодными для ингибирования коррозии.

3-амино-1,2,4-триазол (3-АТ) и его производные [10, 19, 21, 26, 31–37] хорошо растворимы в воде. Его молекула заметно гидрофильней (log P^{1} =-0,87), чем молекула БТА (log P=1,3). Вместе с тем, 3-АТ во многих случаях не уступает БТА в эффективности защиты меди от коррозии, а иногда даже превосходит ее [10, 19, 31].

Простейшим и давно известным способом повышения эффективности ИК является введение гидрофобного заместителя R в органические молекулы. Для защиты меди он использовался применительно к БТА [7, 10, 19, 30] и 3-АТ [36–37], причем в последнем случае его возможности более широки. Например, в нейтральном растворе боратного буфера 5-пентил-БТА, характеризуемый log P=3,19, намного прочнее адсорбируется на меди, чем сам БТА. Об этом свидетельствуют величины свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) этих ингибиторов, полученные эллипсометрическим методом: 69,1 и 52,5 кДж/моль, соответственно [29].

В [35-37] уже исследованы триазолы состава:



где R = H, CH₃, C₅H₁₁, C₇H₁₅, C₉H₁₉, C₁₁H₂₃, SC₅H₁₁, COOH.

Целью настоящей работы является исследование кинетики роста оксидных пленок на меди в нейтральном боратном буферном растворе pH 7,4 без и с добавлением ингибиторов при разных потенциалах. Будет проведен анализ особенностей адсорбционной и пассивирующей способности по отношению к меди 3-амино-1,2,4-триазола (3-АТ) и 5-СF₃-3-амино-1,2,4-триазола (ТФАТ).

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования выбраны 3-АТ и его фторпроизводное, структура и характеристики которых представлены в Таблице 1.

Электрохимические и эллипсометрические исследования проводили в боратном буферном растворе pH 7,4 без и с добавкой 0,01M NaCl на меди марки M0 (ГОСТ 859-2001) с содержанием Cu 99,95%, O≤0,01% и P≤0,04%.

Буферный раствор был приготовлен на дистиллированной воде из тетрабората натрия и борной кислоты, pH рабочего боратного буфера 7,4.

Все изученные соединения хорошо растворимы в воде и боратном буфере при концентрациях $C_{\rm ин}$ до 16 ммоль/л.

¹ log *P* является характеристикой гидрофобности молекулы, определяемой по логарифму коэффициента распределения этого органического соединения в системе двух несмешивающихся жидкостей (октанол-вода) [38]. Положительная величина log *P* указывает на относительную гидрофобность соединения, а отрицательная – на его гидрофильность.

R N N N NH ₂	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения	log P
3-AT	84,0	159°C	-0,87
5-CF3-3-AT (ТФАТ)	139,8	187–189°C	0,82

Таблица 1. Физико-химические параметры 3-АТ и его замещенного. log *P* рассчитан по программе ACD/Labs.

Электрохимические измерения проводили в боратном буферном растворе (pH 7,4) с добавкой 0,01 моль/л NaCl. Медный электрод цилиндрической формы был изолирован по бокам эпоксидной смолой, рабочая поверхность площадью 0,785 см² была зачищена и отшлифована на наждачной бумаге (1000). После промывки ацетоном, образец помещали в электрохимическую ячейку с разделёнными электродными пространствами. Поляризационные кривые регистрировали на потенциостате IPC Pro MF, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Противоэлектрод – пирографит.

Перед разверткой потенциала электрод выдерживали 15 мин при E = -0.6 В для удаления оксидных плёнок. Потенциал отключали и после установления стационарного потенциала E_{cr} включали от этого потенциала развертку со скоростью 0,2 мВ/с. Потенциал питтингообразования E_{nr} определяли по резкому росту тока.

Для эллипсометрических исследований электрод шлифовали на абразивной бумаге разной зернистости, полировали на фетре, пропитанном взвесью окиси алюминия. Поверхность электрода обезжирена, если на ней после промывки удерживается капля влаги. Для удаления воздушнообразованного оксида электрод выдерживали при потенциале E=-0,6 В около 30 мин. Окисление меди проводили при E=0,0 В и E=0,35 В. Для этого после удаления оксида потенциал скачком смещался в анодную область.

Изотермы адсорбции ИК на окисленной поверхности меди получали эллипсометрическим методом "*in situ*". Измеряемые эллипсометрические углы Δ и Ψ характеризуют состояние поверхности электрода. Через эти углы можно определить толщину пленки *d*.

Во время эксперимента сдвиг фазы Δ меняется:

$$\delta \Delta = (\Delta - \Delta_0), \tag{1}$$

где угол Δ_0 – начальное значение эллипсометрического угла, а Δ – его текущее значение, определенное после изменения состояния поверхности при хемосорбции молекул ИК или изменении потенциала. При росте оксида или адсорбции ингибитора

 $\delta\Delta$ <0. Точность в определении величины эллипсометрического угла сдвига фаз $\delta\Delta$ составляет ±0,05°.

Постоянство эллипсометрических параметров после окисления электрода при E=0,0 В указывает на стабильность поверхности. Через 120 мин после окисления добавляли в фоновый раствор концентрат ИК. Когда после добавления очередной порции ингибитора угол Δ перестает меняться, это соответствует степени заполнения поверхности $\theta \rightarrow 1$. Из этих данных будет построена изотерма адсорбции ингибитора.

Адсорбция этих соединений, как показано в [29] адекватно описывается полным уравнением Темкина:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + B_{\max}\left(C\right)}{1 + B_{\min}\left(C\right)},\tag{2}$$

где f – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; B_{max} и B_{min} – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции. Величина *В* связана со свободной энергией адсорбции ($-\Delta G_a^0$) соотношением:

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

При определении $(-\Delta G_{a,max}^0)$, $(-\Delta G_{a,min}^0)$, коэффициента *f*, B_{max} , и B_{min} использовали методику, описанную ранее в [29].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электрохимические исследования

Исследовано влияние незамещенного 3-АТ (Рисунок 1) и ТФАТ (Рисунок 2) на электрохимическое поведение меди при катодной и анодной поляризации.

На анодной поляризационной кривой меди можно выделить два пика анодного растворения. Первый пик при E = 0,15 В соответствует окислению меди до Cu⁺, второй пик при более положительном потенциале обычно соответствует окислению меди до Cu²⁺ [39].

При добавлении 3-АТ с $C_{\rm ин} = 0,025$ моль/л подавляется первый пик, второй пик растет. При увеличении $C_{\rm ин} = 1$ ммоль/л 3-АТ подавляет процесс анодного растворения меди за счёт образования комплекса с одновалентной медью Cu⁺. Величина $E_{\rm пт}$ растёт с ростом $C_{\rm ин}$ 3-АТ: от $E_{\rm пт} \sim 0,59$ В для фонового раствора до $E_{\rm пт} \sim 0,8$ В при $C_{\rm ин} = 1$ ммоль/л.

Влияние заместителя (F_3C -) на защитную способность ингибитора можно установить, сравнив поляризационные кривые замещенного ТФАТ и незамещенного 3-АТ.



Рисунок 1. Поляризационные кривые на меди в боратном буфере pH 7,4 с добавкой 0,01М хлорида натрия и 3-АТ с концентрациями, указанными рядом с кривыми в ммоль/л.

Из Рисунка 2 видно, что при $C_{\mu\mu} = 1,5$ моль/л подавляются оба пика анодного растворения и $E_{\mu\nu}$ сдвигается в область выделения кислорода $E_{\mu\nu} \sim 1$ В.

Из термодинамических представлений следует [39], что в нейтральном растворе при более отрицательных *E* медь образует одновалентные соединения, а при более положительных – двухвалентные. Ранее в [36, 37] для качественной и количественной оценки состава поверхности медного электрода при разных *E* применяли метод РФЭС. Для проведения этого анализа использованы спектры элементов, входящих в молекулы ингибитора (атомы C, N и F), а также Cu и O. B работе [37] приведены спектры XPS Cu_{2p3/2} электронов как функции предварительной обработки медного электрода: выдержке в боратном буфере при потенциале E = -0,6 B (выдержка 90 мин), при установлении стационарного $E_{ct} = 0,05$ B, после первого пика, наблюдаемого при E = 0,15 B, после второго пика, наблюдаемого в области потенциалов E = 0,35 B. Восстановленный образец полностью повторяет форму Оже-спектра CuLMM чистой металлической меди.

Образец после установления стационарного значения даёт пик CuLMM, на котором обнаруживается, как металлическая медь, так и оксид меди (I) приблизительно в равных пропорциях, что говорит о том, что по достижении E_{cr} медь уже частично окисляется до Cu₂O.



Рисунок 2. Поляризационные кривые на меди в боратном буфере pH 7,4 с добавкой 0,01 М хлорида натрия и ТФАТ с концентрациями, указанными рядом с кривыми в ммоль/л.

Оже-спектр образца после первого пика повторяет спектр оксида одновалентной меди Cu₂O, что подтверждает, что первый пик на потенциостатической кривой соответствует процессу полного окисления металлической меди до Cu₂O.

Оже-спектры после второго пика однозначно разделить на компоненты металл-оксид (I) уже не удаётся, потому что на поверхности образуется значительное количество оксида двухвалентной меди CuO.

Эллипсометрические исследования

Наличие на поверхности оксидов меди Cu₂O и CuO можно продемонстрировать и методом эллипсометрии. На Рисунке 3 приведена кинетика роста оксидной пленки при E = 0,0 В (кривая 1) и E = 0,35 В (кривая 2). При E = 0,0 В через 1,5 часа угол Δ перестает меняться и остается постоянным в течение 6 ч. Толщина оксида Cu₂O d достигает за 120 мин ≈0,8 нм и практически остается постоянной при дальнейшем окислении. Поэтому изотермы адсорбции 3-АТ и ТФАТ получали при этом потенциале. При E = 0.35 В изменения Δ имеют куполообразную форму. С таким эффектом мы сталкивались в [25, 40]. Исследуя кинетику роста для разных Е, мы обнаружили, что для *E*<0,3 В и для *E*>0,6 В толщина оксида линейно увеличивается Для 0,3<*E*<0,5 B зависимость времени. толщины BO OT времени имеет куполообразную форму. Мы предположили, что нелинейная зависимость толщины оксидных пленок от времени указывает на разный состав образующихся оксидов и, вероятно, их полупроводниковые свойства. При потенциалах образования Cu₂O толщина оксида растет с увеличением потенциала. В настоящей работе мы

проанализируем как ведет себя 3-АТ и ТФАТ при *E*=0,35 В на предварительно окисленной меди.

