

УДК 620.197.6

Роль кислотно-основных взаимодействий в коррозии металлов. Обзор¹

М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева и Т.А. Юрасова

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия
E-mail: tatal111@yandex.ru

Аннотация

В настоящем обзоре представлена электродно-кинетическая модель зарождения питтинговой коррозии алюминия, учитывающая заряд поверхности металла, адсорбцию хлорид-ионов на поверхности оксида, их проникновение через оксидную пленку с помощью кислородных вакансий и инициирование питтинговой коррозии на границе раздела металл/оксид. Показано, что критический потенциал питтингообразования является функцией потенциала тонкого слоя поверхности металла (алюминия), покрытого оксидом, а величина питтингового потенциала бинарного поверхностного легирования связана с изоэлектрической точкой оксида легирующего элемента в бинарном сплаве. Описана электродно-кинетическая модель возникновения питтинга, которая использована для объяснения влияния поверхностного легирования на возникновение питтинга в бинарных сплавах. Предложен метод изменения поверхностного заряда, включающий формирование инородных поверхностных кремнийорганических нанослоев, несущих как отрицательно, так и положительно заряженные группы. Показано, что четыре характеристики (заряд (q), потенциал поверхности (Ψ_1), критический потенциал питтингообразования ($E_{\text{пит}}$) и склонность металла к депассивации) зависят от природы ионообменных групп, степени их кислотной диссоциации и ионно-химического взаимодействия с ионами-активаторами.

Ключевые слова: коррозия металла, депассивация, изоэлектрическая точка поверхности, локальная коррозия, критический потенциал питтингообразования, заряд поверхности.

Поступила в редакцию 2.07.24 г.; После доработки 12.07.2024 г.; Принята к публикации 19.07.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-1-43](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-1-43)

Введение

Известно [1], что кислотно-основные взаимодействия и электростатические силы играют важную роль в межфазных взаимодействиях. Особенно велика их роль при образовании межфазных связей. Наилучшее взаимодействие достигается, когда

¹ Работа выполнена в рамках гос. Задания ИФХЭ РАН, тема №. 122011300078-1.

один из соединяемых материалов обладает кислотными свойствами, а другой – основными [1]. Более того, некоторые исследователи считают [1–4], что кислотно-основные взаимодействия являются определяющими при формировании адгезионного контакта между поверхностью неорганического субстрата (например, металла) и полимером. Так, наилучшее взаимодействие достигается тогда, когда один из соединяемых материалов обладает преимущественно кислотными свойствами, а другой – основными. Согласно одной из основных теорий электрической (или электростатической), предложенной еще в середине 20-го века Дерягиным и Кротовой [5–8], система адгезив-субстрат отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух разнородных поверхностей, – с обкладками конденсатора. При отслаивании адгезива от субстрата, или раздвижении обкладок конденсатора возникает разность электрических потенциалов, которая повышается с увеличением зазора между раздвигаемыми поверхностями до определенного предела, когда наступает разряд. Работу адгезии в этом случае можно приравнять к энергии конденсатора.

В [9] кислотно-основные взаимодействия были охарактеризованы, как комплексы по переносу заряда и выделены два вклада в энергию этих взаимодействий – электростатический и ковалентный.

По своей кислотно-основной способности объект может принадлежать к одному из трех типов [1, 10–12]:

а) Акцепторы электронов, или доноры протонов, то есть кислоты. Ими могут быть, к примеру, частично галогенозамещённые молекулы, в том числе полимеры, подобные поливинилхлориду, поливинилиденфториду, хлорированному полиэтилену, молекулы с поляризованными двойными связями, в которых более положительный атом обуславливает проявление веществом кислотных свойств (CO_2 , SO_2), галогениды с ненасыщенными координационными связями (TiCl_4 , SbF_5), катионы – центральные атомы комплексных соединений (Fe^{3+} , Co^{2+}), молекулы с незаполненной восьмиелектронной конфигурацией (BF_3 , SO_3), а также поверхности таких субстратов, как SiO_2 , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 .