Для этого после 100 мин окисления в ячейку добавляли ИК. На Рисунке 3 все концентрации на кривых относятся к концентрации ингибитора в растворе. Кривая 3 относится к добавлению 3-АТ. Из Рисунка 3 видно, что 3-АТ ($C_{\rm ин}$ = 1 ммоль/л) подавляет рост оксида и его растворение.

Другая картина наблюдается при добавлении разных концентраций ТФАТ: кривая 4 (C_{uH} =0,1 ммоль/л), кривая 5 (1 ммоль/л), кривая 6 (2 ммоль/л). Видно, что при увеличении концентрации ТФАТ происходит постепенное подавление роста оксида и его растворения. При $C_{uH} \ge 1,5$ ммоль/л) подавляется рост оксида. На этом же рисунке кривая 7 относится к случаю, когда ТФАТ (C_{uH} =2 ммоль/л) добавили при восстановлении поверхности, а затем потенциал был переключен к E=0,35 В. Мы предполагаем, что на поверхности растет комплекс Cu(I)-ТФАТ, толщина которого с течением времени увеличивается. Увеличение тодщины комплекса Cu(I)-ТФАТ во времени было показано также методом РФЭС в [35].



Рисунок 3. Кинетика изменения угла Δ при переключении потенциала меди скачком от E = -0.6 В к: E = 0.0 В (1), к E = 0.35 В (2); добавление 1 ммоль/л 3-АТ (3), 0,1 ммоль/л ФТАТ (4), 1 ммоль/л ФТАТ (5), 2 ммоль/л ФТАТ (6), кривая (7) окисление с 2 ммоль/л ФТАТ. Момент добавления указан стрелкой.

Изотермы адсорбции 3-АТ и ТФАТ были получены на окисленной поверхности при E = 0,0 В. На Рисунке 4 приведены зависимости изменения эллипсометрического угла $\delta\Delta$ от log *C* и изотермы адсорбции для исследованных 3-АТ и ТФАТ (Рисунок 4а, б).



Рисунок 4. Зависимость изменения эллипсометрического угла Δ (а) и степени заполнения Θ окисленной поверхности меди при E = 0,0 В в нейтральном буферном растворе pH 7,4 при адсорбции 3-АТ и ТФАТ.

Как видно из зависимостей $\delta\Delta$ от log C_{uh} , представленных на Рисунке 4a, адсорбция ТФАТ происходит в области очень низких C_{uh} (log $C\approx-15\div-13$ моль/л) и описывается высокой величиной свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_{a,max}^0) = 96,6$ кДж/моль. Для 3-АТ $(-\Delta G_{a,max}^0)$ составляет всего 57,7 кДж/моль. Такие высокие величины свободных энергий адсорбции достоверно указывают на химическое взаимодействие органических анионов с окисленной поверхностью меди в нейтральном водном растворе.

Из экспериментальных данных определили толщины образующихся пленок. Толщина комплекса Cu(I)-TФАТ за 220 мин достигает ≈ 4 нм. Были рассчитаны толщины адсорбированных монослоев исследованных соединений. Для незамещенного 3-AT, $d=0,36\pm0,1$ нм при длине молекулы l=0,6 нм, что позволило предположить наклонное расположение адсорбированной молекулы. Для ТФАТ наиболее вероятна вертикальная ориентация на поверхности меди молекул l=0,59 нм, d=0,61 нм. Ингибитор ТФАТ по сравнению с 3-AT обладает высокой величиной $(-\Delta G_{a.max}^0)$.

Выводы

- 1. Электрохимические исследования показали, что для подавления обоих пиков анодного растворения меди в боратном буферном растворе pH 7,4 требуется большая концентрация ТФТА (1,5 ммоль/л), чем 3-АТ (1 ммоль/л).
- 2. Эллипсометрическим методом подтвердили образование комплекса Cu(I)-TФАТ, обнаруженного методами РФЭС. Толщина комплекса Cu(I)-TФАТ за 220 мин окисления достигает ≈4 нм.
- 3. По результатам адсорбционных измерений оба соединения хемосорбируются на предварительно окисленной поверхности меди в нейтральном буферном растворе при *E*=0,0 В. Величины свободных энергий адсорбции, рассчитанные по полной изотерме Тёмкина для 3-АТ и ТФАТ, соответственно, составляют 57,7 и 96,6 кДж/моль.

Список литературы

- 1. G. Kear, B.D. Barker and F.C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, no. 1, 109–135. doi: 10.1016/S0010-938X(02)00257-3
- 2. F. Ammeloot, C. Fiaud and E.M.M. Sutter, Characterization of the oxide layers on a Cu 13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. Electrochemical and photoelectrochemical contributions, *Electrochim. Acta*, 1999, **44**, no. 15, 2549–2558. doi: 10.1016/S0013-4686(98)00391-0
- 3. E.M.M. Sutter, B. Millet, C. Fiaud and D. Lincot, Some new photoelectrochemical insights in the corrosion-passivation processes of copper in aqueous chloride solution under open-circuit conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **386**, no. 10, 101–109. doi:10.1016/0013-4686(93)80085-E
- 4. H.O. Curkovic, E. Stupnisek-Lisac and H. Takenouti, Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no. 10, 2342–2348. doi: 10.1016/J.CORSCI.2009.06.018
- 5. L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov and Yu.I. Kuznetsov, Angle resolved XPS of monomolecular layer of 5-chlorobenzotriazole on oxidized metallic surface, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **259**, 385–392. doi: <u>10.1016/j.apsusc.2012.07.056</u>
- F.M. Al Khrafi, A.M. Abdullah, I.M. Ghayad and B.G. Ateya, Effect of sulfide pollution on the stability of the protective film of benzotriazole on copper, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, no. 22, 8986–8991. doi: <u>10.1016/j.apsusc.2007.05.017</u>
- Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7, no. 3, 271–307. doi: <u>10.17675/2305-6894-2018-7-3-1</u>

- 8. O. Blajiev and A. Hubin, Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by aminomercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, no. 17–18, 2761–2770. doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.037
- Y. Van Ingelgem, A. Hubin and J. Vereecken, Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, no. 27, 7642–7650. doi: <u>10.1016/j.electacta.2006.12.039</u>
- Ю.И. Кузнецов и Л.П. Казанский, Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов, *Успехи химии*, 2008, **77**, no. 3, 227–242. doi: <u>10.1070/RC2008v077n03ABEH003753</u>
- I. Dugdale and J.B. Cotton, An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole, *Corros. Sci.*, 1963, 3, no. 2, 69–74. doi: 10.1016/s0010-938x(63)80001-3
- 12. J.P. Cotton and I.R. Scholes, Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors for Copper, *Br. Corros. J.*, 1967, **2**, no. 1, 1–5. doi: <u>10.1179/000705967798327235</u>
- 13. G.W. Poling, Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu, *Corros. Sci.*, 1970, **10**, no. 5, 359–370. doi: <u>10.1016/S0010-938X(70)80026-9</u>
- 14. F. Mansfeld, T. Smith and E.P. Parry, Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper, *Corrosion*, 1971, **27**, no. 7, 289–294. doi: <u>10.5006/0010-9312-27.7.289</u>
- 15. R. Walker, Benzotriazole as a Corrosion Inhibitor for Immersed Copper, *Corrosion*, 1973, **29**, no. 7, 290–298. doi: <u>10.5006/0010-9312-29.7.290</u>
- 16. D. Chadwick and T. Hashemi, Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: Benzotriazole on copper and copper alloys, *Corros. Sci.*, 1978, 18, no. 1, 39–51. doi: <u>10.1016/S0010-938X(78)80074-2</u>
- 17. K. Cho, J. Kishimoto, T. Hashizume, H.W. Pickering and T. Sakurai, Adsorption and film growth of BTA on clean and oxygen adsorbed Cu(110) surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 1995, **87/88**, 380–385. doi: <u>10.1016/0169-4332(94)00506-0</u>
- M.B. Petrović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, Int. J. Electrochem. Sci., 2015, 10, no. 2, 1027–1053. doi: <u>10.1016/S1452-3981(23)05053-8</u>
- 19. M. Finšgar and I. Milosev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 9, 2737–2749. doi: <u>10.1016/j.corsci.2010.05.002</u>
- 20. M.M. Antonijevic, S.M. Milic and M.B. Petrovic, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no. 6, 1228–1237. doi: 10.1016/j.corsci.2009.03.026
- 21. Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Адсорбция 1,2,3бензотриазола на меди из боратного буфера, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, no. 9, 7–11.

- 22. E.A. Skrypnikova, S.A. Kaluzhina and L.E. Agafonova, Inhibition of copper pitting corrosion in alkaline sulphate media by benzotriazole at elevated temperatures, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 1, 59–65. doi: <u>10.17675/2305-6894-2014-3-1-059-065</u>
- 23. T. Kosec, I. Milosev and B. Pihlar, Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, no. 22, 8863–8873. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.04.083
- 24. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina, Adsorption and Protecting Properties of 1,2,3-Benzotriazole on MNZh 5 Alloy in Neutral Solutions, *Russian J. of Electrochemistry*, 2014, **50**, no. 10, 989–993. doi: <u>10.1134/S1023193514100048</u>
- 25. Ю.И. Кузнецов, Д.Б. Вершок, Н.П. Андреева, Влияние электродного потенциала меди на адсорбцию некоторых триазолов в боратном буфере, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, no. 12, c. 20–26. doi: <u>10.31044/1813-7016-2018-0-12-20-25</u>
- 26. D.Q. Zhang, L.X. Gao and G.D. Zhou, Inhibition of copper corrosion by bis-(1,1'benzotriazoly)- α, ω-diamide compounds in aerated sulfuric acid solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, no. 14, 4975–4981. doi: <u>10.1016/j.apsusc.2005.07.010</u>
- K.F. Khaled, M.A. Amin and N.A. Al-Mobarak, On the corrosion inhibition and adsorption behaviour of some benzotriazole derivatives during copper corrosion in nitric acid solutions: a combined experimental and theoretical study, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, 40, 601–613. doi: <u>10.1007/s10800-009-0035-8</u>
- Yu.I. Kuznetzov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, I.A. Arkhipushkin and L.P. Kazanskii, Inhibiting the Corrosion of MNZh 5-1 Alloy in Neutral Solutions of 5-Chloro-1,2,3-Benzotrialzol, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 11, 2230–2236. doi: <u>10.1134/S0036024417110127</u>
- 29. 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: <u>10.1134/S0036024417080027</u>
- 30. Z. Khiati, A.A. Othman, M. Sanchez-Moreno, M.C. Bernard, S. Joiret, E.M.M Sutter and V. Vivier, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 10, 3092–3099. doi: 10.1016/j.corsci.2011.05.042
- 31. K. Es-Salah, M. Keddam, K. Rahmouni, A. Srhiri and H. Takenouti, Aminotriazole as Corrosion Inhibitor of Cu-30Ni Alloy in 3% NaCl in Presence of Ammonia, *Electrochimica Acta*, 2004, **49**, no. 17–18, 2771–2778. doi: <u>10.1016/S0013-4686(04)00244-0</u>
- 32. M. Finšgar, EQCM and XPS analysis of 1,2,4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution, *Corros. Sci.*, 2013, **77**, 350–359. doi: 10.1016/j.corsci.2013.08.026

- 33. Y.I. Kuznetsov, K.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, I.A. Arkhipushkin, A.Yu. Potapov and L.P. Kazansky, Effect of substituents in 5-R-3-amino-1,2,4-triazoles on the chemisorption on copper surface in neutral media, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2021, 56, no. 1, 60–70. doi: 10.1080/1478422x.2020.1807087
- 34. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, H.S. Shikhaliev, N.P. Andreeva and A.Yu. Potapov, Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, 3, 137–148. doi: <u>10.17675/2305-6894-2014-3-2-137-148</u>
- 35. Yu.I. Kuznetsov, H.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov, A.Yu. Potapov and V.E. Solov'ev, Formation of Passivating Layers by 1,2,4-Triazole Derivatives on Copper in Aqueous Solutions, *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, 2455–2462. doi: <u>10.1134/S0036024417120147</u>
- 36. A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky and A.Yu. Potapov, Adsorption of 5-alkyl-3-amino-1,2,4-triazoles from aqueous solutions and protection of copper from atmospheric corrosion, *Corros. Sci.*, 2018, **144**, 230–236. doi: <u>10.1016/j.corsci.2018.08.056</u>
- I.A. Arkhipushkin, M.O. Agafonkina, L.P. Kazansky, Yu.I. Kuznetsov and K.S. Shikhaliev, Characterization of Adsorption of 5-carboxy-3-amino-1,2,4-triazole towards Copper Corrosion Prevention in Neutral Media, *Electrochem. Acta*, 2019, **308**, 392–399. doi: <u>10.1016/j.electacta.2019.04.014</u>
- 38. C. Hanch and A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York, 1979, 339 p.
- 39. M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963, 644 p.
- 40. 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*, 2021, **10**, 36–42. doi: <u>10.31044/1813-7016-2020-0-10-36-41</u>

Growth of anode films on copper and features of adsorption of 5triflouromethyl-3-amino-1,2,4-triazole on them

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: <u>agafonkina@inbox.ru</u>

Abstract

The adsorption and passivation effect of 3-amino-1,2,4-triazole (3-AT) and 5-CF₃-3-amino-1,2,4-triazole (TFAT) on copper in a neutral buffer solution was studied. Both compounds are chemisorbed on the oxidized copper surface at a potential E=0 V with adsorption free energies of 57,7 and 96,6 kJ/mol for 3-AT and TFAT, respectively. The ellipsometric method confirmed the formation of the Cu(I)-TFAT complex, previously discovered by XPS and OES. The thickness of the Cu(I)-TFAT complex reaches \approx 4 nm after 220 min of oxidation at E=0,35 V.

Keywords: copper, passivity, adsorption, 3-amino-1,2,4-triazole, free energy of adsorption, 5-CF₃-3-amino-1,2,4-triazole, ellipsometry.

УДК 620.197.3

Парогазовое осаждение полимерных плёнок на основе силанов для защиты от коррозии алюминиевого сплава АМг3.

Ю.Б. Макарычев, Ю.А. Кузенков, Д.О. Чугунов, О.Ю. Графов и А.Д. Алиев

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

Аннотация

Кремнийорганические грунтовки на основе силанов часто используют для повышения адгезии между поверхностью металла и лакокрасочным покрытием. Вместе с тем, возможно нанесение полимерных плёнок из органосиланов с помощью парогазового осаждения. Эта методика позволяет получать равномерные тонкие полимерные слои с высокими барьерными свойствами. В настоящей работе были исследованы адсорбция и полимеризация винилтриметоксисилана на поверхности алюминиевого сплава АМг3 в присутствии паров воды и этиленгликоля. Показано, что этиленгликоль является эффективным промотором полимеризации за счёт сшивки гидроксильных и этанольных групп при поликонденсации молекул силана и этиленгликоля на поверхности металла. С помощью рентгенофотоэлектронного микроанализа и коррозионно-электрохимических методов были изучены защитные свойства полученных полимерных плёнок и их взаимодействие с исходной поверхностью алюминиевого сплава АМг3 и оксидированной в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-2. Показано, что пропитка оксидных покрытий органосиланами методом парогазового осаждения существенно повышает их коррозионную стойкость.

Ключевые слова: алюминий, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, силаны, парогазовое осаждение, полимерные плёнки

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.; После доработки17.05.2024 г.; Принята к публикации 17.05.2024 г. doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-108-121

Введение

Для защиты алюминиевых и магниевых сплавов от атмосферной коррозии обычно применяют лакокрасочные покрытия (ЛКП), которые наносят на гладкую или оксидированную поверхность. Часто для обеспечения хорошей адгезии ЛКП применяют электрохимическое оксидирование алюминия [1, 2]. Анодные
покрытия имеют микропористую структуру и вследствие этого обладают высокой адсорбционной способностью, что повышает адгезию ЛКП к поверхности деталей. Наряду с электрохимической обработкой применяется и химическое оксидирование [3, 4]. Плёнки, получаемые при химическом оксидировании алюминия, уступают по эксплуатационным характеристикам анодным, однако они имеют технологические и экономические преимущества.

Значительное количество ЛКП не имеет в своем составе веществ, способных к химическому взаимодействию с металлами, поэтому применяют грунтовки, имеющие в своем составе химически активные вещества. Для этих целей в последние время часто используют кремнийорганические соединения на основе органосиланов [5, 6]. Высокая химическая активность органосиланов по отношению к металлам, спиртам и карбоновым кислотам связана с наличием силанольных групп –Si(OH)_n, которые участвуют в реакциях поликонденсации и образования полимерных покрытий. Образование полимерных покрытий на алюминии из водных растворов и их антикоррозионные свойства хорошо изучены [7-9]. Однако проведенные нами исследования [10] показали высокую эффективность защиты меди и стали полимерными покрытиями, которые были получены при конденсации органосиланов из парогазовой фазы. Летучие ингибиторы коррозии широко применяются для защиты металлов от воздействия агрессивной среды [11-13]. Механизм действия этих ингибиторов основан на образовании тонкого хемосорбционного слоя молекул на поверхности металлов. Преимуществами таких технологий является возможность получать равномерные покрытия на гладких и пористых подложках, обладающие хорошей адгезией и свойствами. Поэтому парогазовое высокими барьерными осаждение органосиланов даёт возможность нанесения покрытий заданной толщины и хорошей химической активностью к ЛКП, а также к стенкам пористых покрытий. Представляет научный и прикладной интерес исследовать возможность парогазового модифицирования пор химически оксидированного алюминия с целью улучшения механических свойств конверсионных покрытий и адгезионных связей ЛКП с поверхностью металла.

Методика эксперимента

Получение конверсионных покрытий

Конверсионные покрытия и полимерные плёнки на основе силана получали на образцах алюминиевого сплава АМгЗ размером 50×25 мм. Состав сплава приведён в Таблице 1.

Таблица 1. Содержание легирующих элементо	з (%масс) в сплаве АМг3 по ГОСТ 4784 – 97.
---	--

Сплав	Al	Mg	Fe	Si	Mn	Zn	Cu	Ti	Примеси
АМг3	93,8-96,0	3,2-3,8	до 0,5	0,5–0,8	0,3–0,6	до 0,2	до 0,1	до 0,1	0,1

Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали

этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ($t=65-67^{\circ}$ C), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе HNO₃, снова промывали водой и сушили. После выдержки в течение суток в эксикаторе над хлористым кальцием образцы взвешивали на аналитических весах (±0,0001г), а затем погружали в щелочной конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-2 ($t=80^{\circ}$ C) [3, 14]. После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч и взвешивали.

Толщину конверсионных покрытий в мкм оценивали по потере массы образца с покрытием после 15 мин. травления образцов в стандартном хроматнофосфатном растворе (20 г/л CrO₃ и 50 г/л H₃PO₄ при $t=80^{\circ}$ C). Далее образцы промывали дистиллированной водой, сушили и через сутки взвешивали. Толщину покрытий (*h*), мкм рассчитывали по формуле (с учетом поправки на образцы– свидетели):

$$h = \frac{m_0 - m_n}{S_{o\delta n} \cdot \rho} \cdot 10^7$$

где m_0 – масса образца с покрытием, г; $m_{\rm n}$ – масса образца после снятия покрытия, г; ρ – плотность покрытия, г/см³; $S_{\rm obp}$ – площадь покрытия на образце, см².

Толщина полученных оксидных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 составляла 0,2–0,4 мкм.

Получение полимерных плёнок на основе силанов

Обработка образцов в парах органосиланов проводилась в герметичной камере (Рисунок 1), снабженной дисковым нагревателем для испарения рабочих растворов.



Рисунок 1. Камера для нанесения покрытий: 1 – дисковый нагреватель, 2 – мерные цилиндры, 3 – термометр, 4 – держатель образцов.

В мерные цилиндры помещались азеотропные смеси. Количество жидкостей в цилиндрах измерялось до и после паровой обработки образцов. Для

создания оптимального состава паровой фазы применялись азеотропные смеси, состав и параметры которых приведены в таблице 2. В таблице 3 указано количество и свойства смесей во время нанесения полимерных плёнок в камере.

Таблица 2. Состав и параметры азеотропных смесей, используемых для нанесения полимерных плёнок из парогазовой смеси.

Состав смесей	Концентрация вещества в парах, %масс	Температура кипения, °С	Плотность d, г/см3
Этиленгликоль+40% толуол	38,6	110,8	1,08
Винилтриметоксилан (BC)+20% бутанол	44,0	108,5	0,94
H ₂ O+70% этиленгликоль	83,5	112,3	0,96

Таблица 3. Парциальные давления и другие параметры компонентов азеотропных смесей в камере при осаждении плёнок при 120°С в течение 60 минут.

Состав смесей	Количество смеси в цилиндре, мл	Общие потери вещества при испарении, мл	Потери компонентов смеси, мл	Парциальные давления компонентов в камере, атм.	Мольная доля в 1 мл раствора
Этиленгликоль+ +40% толуол	2	0,7	0,58	0,35	0,032
ВС+20% бутанол	10	5,0	2,20	0,13	0,012
H ₂ O+70% этиленгликоль	5	3,4	1,31	0,24	0,023

Потери компонентов в смеси рассчитывались по формуле

$$V_{\rm потерь} = \frac{V_{\rm сумм} \cdot C_{\rm сумm}}{100}$$

где $V_{\text{сумм}}$ – общие потери вещества при испарении, мл; $C_{\text{сумм}}$ – концентрация вещества в смеси, %масс.

Исходя из предположения, что для развития полимерной цепи на одну молекулу ВС необходимо иметь 2 молекулы этиленгликоля и три молекулы H_2O соотношение компонентов ВС/ этиленгликоль / H_2O в мерных цилиндрах должно быть, как 1/2/3 в мольных долях. Мольная доля ВС перешедшего из испарителя в газовую фазу определялась по формуле:

$$n_x = \frac{V_{\text{сумм}} \cdot d}{N_x}$$

где $V_{\text{сумм}}$ – общие потери вещества при испарении, мл; d – плотность смеси, г/см³;

$n_{\rm x}$ – молярная масса смеси, г/моль.

Парциальное давления ВС в рабочей камере объемом 3 л при t=120°C, для значения n_x=0,012 можно рассчитать по формуле:

 $P_{\rm BC} = mRT/\mu V = n_{\rm x} \cdot 0,0821 \cdot 393/3 = 0,13$ атм.

Электрохимические исследования

Анодные поляризационные кривые получали с помощью потенциостата IPC-Pro MF на образцах с покрытиями (рабочая поверхность 0,5 см²) в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем 0,01 M NaCl, в стандартной электрохимической ячейке при $t=20\pm2^{\circ}$ C. Вспомогательным электродом служил пирографит. Поляризацию электродов (1 мB/c) начинали с потенциала коррозии после 15–20 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Импедансные исследования образцов с покрытиями проводили с помощью потенциостата IPC-Pro MF с блоком импеданса FRA-2 (Россия) в диапазоне частот 60000-0,01 Гц с амплитудой гармонического сигнала 10 мВ. Рабочий электрод с покрытием (S=0,5 см²) и вспомогательный (Pt, 50 см²) располагались в ячейке коаксиально. Импедансные спектры рабочего электрода получали при его стационарном потенциале в боратном буферном растворе с pH 7,4. На основе полученных данных подбиралась оптимальная эквивалентная схема. С помощью специально разработанного программного обеспечения Dummy Circuits Solver были рассчитаны номиналы эквивалентных элементов схемы. Диаграммы Найквиста и Боде были построены с использованием программного обеспечения ZMonitor.

Методы микроанализа

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали с помощью рентгенофотоэлектронного спектрометра Omicron+ (ФРГ). Давление в камере анализатора не превышало 10⁻⁸ Торр. В качестве источника использовали излучение рентгеновского Al-анода (энергия излучения 1486,6 эВ, мощность 200 Вт). Энергия пропускания анализатора установлена равной 20 эВ. Энергию связи электронов (Есв), выбиваемых с внутренних оболочек атомов, калибровали по РФЭ пику C1s электронов, энергия связи которого принималась равной 285,0 эВ и который обусловлен осевшими слоями паров диффузионного масла. Для количественной оценки были использованы сечения фотоионизации соответствующих электронных оболочек, взятые из работы [15]. Интегральные интенсивности пиков были получены после вычитания фона по методу Ширли [16] и путем подгонки наблюдаемых пиков кривыми Гаусса со вкладом компоненты Лоренца.

Для получения информации о толщинах слоев, сформированных на поверхности, использовалась программа MultiQuant [17], выбраны сечения фотоионизации соответствующих электронных оболочек, приведенных Скофилдом [15]. Для расчёта толщин слоёв использовали значения длин свободного пробега электронов (или средние коэффициенты затухания), рассчитанные по методу, предложенному Кампсоном и Сихом [18].

Изображения сканирующего электронного микроскопа были получены на микроскопе JSM-6400 с интенсивностью электронного пучка 20 кэВ. Разрешающая способность микроскопа при максимальном увеличении составляла 0,5 мкм. Анализ элементного состава проводился с помощью анализатора WinEDS EUMEX (Германия). Толщина покрытий определялась с помощью алгоритма коррекции ZAF для K-соотношений.

Коррозионные испытания

Коррозионные испытания покрытий проводили в камере влажности при 100% относительной влажности и $t = 65^{\circ}$ C.

Результаты и их обсуждение

Основной проблемой парогазового нанесения полимерных покрытий является низкие парциальные давления паров органосиланов и высокие температуры кипения. Выровнять парциальные давления компонентов смеси можно с помощью азеотропных смесей. В качестве основных компонентов полимеробразующих смесей были выбраны винилтриметоксисилан (ВС) и этиленгликоль (ЭГ). Эти химические соединения имеют в своем составе пять функциональных групп способных участвовать в реакциях полимеризации и химического взаимодействия с поверхностью металлов и ЛКП. Для решения поставленной задачи необходимо использовать азеотропные смеси с компонентами полимеробразующих композиций позволяющие обеспечить высокие парциальные давления при относительно низких температурах (~120°С).

Химический состав полимерной пленки, полученной на необработанной поверхности алюминиевого сплава АМг3, был изучен с помощью РФЭС (таблица 4). В соответствии с этими данными, молекулы ВС и ЭГ присутствуют в полимерном покрытии в эквивалентном количестве. Соединений алюминия в составе покрытия обнаружено не было. Это указывает на то, что алюминий на границе с полимерным покрытием находится в пассивном состоянии. РФЭС исследования границы металл/покрытие на начальных стадиях формирования полимерной плёнки показали, что при нанесении покрытий толщиной 8–10 нм происходит незначительное окисление алюминия с образованием гидроксида алюминия. Таким образом, парогазовое осаждение органосиланов происходит на пассивную поверхность, а химический состав покрытий соответствуют силоксановым полимерным покрытиям.

Полимерное _		Состан	в покрытия, %	aT		Толшина.
покрытие –Si– (ОСН ₃	–Si– (OCH ₃) ₃	-Si(OH)	-O-Si-O-	HO– CH=	–CH–	нм
$BC+\Im\Gamma$	2,4	5,6	3,8	28,5	24,1	140 ± 10

Таблица 4. Химический состав и толщина полимерного покрытия после обработки образцов сплава АМг3 в парах ВС и ЭГ при 120°С в течение 60 минут.

При химическом оксидировании алюминиевого сплава АМг3 на его поверхности формируется плотная структура с точечными дефектами в виде пор, размером 5–10 мкм (Рисунок 2). В таблице 5 приведён химический состав оксидного покрытия на алюминии до и после нанесения полимерной плёнки из органосиланов. Для получения корректных результатов после осаждения полимерного покрытия образцы выдерживались в печи при $t=150^{\circ}$ С в течение 30 мин. для удаления влаги и летучих компонентов смеси. Из результатов, приведенных в таблице 5, видно, что происходит адсорбция органосиланов на поверхности и в объёме оксидного покрытия.



Рисунок 2. Микрофотография поверхности оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2 на сплаве АМг3.

Габлица 4. Содержание элементов в оксидном покры	ытии и после его обработки в парогазовой
смеси органосилана по данным РФЭС. Кислород (ост	альное) не указан.

Поматича	Содержание элементов в покрытии, % ат					
покрытие	Al	Mg	Si	С		
Оксидное покрытие ИФХАНАЛ-2	49,7	1,5	1,2	21,4		
ИФХАНАЛ-2 + полимерная плёнка	28,7	1,5	7,2	32,4		

Сопоставляя K_a-отношение Al, которое представляет собой отношение между интенсивностью сигнала для Al на образце с покрытием и интенсивностью – для образца без покрытия, для разного времени нанесения полимерного покрытия была определена скорость заполнения оксидной плёнки продуктами полимеризации. По мере роста полимерной плёнки интенсивность излучения от подложки падает и при полном насыщении наблюдается плато на зависимости K_a-отношения от времени (Рисунок 3). Используя полученные данные можно определить время необходимое для формирования полимерной плёнки для полного заполнения пор оксидного покрытия. Оно составляет ~60 мин.

РФЭС исследования на образцах алюминиевого сплава АМг3 без оксидного покрытия показали, что на поверхности алюминия при парогазовом осаждении

органосилана в течение 60 мин. формируется полимерная пленка толщиной $140 \div 160$ нм. По данным поляризационных измерений она слабо защищает подложку в хлоридном растворе (Рисунок 4). При небольшой поляризации сплава от потенциала коррозии ($E_{\text{корр}}$) наблюдается резкое увеличение анодного тока растворения без пассивации электрода. На образце с оксидным покрытием появляется область пассивного состояния, но потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$) не увеличивается в сравнении с электрода приводит к существенному увеличению $E_{\text{пт}}$, но больший эффект от силана достигается при предварительном химическом оксидировании подложки. В этом случае $E_{\text{пт}}$ увеличивается на 0,15 В относительно образца без оксидной плёнке.



Рисунок 3. Изменение величины Ка от времени выдержки образцов с оксидным покрытием в камере с парогазовой смесью органосилана.



Рисунок 4. Анодные поляризационные кривые на сплаве АМг3 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (pH 7,4): 1 – для исходной поверхности, 2 – оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2, 3 – полимерного покрытия из органосилана, 4 – ИФХАНАЛ-2 + полимерное покрытие.

На рисунке 5 показаны диаграммы Найквиста для исследованных покрытий. Годограф исходной поверхности без покрытия имеет вид симметричной полуокружности с небольшим прямолинейным лучом в низкочастотной области, связанный с шероховатостью поверхности. Для оксидной плёнки годограф на Найквиста имеет вид симметричной полуокружности диаграмме В высокочастотной области и прямолинейного участка при низких частотах менее 100 Гп. Такой вид годографа характерен для пористых покрытий с диффузионными ограничениями и соответствует импедансу Варбурга. На образцах без оксидной плёнки и с полимерной плёнкой годограф на диаграмме Найквиста приобретает вид полуокружности с более высокими значениями мнимой и действительной составляющими импеданса, что указывает на увеличение сопротивления переноса заряда. При последовательном нанесении полимерной плёнки пористость оксидной покрытия уменьшается, И а симметричная полуокружность трансформируется В вертикальную дугу, характерную для полимерных покрытий с высокими защитными свойствами.



Рисунок 5. Диаграмма Найквиста на сплаве АМг3 в боратном буферном растворе (рН 7,4): 1 – для исходной поверхности, 2 – оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2, 3 – полимерного покрытия из органосилана, 4 – ИФХАНАЛ-2 + полимерное покрытие.

Для расчета параметров графиков Найквиста использовались две

эквивалентные схемы, представленные на рисунке 6. В таблице 5 приведены данные расчета элементов эквивалентных схем для исследуемых покрытий. Они позволяют сделать вывод о высоких защитных свойствах полимерных покрытий на исходной и оксидированной поверхности сплава АМг3. На исходной поверхности сплава формируется сплошная силоксановая плёнка, омическое сопротивление переноса заряда которой составляет $\sim 1,1 \times 10^5$ Ом·см², что соизмеримо с сопротивлением лакокрасочных покрытий. Оксидирование значительно, более, чем в 2 раза увеличивает значение сопротивления, а значит и защитные свойства полимерной плёнки. Это происходит за счёт того, что продукты полимеризации паров силана и этиленгликоля, вероятно, не только осаждаются на поверхности оксидного покрытия, но и заполняют его микропоры.



Рисунок 6. Эквивалентная схема импеданса для образцов : (а) – для оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2, (б) – для полимерной плёнки на исходной поверхности и на оксидном покрытии, где *Rs*-сопротивление электролита; *СРЕ*_{соат} – элемент постоянной фазы; R_{coat} – омическое сопротивление покрытия; C_{dl} – ёмкость двойного электрического слоя на границе металл/покрытие; R_{corr} – сопротивление электрохимической реакции; W_1 – импеданс Варбурга.

Worldu et i to publici publici chi in anti-publici chi bere publicit chi biti chi b
--

	Данные для эквивалентной схемы								
Покрытие	R _{coat.} кОм·см ²	R _{corr} , кОм·см ²	С _{dl} µF∙см ²	$CPE_{\rm coat}, \mu Fm^2$	<i>W</i> ₁ , кОм·см ²				
Оксидное покрытие ИФХАНАЛ-2.	8,6	4,5	9,8	0,21	47,3				
ИФХАНАЛ-2+ВС	265,7	68,1	0,11	0,0046	_				
Полимерная плёнка ВС	110,6	44,8	0,34	0,057	_				

Коррозионные испытания в камере тепла и влаги подтверждают данные исследований. рисунке 7 показаны изображения поляризационных Ha поверхности образцов со сканирующего электронного микроскопа после 6 суток выдержки образцов с покрытиями в этой камере при температуре 65°С. Существенные повреждения поверхности после таких испытаний наблюдаются на образцах без оксидного покрытия с полимерной плёнкой. Видно, что коррозионные повреждения носят локальный характер в местах разрыва полимерных плёнок, которые образуются из-за внутренних напряжений и инородных включений. На образцах с оксидным покрытием и полимерным покрытием таких коррозионных дефектов не наблюдается. Таким образом, пропитанные с помощью парогазового осаждения ВС оксидированные покрытия на алюминиевом сплаве АМг3 обладают хорошими барьерными свойствами против проникновения коррозивных компонентов к поверхности металла.



a

б

Рисунок 7. Микрофотографии поверхности полимерной плёнки ВС на исходной поверхности сплава АМг3 (а) и поверх оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2 (б) после коррозионных испытаний в камере влажности.

Выводы

- 1. Разработаны составы азеотропных смесей, позволяющие уравнять парциальные давления основных компонентов парогазовой смеси и получать качественные полимерные слои на основе винилтриметоксилана.
- 2. Показано, что винилтриметоксилан эффективно адсорбируется из парогазовой фазы на поверхности оксидированного сплава АМг3, заполняя поры, примерно, в течение 1 часа обработки.
- 3. Электрохимические и коррозионные испытания показали, что оксидированные покрытия на сплаве АМг3 с полимерными плёнками из винилтриметоксилана обладают высокими барьерными свойствами против диффузии коррозионноактивных веществ к поверхности металла.

Список литературы

1. G. Yoganandan and J.N. Balaraju, Synergistic effect of V and Mn oxyanions for the corrosion protection of anodized aerospace aluminum alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, 252, 15, 35–47 doi: <u>10.1016/j.surfcoat.2014.04.062</u>

- O. Zubillaga, F.J. Cano, I. Azkarate, I.S. Molchan, G.E. Thompson and P. Skeldon, Anodic films containing polyaniline and nanoparticles for corrosion protection of AA2024T3 aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2009,203(10–11), 1494–1501 doi: <u>10.1016/j.surfcoat.2008.11.023</u>
- 3. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, Н.П. Нырков и И.А. Архипушкин, Ультратонкие конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве АМг3. Ч. П. Модификация покрытия для его применения в качестве праймера под порошковую краску, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, 7, 36–41 doi: <u>10.31044/1813-7016-2021-0-7-36-41</u>
- R.del Olmo, M. Mohedano, E. Matykina and R. Arrabal, Permanganate loaded Ca-Al-LDH coating for active corrosion protection of 2024-T3 alloy, *Corros. Sci.*, 2022, 198, 110144 doi: <u>10.1016/j.corsci.2022.110144</u>
- Z. She, Q. Li, S. Wang, F. Luo, F. Chen and L. Li, Inhibiting and healing effects of potassium permanganate for silane films, *Thin Solid Films*, 2013, 539, 139–144 doi: <u>10.1016/j.tsf.2013.05.099</u>
- M. Zhang, J. Lu, P. Li, X. Li, G. Yuan and Y. Zuo, Construction of high-efficiency fixing structure of waterborne paint on silicate-modified poplar surfaces by bridging with silane coupling agents, *Prog. Org. Coat.*, 2022, 167, 106846 doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.106846
- 7. Wim J. Van Ooij, V. Subramanian and C. Zhang, Method of preventing corrosion of metals using silanes, US Patent #6261638, 1998-01-08.
- 8. I. De Graeve, E. Tourwé, M. Biesemans, R. Willem and H. Terryn, Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium, *Prog. Org. Coat.*, 2008, 63(1), 38–42 doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.04.002
- 9. А.М. Семилетов, Защита алюминиевых сплавов АМг6 и Д16 от атмосферной коррозии водными растворами ингибиторов. *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, 1(3), 102–113.
- Yu.B. Makarychev, A.Yu. Luchkin, O.Yu. Grafov and N.N. Andreev, Vapor-phase deposition of polymer siloxane coatings on the surface of copper and low-carbon steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, 11(3), 980–1000 doi: <u>10.17675/2305-6894-2022-11-3-6</u>
- 11. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.A. Archipushkin, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 2019, 8(3), 586–599 doi: <u>10.17675/2305-6894-2019-8-3-9</u>
- 12. Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев, Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.1. Летучие ингибиторы коррозии. Коррозия: защита материалов и методы исследований, 2023, 1(2), 1–15.
- 13. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, Ингибиторы атмосферной коррозии. *М.:Наука*, 1985, 277 с.

- 14. Ю.А. Кузенков, А.С. Коновалов, О.Ю. Графов и А.Ю. Лучкин, Модификация ультратонких конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 и их взаимодействие с лакокрасочным покрытием, *Коррозия: защита материалов* и методы исследований, 2023, 1(2), 37–48.
- 15. J.H. Scofield, Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, 8, 129–137.
- 16. D.A. Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev.*, 1972, 5, 4709–4713.
- 17. M. Mohai, XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software, *Surf. Interface Anal.*, 2004, 36(8), 828–832. doi: <u>10.1002/sia.1775</u>
- 18. M. Mohai, I. Bertoti, Calculation of overlayer thickness on curved surfaces based on XPS intensities, *Surf. Interface Anal.*, 2004, 36(8), 805–808. doi: <u>10.1002/sia.1769</u>

Vapor-phase deposition of polymer films based on silanes for corrosion protection of AMg3 aluminum alloy.

Yu.B. Makarychev, Yu.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, O.Yu. Grafov and A.D. Aliev

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation E-mail: <u>osvpkz@outlook.com</u>

Abstract

Silicone primers based on silanes are often used to increase adhesion between the metal surface and the paint coating. At the same time, it is possible to apply polymer films from organosilanes using vapor-phase deposition. This method makes it possible to obtain uniform thin polymer layers with high barrier properties. In this work, the adsorption and polymerization of vinyltrimethoxysilane on the surface of the AMg3 aluminum alloy in the presence of water vapor and ethylene glycol was studied. It has been shown that ethylene glycol is an effective promoter of polymerization due to crosslinking of hydroxyl and ethanol groups during the polycondensation of silane and ethylene glycol molecules on the metal surface. Using X-ray photoelectron microanalysis and corrosion-electrochemical methods, the protective properties of the resulting polymer films and their interaction with the initial surface of the AMg3 aluminum alloy and oxidized in the converting composition IFKhANAL-2 were studied. It has been shown that impregnation of oxide coatings with organosilanes using the vapor-phase deposition method significantly increases their corrosion resistance.

Keywords: aluminum, conversion coatings, pitting corrosion, corrosion inhibitors, silanes, vapor-phase deposition, polymer films.

УДК 620.197.3

О защите меди дикарбоновыми кислотами

И.А. Кузнецов* и Д.Б. Вершок

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *E-mail: <u>anarenen@gmail.com</u>

Аннотация

В качестве ингибиторов коррозии (ИК) меди в нейтральных хлоридсодержащих растворах исследованы дикарбоновые кислоты и их соли. Одна из них, сукцинат натрия, в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем 10 ммоль NaCl, уменьшает величину тока пассивации i_п и увеличивает потенциал локальной депассивации E_{пл}. Натриевые соли смеси алкенилянтарных кислот (НСАЯК) с числом углеродных атомов в алкениле n_c=12-15 (КАП-25) являются более гидрофобными и за счет этого показывают лучшие защитные свойства. В том же растворе они при меньших концентрациях Син уменьшают іп и существенно повышают Елл. Другой гидрофобный ИК, тридеканоат натрия с n_c=12, показал лучшую эффективность при стабилизации пассивного состояния меди по сравнению с сукцинатом натрия. Показано, что пассивационные свойства известного ИК олеата натрия, также имеющего двойную связь, и НСАЯК близки. Для сравнения эффективности этих ИК проведены ускоренные коррозионные испытания в условиях влажной атмосферы с ежесуточной конденсацией влаги на образцах меди, запассивированной в водных растворах НСАЯК, олеата или тридеканоата натрия. Показано, что в отсутствии хлоридов лучшие защитные свойства показал раствор НСАЯК, но, если после пассивации медных образцов их на 10 секунд погружали в воду, содержащую 1 г/л NaCl, защитные свойства НСАЯК становились слабее, чем у тридеканоата натрия. Для усиления защиты меди анионами НСАЯК в присутствии хлоридов использовали добавки 2-меркаптобензотиазола (2-МБТ), способного образовывать труднорастворимые комплексы с Cu(I). Исследования проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и с помощью коррозионных испытаний. Показано, что в растворе 3,5% NaCl, содержащем только НСАЯК, полученные годографы описывались эквивалентной электрической схемой Рэндлса-Эршлера, а присутствии 2-МБТ добавлялась $R_{\rm c}-C_{\rm c}$ цепочка, В характеризующая свойства слоя сформированного комплекса. Сравнение рассчитанных значений R_c позволило выявить наилучшие композиции ИК. Показано, что малые добавки 2-МБТ значительно усиливают защитное действие НСАЯК, причем наблюдается синергетический эффект: композиция этих ИК может быть эффективнее самого 2-МБТ, который в нейтральных средах малорастворим. Вывод о взаимном усилении защиты меди этими ИК был подтвержден коррозионными испытаниями.

Ключевые слова: защита меди, двухосновные кислоты, карбоновые кислоты, СЭИ, ингибиторы коррозии меди, 2-МБТ.

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.; После доработки 07.05.2024 г.; Принята к публикации 08.05.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-122-136

Введение

Медь и её сплавы являются важными конструкционными материалами и применяются во многих областях промышленности. Из них изготавливают трубы для транспортировки жидкостей и газов, теплообменники, провода и другие составляющие электрооборудования, радиотехнической аппаратуры и микроэлектроники. Благодаря высокой тепло- и электропроводности медь в настоящее время находит применение в системах возобновляемой энергии. Применяются медь и ее некоторые сплавы в искусстве, например, в ювелирном деле, и в качестве материала для памятников. Несмотря на то, что во многих средах медь обладает неплохой стойкостью, во влажной атмосфере она подвергается коррозии, что ухудшает внешний вид и свойства изготовленных из неё изделий.

В связи с этим актуальной остаётся задача надёжно защитить медь и её сплавы от коррозии. Для этого широко используются органические ингибиторы коррозии (ИК) на основе азолов, такие как бензотриазол (БТА) и 2-меркаптобензотиазол (МБТ) [1-7]. В ряде работ показано, что эффективными ИК для меди могут быть соли карбоновых кислот и их композиции с силанами [7-11]. По сравнению с азолами эти вещества отличаются меньшей стоимостью и большей экологической безопасностью. Особенно эффективны олеат и олеилсаркозинат натрия (ОЛН и ОСН, соответственно) [11]. В то же время дикарбоновые кислоты и их соли изучены сравнительно мало, хотя интерес к ним как ИК разных металлов в нейтральных [12-21]. периодически возникает Возможно, обусловлено средах ЭТО предположением, что благодаря наличию в молекулах дикарбоксилатов двух реакционно активных карбоксильных групп их адсорбция будет выше, чем в случае монокарбоксилатов, а, следовательно, они будут проявлять более высокие защитные свойства.

Как уже отмечалось ранее [19], несмотря на то, что первые исследования солей дикарбоновых кислот в качестве ИК в нейтральных средах проводились уже более полувека назад, большого интереса они не вызвали. Одной из причин этого являлось, вероятно, то, что в этих работах изучали ИК общей формулы NaOOC(CH₂)_nCOONa, которые часто не демонстрировали преимуществ перед солями монокарбоновых кислот типа $H_3C(CH_2)_nCOONa$. Дикарбоксилаты преимущественно исследовались для защиты низкоуглеродистой стали и намного реже для защиты других металлов. Здесь засуживают внимания результаты работы А.Д. Мерсера [13], в которой были найдены не только негативные, но и позитивные отличия солей таких

дикарбоксилатов от алкилмонокарбоксилатов. Позднее Г.Т. Хэфтер и др. [14] эффективность ингибирования коррозии медного вращающегося сравнили дискового электрода в водном растворе, содержащем 500 мг/л NaCl и 100 мг/л α,ω-дикарбоксилатов алкилмонокарбоксилатов NaHCO₃, добавками И (при $C_{\rm uh} \leq 5$ мМ). В качестве критерия защитных свойств карбоксилатов они использовали величины поляризационного сопротивления металла, вычисленные по уравнению Штерна-Гири. Оказалось, что при *n* < 3 α,ω-дикарбоксилаты являются более слабыми ИК для меди, чем аналогичные алкилкарбоксилаты. Оксалат же не является ИК, а ускоряет коррозию меди даже сильнее, чем железа. Авторы связали это с образованием растворимого прочного комплекса с Cu(II), которое, повидимому, продолжает влиять на действие не только малоната (n = 1), но и сукцината (n=2), хотя они уже проявляют ингибиторные свойства. Глутарат натрия (n=3) даже немного лучший ИК для меди, чем гексаноат натрия, но лишь тридекандионоат (n = 11) и другие исследованные соли высших α, ω -дикарбоновых кислот (n = 12 и 14)приобретают свойства высокоэффективных ИК (Z=98%). Заметим, что эта величина немного больше, чем для высших алкилкарбоксилатов с n = 11, 13 и 17, для которых она составляет соответственно 96, 96 и 97%.

Был сделан вывод, что сложная зависимость величины Z от длины алкила в алифатических карбоксилатах связана не только с адсорбцией ИК, но и образованием ими мицелл, а также комплексов с защищаемым металлом. Ю. Раммельт и др. [16], исследовавшие разными электрохимическими методами, включая СЭИ, защиту низкоуглеродистой стали от коррозии в нейтральном растворе солями моно- и α,ω-дикарбоновых кислот, пришли к выводу, что азелат и себациноат слабее адсорбируются, чем пеларгонат и капринат. Для объяснения этого они привлекли предположение К. Арамаки и Т. Шимура [15] о том, что адсорбированные двумя карбоксильными группами α,ω-дикарбоксилаты имеют "петлеобразную" форму и это препятствует их плотной упаковке на металле. В отличие от них моноалкилкарбоксилаты, по крайне мере, такие как пеларгонат и капринат лучше упорядочиваются в адсорбционном слое благодаря одной "якорной" группе и легко ориентированном гидрофобном алкиле. Они нашли, что смесь себацината с капринатом обеспечивают лучшую защиту стали, вероятно, благодаря формированию более плотной адсорбционной пленки.

В связи с этим интерес представляют соли дикарбоксилатов, в которых длинная углеводородная цепь расположена не между карбоксилами, а присоединена к одной связывающих ИХ. Примером таких соединений ИЗ СН₂-групп, являются алкенилянтарные кислоты. Недавно показано [21], что для защиты алюминиевых сплавов в водных растворах и во влажной атмосфере можно использовать натриевые соли алкенилянтарных кислот с 12-15 атомами углерода в алкенильном радикале, промышленной противокоррозионной присадке содержащихся В КАП-25 (содержание механических примесей не более 0,015%). Кроме того, смесь их с олеатом натрия, показала лучшие защитные свойства, чем её компоненты в отдельности.

Целью настоящей работы является выявить возможность использования указанных выше солей дикарбоновых кислот в качестве ИК меди в нейтральных средах и сравнить их эффективности с другими карбоксилатными ИК, изученными ранее.

Методика эксперимента

Все исследования проводили на образцах и электродах из меди марки М1 (99,9% Cu). Для приготовления раствора сукцината натрия янтарную кислоту нейтрализовали эквивалентным количеством NaOH. Аналогично готовили ИК из КАП-25 (ТУ 2499-080-05015207-2003), учитывая кислотное число, указанное в паспорте продукта. Фоновым раствором служил боратный буферный раствор (pH 7,4), содержащий 10 ммоль/л NaCl.

В качестве электрода для электрохимических исследований использовался цилиндрический образец меди, вмонтированный в тефлонный держатель. Рабочей поверхностью электрода являлось основание цилиндра с площадью 0,75 см². Электрод зачищали последовательно абразивной бумагой с зернистостью Р600 и Р1000, обезжиривая его после этого ацетоном.

Анодные поляризационные кривые стеклянной меди снимали в трехэлектродной ячейке с электродным пространством, разделенным стеклянным фильтром, с помощью потенциостата IPC-Pro MF. Электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – графитовый. Все потенциалы пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Рабочий электрод помещали в ячейку с 0,025 л фонового раствора и 15 мин выдерживали при E = -0.60 В для того, чтобы восстановить первичный, образованный на воздухе оксид меди. После этого выключали ячейку, добавляли ИК и через 15 мин, за которые устанавливался квазистационарный потенциал, снова включали потенциостат и электрод анодно поляризовали со скоростью развертки потенциала 0,2 мВ/с.

Для импедансометрических исследований использовали цилиндрический образец диаметром (\emptyset =0,6 см) из меди M1 (Cu+Ag – 99,9%, ГОСТ 859-2014), который с помощью эпоксидной смолы монтировали в обойму из полипропилена так, чтобы его рабочей поверхностью являлось лишь основание цилиндра (S_{Cu} =0,28 см²). Электрод зачищали на наждачных бумагах с конечным использованием бумаги P1000; затем его обезжиривали ацетоном. Все эксперименты выполнялись с использованием компьютеризированного электрохимического комплекса "Solartron Schlumberger" (United Kingdom), представляющего собой потенциостат 1286 и анализатор частотного отклика FRA 1250.

Для снятия спектра использовали стеклянную ячейку объемом (V=0,05 л) с разделённым катодным и анодным пространством. Спектры электрохимического

импеданса получали в диапазоне частот f от 10 кГц до 0,1 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ. Рабочий и вспомогательный электрод, которым служила платиновая сетка, площадью $S_{Pt} = 20 \text{ см}^2$, располагали в электрохимической ячейке коаксиально. Потенциалы медного электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Исследования проводили в 3,5% растворе NaCl, аэрация естественная.

Подготовленный образец погружали в раствор без или с ИК, выдерживали 1 ч и снимали спектр при потенциале коррозии. Для определения значений элементов эквивалентных электрических схем (ЭЭС) полученные результаты обрабатывали с помощью программы ZView.

Коррозионные испытания проводили в ячейках объёмом 0,5 л, на дно которых наливали 50 мл воды с температурой 60°С. Предварительно пластины из меди (размером 30×70 мм) шлифовали на наждачной бумаге зернистостью P1000 до зеркального блеска и обезжиривали ацетоном. Затем их 5 мин выдерживали в водном растворе ИК при $t = 60^{\circ}$ С. После этого ячейку закрывали крышкой, на которой подвешивали образцы так, чтобы они не касались друг друга и стенок результате естественного ячейки ячейки. В охлаждения пары воды конденсировались на образцах. Остывшую воду ежесуточно меняли на горячую, при этом осматривали образцы, фиксируя время до появления первых признаков коррозии меди.

Для ужесточения условий испытаний в нескольких опытах медные образцы после пассивационной обработки в растворе ИК погружали сначала на 10 с в водный раствор 0,1 или 1 г/л NaCl. Обработанные образцы, после предварительного удаления с их поверхности капель раствора хлорида, помещали в ячейку, в которой проводили описанные выше испытания.

Результаты и их обсуждение

Анионы янтарной кислоты, т.е. сукцината натрия, являются очень гидрофильными частицами, о чем свидетельствует отрицательная величина $\log D = -5.47$ (Таблица 1)¹.

Несмотря на это, они проявляют поверхностную активность уже при очень низкой концентрации сукцината натрия $C_{\rm cH} \ge 0,01$ ммоль/л (Рисунок 1). Сначала они агрессивны по отношению к меди, что выражается в небольшом увеличении плотности тока пассивации $i_{\rm n}$ и уменьшают величину потенциала локальной

¹Величина log *D* характеризует гидрофобные/гидрофильные свойства анионов или катионов, т.е. учитывает влияние заряда, появляющегося вследствие диссоциации или протонирования соответствующих органических молекул. Она вычисляется из уравнения log $D = \log P - \log [1+10^{(pH-pKa)}]$, где P – коэффициент распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей вода–октанол [22], log D является положительной в случае гидрофобности аниона и отрицательна, если он гидрофилен.

депассивации электрода, E_{ng} . Однако при увеличении C_{ch} до 0,05 ммоль/л сукцинат становится ингибитором анодного растворения меди: уменьшается величина i_n и увеличивается E_{ng} (на 0,25 В по сравнению с фоновым раствором).

Кислота	Log P	Log D	pK _a
Янтарная	-0,59±0,23	-5,14	$5,52\pm0,17$ $4,24\pm0,17$
Тридекановая	$5,56{\pm}0,18$	2,97	$4,78{\pm}0,1$
Стеариновая	$8,22{\pm}0,19$	5,62	$4,78{\pm}0,1$
Олеиновая	$7,7{\pm}0,2$	5,1	$4,78{\pm}0,1$
КАП (приблизит.)	~5,08	~0,53	~4,78

Таблица 1. Константы гидрофобности и диссоциации одно- и двухосновных карбоновых кислот рассчитанных через программу ACD/Labs 6.00².

К сожалению, повышение С_{сн} до 0,10 ммоль/л практически не изменяет (Рисунок 1). Дальнейшее eë увеличение наблюдается величину $E_{\pi\pi}$ при $C_{\rm ch} = 4$ ммоль/л, которое сопровождается значительным ростом *i*π, что свидетельствует об образовании растворимых комплексов Cu(I) с анионами сукцината.

В отличие от сукцината, соли алкенилянтарных кислот, которые входят в состав КАП-25 (НСАЯК), из-за наличия в структуре углеродной цепочки гидрофобны (log *D* около 0,5). В связи с этим уже при их концентрациях 0,17 ммоль они начинают заметно защищать медную поверхность (Рисунок 2), замедляя при этой $C_{\rm ин}$ активное растворение металла, а также увеличивая $E_{\rm лд}$.

Однако при сравнении с поляризационными кривыми, полученными для тридеканоата натрия – соли алкилкарбоновой кислоты с длиной алкила $n_c = 12$ (для КАП-25 алкиленовая цепь имеет $n_c = 12-15$) видно, что соль одноосновной кислоты здесь показывают лучший результат: для сдвига $E_{n,n}$ до 1,0 В добавкой НСАЯК нужна $C_{\mu H} = 3,5$ ммоль/л, а тридеканоатом – 0,70 ммоль [23]. По-видимому, это связано с тем, что одноосновная кислота обладают большей гидрофобностью log D = 2,97, чем кислоты КАП-25, имеющие еще одну карбоксильную группу, диссоциирующую в растворе log D = -0,25..1,61 (Таблица 1).

При увеличении $C_{\rm ин}$ заметно улучшение защитных свойств: $E_{\rm лд}$ монотонно возрастает и достигает значения потенциала выделения кислорода при 7 ммоль/л.

²Приведены результаты расчёта гидрофобности и констант диссоциации изучаемых кислот, pK_a с помощью программы ACD/Labs 6.00. Поскольку КАП-25 представляет собой смесь, в таблице представлены усредненные константы алкенилянтарных кислот с длинами углеродных хвостов 12 и 15 и двойной связью в 7 положении. В связи с этим для КАП-25 представлены две величины log *P* и величины р K_a для соответствующих им log *D*. Значения log *D* были взяты для рН 7,4.



Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем 10 ммоль/л NaCl без (1) и с добавкой сукцината натрия (ммоль/л): 2 – 0,01, 3 – 0,05, 4 – 0,10, 5 – 4,0.



Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе при pH 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl без (1) и с добавкой натриевых солей КАП-25 (в ммоль): 2- 0,17; 3 – 0,48; 4 – 1,7; 5 – 3,5; 6 – 7,0.

Наличие в этих дикарбоновых кислотах двойной связи также снижает их гидрофобность, на что косвенно указывает сравнение стеариновой и олеиновой кислот (Таблица 1). Согласно полученным в [23] результатам поляризационных измерений на меди в таком же боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л NaCl,

сдвиг $E_{n,n}$ до 0,96 В для олеата натрия происходит при C_{uh} =3,1 ммоль/л. Следовательно, несмотря на существенно более высокую гидрофобность аниона олеиновой кислоты, чем алкенилянтарных кислот, содержащихся в КАП-25, эффективность этих ИК близки. Можно предположить, что наличие двух реакционно активных СОО⁻-групп и их удачное расположение в анионах алкенилянтарных кислот, по крайней мере, отчасти компенсирует их меньшую гидрофобность.

Недавно в [21] отмечена близость эффективностей НСАЯК и одного из лучших ингибиторов локальной депассивации алюминиевого сплава АД-31 – олеата натрия. В связи с этим были проведены испытания защитной способности натриевых солей НСАЯК в условиях влажной атмосферы, не содержащей агрессивные соли хлоридов. Результаты таких испытаний, в которых агрессивность среды создавалась лишь ежесуточной конденсацией влаги на образцах, предварительно обработанных погружением их на 5 мин в горячие (60°С) растворы ИК при $C_{ин}$ = 8 или 16 ммоль/л, представлены в Таблице 2. Для сравнения в ней также представлены результаты аналогичных испытаний таких известных ИК карбоксилатного типа, как тридеканат [23] и олеат натрия [11].

Nuruhuran yannaayy (NK)	Син,	Время до появления первого коррозионного поражения, сутки					
ингиоитор коррозии (ик)	мМ	Без NaCl	После обработки в 0,1 г/л NaCl	После обработки в 1,0 г/л NaCl			
Тридеканоат натрия (n _c = 12)	8 16	19±0,5 [23] 24±0,5 [23]		$_{14\pm 0,5}^{-}$			
Натриевые соли кислот КАП-25 (n _c = 12–15)	8 16	$40\pm0,5\ 72\pm0,5$	$12\pm0,5$ $18\pm0,5$	$5{\pm}0{,}5{6{\pm}0{,}5}$			
Олеат натрия (n _c = 17)	2 16	18±0,5 [10] >41	$15\pm 0,5$ $22\pm 0,5$	$11\pm0,5\ 16\pm0,5$			

Таблица 2. Результаты испытаний образцов меди, предварительно запассивированных в водных растворах ИК, во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на образцах.

Нетрудно заметить, что в испытаниях пассивной меди во влажной атмосфере предварительная пассивация в растворе НСАЯК эффективней, чем аналогичная обработка в растворе тридеканата натрия. Это не согласуется с выводами, сделанными из результатов электрохимических измерений на меди в растворах этих ИК. Возможно, что обсуждавшиеся анодные поляризационные кривые меди были получены в хлоридсодержащем буферном растворе, а в коррозионных испытаниях хлориды на поверхности пассивной пленки, сформированной ИК, отсутствовали. В связи с этим нами проведены дополнительные ускоренные испытания, которые проводили с окунанием образцов в 0,1% раствор NaCl после их пассивации растворами ИК. Как и следовало ожидать, такие образцы подвергаются коррозии быстрее, что и было показано недавно в [24]. Если при испытаниях во влажной атмосфере преимущество исследуемых солей дикарбоновых кислот перед тридеканатом натрия не вызывает сомнения, то в более жестких испытаниях НСАЯК показывает значительно более слабый защитный эффект, чем соль одноосновной кислоты с близкой длиной цепи. Можно предположить, что НСАЯК весьма чувствителен к агрессивному действию хлоридов, поэтому следует найти возможность усиления его защитных свойств в таких средах.

С этой целью нами проведены исследования ингибиторного действия НСАЯК и смесевого ИК на его основе методом СЭИ в концентрированном растворе хлорида. Импедансометрические исследования НСАЯК в 3,5% NaCl (Рисунок 3a) показали, что при всех исследованных $C_{\rm HK}$, он адекватно описывается ЭЭС Рэндлса-Эршлера (Рисунок 4a) для которой *СРЕ* – элемент постоянной фазы, характеризующий емкость двойного электрического слоя, R_t – сопротивление переноса заряда, W – диффузионный импеданс Варбурга. *СРЕ* связан с истинной емкостью ДЭС уравнением: $C_{\rm dl} = (CPE \cdot R_t)^{(1/n)}/R_t$, где n – степенной коэффициент. При этом типичный годограф (см. выноску на Рисунок 3a) представляет собой часть полуокружности, быстро переходящей в наклонную линию (импеданс диффузии) уже в области высоких частот. Увеличение $C_{\rm HCARK}$ практически не сказывается на виде кривых.

Для улучшения ингибиторных свойств натриевых солей алкенилянтарных присутствие хлоридов использовали натриевую кислот В соль 2-меркаптобензотиазола (МБТ), который известен своей способностью образовывать защитный комплекс с одновалентной медью [25]. Сначала рассмотрим поведение меди в 3,5% NaCl в присутствии этого ИК (Рисунок 3б). При C_{MБT} = 1,0 мМ импеданс также описывается ЭЭС Рэндлса-Эршлера, но по мере роста СМБТ вид годографа 1,5 мМ наблюдается c МБТ, ярко выраженный меняется И. начиная высокочастотный полукруг. Это указывает на формирование покрытия (комплекса) и описывается соответствующей ЭЭС (Рисунок 4б): к импедансу Рэндлса-Эршлера добавляется цепочка $R_c - C_c$, характеризующая свойства этого слоя.

Аналогичным образом ведут себя смеси НСАЯК и МБТ (Рисунок 5). При малых $C_{\rm MБT}$ наблюдается импеданс Рэндлса-Эршлера, а по мере увеличения концентрации МБТ и формировании покрытия, на диаграмме вырисовывается полукруг. Расчет значения сопротивления покрытия R_c , которое в этой системе может характеризовать степень защиты металла от коррозии, показывает, что в общем случае происходит взаимное усиление ингибирующих свойств компонентов смеси. Как добавки МБТ при фиксированной $C_{\rm ACH}$, так и НСАЯК при фиксированной $C_{\rm MБT}$ способствуют росту R_c (Таблица 3). Это прослеживается при $C_{\rm MБT}$ =1,5 мМ (Рисунок 6а), но особенно четко выражено при $C_{\rm MБT}$ =2,0 мМ (Рисунок 66).



Рисунок 3. Импеданс М1 в 3,5% NaCl с добавками (в мМ) НСАЯК (а) или МБТ (б). 1 – без добавок, 2 – 3 НСАЯК, 3 – 5 НСАЯК, 4 – 8 НСАЯК, 5 – 1 МБТ, 6 – 1,5 МБТ, 7 – 2 МБТ, 8 – 4 МБТ



Рисунок 4. ЭЭС М1 в 3,5% NaCl: a – Рэндлса-Эршлера, b – электрод с покрытием.



Рисунок 5. Диаграмма Найквиста для М1 в 3,5% NaCl с добавками: а – 3 мМ НСАЯК + МБТ (мМ): 1 – 0,0; 2 – 0,6; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 6 – 5 мМ НСАЯК + МБТ (мМ): 1 – 0,0; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5; в – 8 мМ НСАЯК + МБТ (мМ): 1 – 0,0; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 4,0



Рисунок,6. (а) Диаграмма Найквиста, полученная на меди в водном растворе, содержащем 3,5% NaCl+1,5 мМ МБТ без (1) и с добавкой НСАЯК (в мМ): 2 - 3; 3 - 5; 4 - 8. (б) Зависимость значений R_c от $C_{\text{HCAЯK}}$ при фиксированной $C_{\text{MБТ}}$, мМ: 1 - 1,5; 2 - 2,0.

Таблица 3. Влияние состава ИК на значение R_c , полученное путем расчета импеданса меди М1 в 3,5% NaCl.

НСАЯК (мМ)+МБТ (мМ)	<i>R</i> _с , кОм	
3,08,0+0,0	0,0	
0,0+1,5	5,10	
0,0+2,0	5,91	
0,0+4,0	6,18	
3,0+1,5	5,03	
3,0+2,0	9,03	
5,0+1,5	9,36	
5,0+2,0	10,32	
5,0+2,5	8,02	
8,0+1,5	12,66	
8,0+2,0	69,15	
8,0+4,0	33,92	

Выводы

- 1. Сукцинат натрия способен ингибировать анодное растворение меди в нейтральных водных растворах при *C*_{ин}≥0,05 мМ.
- 2. Более гидрофобные натриевые соли алкенилянтарных кислот (НСАЯК), содержащихся в антикоррозионной присадке КАП-25, эффективней сукцината натрия подавляет растворение меди, но в стабилизации пассивного состояния НСАЯК менее эффективна, чем анионы тридекановой или олеиновой кислот.
- 3. Пассивация меди в водных растворах карбоксилатов способна предотвратить её атмосферную коррозию на весьма длительный период, но в присутствии хлоридов защитные свойства НСАЯК заметно снижаются.
- 4. Методом СЭИ и с помощью прямых коррозионных испытаний показано, что добавки 2-МБТ, способного образовывать с медью труднорастворимые комплексные соединения, значительно улучшают защитные свойства НСАЯК в хлоридсодержащих средах, давая синергетический эффект.

Список литературы

- 1. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects of metal protection by azoles, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, no. 3, 219–232. doi: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003753
- 2. N.K. Allam, A.A. Nazeer and E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 961–969. doi: <u>10.1007/s10800-009-9779-4</u>
- 3. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 2737–2749. doi: <u>10.1016/j.corsci.2010.05.002</u>
- 4. M. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, Int. J. Electrochem. Sci., 2015, **10**, 1027–1053. doi: 10.1016/S1452-3981(23)05053-8
- 5. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: Where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 282–318. doi: 10.17675/2305-6894-2016-5-4-1
- 6. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Protection of copper by treatment with hot vaporous of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and their mixture, *Mater. Corros.*, 2018, **70**, no. 1, 161–168. doi: 10.1002/maco.201810366
- Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 3, 271–307. doi: <u>10.17675/2305-6894-2018-7-3-1</u>

- 8. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin and J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **503**, no. 1–2, 133–140. doi: <u>10.1016/S0022-0728(01)00384-9</u>
- P. Wang, R. Qiua, D. Zhanga, Z. Lina and B. Hou, Fabricated super-hydrophobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection. *Electrochim. Acta*, 2010, 56, 517–522. doi: <u>10.1016/j.electacta.2010.09.017</u>
- 10. Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов и Н.П. Андреева, Формирование адсорбционных слоев на меди из водных растворов лаурата натрия и их защитное действие во влажной атмосфере, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **4**, 26–32.
- M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Inhibitor Properties of Carboxylates and Their Adsorption on Copper from Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2015, **89**, no. 6, 1070–1076. doi:<u>10.1134/S0036024415060023</u>
- 12. J.E.O. Mayne, The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron in the pH range 5–13, *In Proceed. of the 4th Europ. Symp. on Corros. Inhib. Ferrara (Italy)*, 1975, **1**, 1–5.
- 13. A.D. Mercer, The properties of carboxilates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions, *In Proceed. of the 5th Europ. Symp. on Corros. Inhib. Ferrara (Italy)*, 1980, **2**, 563–581.
- 14. G.T. Hefter, N.A. North and S.H. Tan, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions. Part 1. Inhibition of steel, copper and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion*, 1997, **53**, 657–667. doi: <u>10.5006/1.3290298</u>
- 15. K. Aramaki and T. Shimura, Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 313–328. doi: <u>10.1016/S0010-938X(03)00156-2</u>
- 16. P. Taheri, J. Wielant, T. Hauffman, J.R. Flores, F. Hannour, J.H.W. Dewit, J.M.C. Mol and H. Terryn, A comparison of the interfacial bonding properties of carboxylic acid functional groups on zinc and iron substrates, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, no. 4, 1904–1911. doi: <u>10.1016/j.electacta.2010.10.079</u>
- 17. U. Rammelt, S. Köhler and G. Reinhard, Electrochemical characterization of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 3515–3520. doi: <u>10.1016/j.corsci.2011.06.023</u>
- D. Lahem, M. Poelman, F. Atmani and M.G. Olivier, Synergistic improvement of inhibitive activity of dicarboxylates in preventing mild steel corrosion in neutral aqueous solutions, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2012, 47, 463–471. doi: <u>10.1179/1743278212Y.000000030</u>
- 19. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, 282–318. doi 10.17675/2305-6894-2016-5-4-1

- 20. G. Chan-Rosado and M.A. Pech-Canul, Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid, *Corros. Sci.*, 2019, **153**, 19–31. doi: <u>10.1016/j.corsci.2019.03.033</u>
- 21. А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов и А.А. Колесникова, О защите от атмосферной коррозии алюминиевого сплава АД31 антикоррозионной присадкой КАП-25, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, **12**, 17–22.
- 22. R.A. Scherrer and S.M. Howard, Use of distribution coefficients in quantitative structure-activity relationships, *J. Med. Chem.*, 1977, **20**, no. 1, 53–58. doi: <u>10.1021/jm00211a010</u>
- 23. Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Adsorption of sodium tridecanoate on copper from aqueous solutions and copper protection from atmospheric corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 648–656. doi: <u>10.17675/2305-6894-2018-7-4-11</u>
- 24. А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов и Ю.И.Кузнецов, Влияние винилтриметоксисилана на эффективность пассивирующих пленок на модифицированной фосфонатами поверхности стали, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, **9**, 14–18.
- 25. L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of 2mercaptobenzothiazole on copper surface from phosphate solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 6807–6813. doi: <u>10.1016/j.apsusc.2012.03.097</u>.

About the corrosion protection of copper by dicarboxylic acids

I.A. Kuznetsov* and D.B. Vershok

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation *E-mail: <u>anarenen@gmail.com</u>

Abstract

Some salts of dicarboxylic acids were investigated as corrosion inhibitors (CI) for copper in neutral chloride-containing solutions. One of them, sodium succinate, in borate buffer solution (pH 7.4) containing 10 mmol NaCl, decreases the value of passivation current density i_p and increases the local depassivation potential $E_{\rm ld}$. Mixture of alkenylsuccinic acids sodium salts (SAS) with the number of carbon atoms in the alkenyl $n_{\rm C} = 12 - 15$ (KAP-25) are more hydrophobic than sodium succinate and due to this show better protective properties. In the same solution, they decrease i_p at lower concentrations of C_{inh} and significantly increase E_{ld} . Another hydrophobic CI, sodium tridecanoate with $n_{\rm C} = 12$, showed better efficiency in stabilizing the passive state of copper. The passivation properties of the sodium oleate, wellknown CI, also having a double bond, and SAS were shown to be close. In order to compare the efficiency of these CIs, accelerated corrosion tests were carried out in a humid atmosphere with daily condensation of moisture on copper samples passivated in aqueous solutions of SAS, sodium oleate or sodium tridecanoate. It was shown that in the absence of chlorides, the best protective properties were shown by the SAS solution, but if after passivation of copper samples they were immersed for 10 seconds in water containing 1 g/L NaCl, the protective properties of the SAS became weaker than those of sodium tridecanoate. To enhance the protection of copper by AS anions in the presence of chlorides, additives of 2mercaptobenzothiazole (2-MBT), capable of forming hard-soluble complexes with Cu(I), were used. Studies were carried out by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by corrosion tests. It was shown that in the 3.5% NaCl solution containing only SAS, the obtained hodographs were described by the equivalent electrical scheme of Randles-Erschler, and in the presence of 2-MBT the R_c-C_c chain characterizing the properties of the formed complex layer was added. Comparison of the calculated R_c values made it possible to identify the best CI compositions. It was shown that small additions of 2-MBT significantly enhance the protective effect of SAS, and a synergistic effect is observed: the composition of these CIs can be more effective than 2-MBT itself, which is little soluble in neutral media. The conclusion about mutual strengthening of copper protection by these CIs was confirmed by corrosion tests.

Keywords: protection of copper, dicarboxylic acids, EIS, corrosion inhibitors, 2mercaptobenzothiazole.