б) Доноры электронов или акцепторы протонов, то есть основания. В их число входят молекулы с вытянутыми электронными орбиталями (NH_3), анионы-лиганды в комплексных соединениях, сложные эфиры, кетоны, простые эфиры, ароматические соединения и такие полимеры, как полиметилметакрилат, полистирол, сополимеры этилена с винилацетатом, поликарбонаты, полиамиды, а также поверхности субстратов, подобные CaCO_3 , гидратированному Fe_2O_3 , Al_2O_3 и гидроксидам или оксиду железа.

в) Одновременно акцепторы электронов (или доноры протонов) и их доноры (соответственно акцепторы протонов), то есть биполярные или амфипатические вещества, обладающие как кислотными, так и основными свойствами. К этой группе принадлежат например, полиамиды и поливиниловый спирт, содержащие амидные, аминные и гидроксильные группы, а также поверхности таких субстратов, как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOH и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Существует большое количество соединений, которые являются основаниями, но имеют незначительную кислотность, или кислоты, имеющие небольшую основность [1]. Такого рода жидкости практически не образуют специфических самоассоциаций и их энергии когезии и поверхностное натяжение являются функциями только их дисперсионных взаимодействий [13]. В [14] ввели термин "монополярный" для описания веществ, которые обнаруживают или только кислотные, или только основные свойства и термин "биполярный" – для веществ, которые обнаруживают оба типа свойств. В [3] выделено 4 класса соединений, способных образовывать кислотно-основные связи и при этом отмечено, что любое соединение из этих классов зачастую ошибочно именуется полярным:

1. Сильно водородно-связанные соединения с высокой диэлектрической проницаемостью, такие, как вода, глицерин, формамид. Эти жидкости имеют низкую маслорастворимость из-за сильной самоассоциации;
2. Самоассоциированные соединения с высокой диэлектрической проницаемостью и низкой маслорастворимостью, не образующие водородных связей (ацетонитрил, диметилформамид, нитробензол);
3. Дипольные соединения с низкой диэлектрической проницаемостью, высокой маслорастворимостью и незначительной способностью к самоассоциации – такие, как простые и сложные эфиры, кетоны, третичные амины, хлороформ и метилхлорид. Все они могут образовывать водородные связи с другими соединениями;
4. Соединения с незначительным или отсутствующим дипольным моментом, с низкой диэлектрической проницаемостью, высокой маслорастворимостью, отсутствующей самоассоциацией, способные к образованию специфических комплексов с другими материалами (бензол, гексаметиленetetрамин). Некоторые алкилы металлов, несмотря на малые дипольные моменты, активно образуют кислотно-основные комплексы.

Кислотно-основные взаимодействия между адгезивом и субстратом, как уже упоминалось, может являться определяющим в образовании адгезионных связей, действующих через межфазную границу. Очевидно, что межмолекулярные кислотно-основные взаимодействия в большой степени оказывают влияние на растворимость, адсорбцию и адгезию полимеров к другим материалам, и это вызывает необходимость количественной характеристики кислотно-основных свойств наиболее часто используемых растворителей, полимеров и неорганических пленок и субстратов. Ведущие современные исследователи в области адгезии с успехом применяют кислотно-основной подход для усиления адгезионных характеристик соединений [3] в самых различных технологиях - от антикоррозионной защиты до стоматологии [1]. Кроме адгезии, кислотно-основные и электростатические процессы могут играть определяющую роль и в других областях [1, 2, 14], например в катализе [15], при взаимодействиях макромолекул в биосистемах [16], а также, могут определять адсорбцию на поверхности [11, 17].

Так, согласно представлениям [17], адсорбция кислотных или основных соединений из водных растворов на оксидно-гидроксидные поверхности зависит от pH раствора, константы диссоциации кислотной или основной группы и от изоэлектрической точки поверхности (ИЭТП). ИЭТП – значение pH раствора, при котором суммарный заряд поверхности равен 0. Соединение адсорбируется лишь в том случае, когда pH обрабатываемого раствора лежит между pK_a ионной группы и ИЭТП. Эта теория была предложена для описания адсорбции органических кислот и оснований на минеральных поверхностях (в частности, при флотации). Известно, что коррозия металлов в ряде случаев может определяться адсорбцией коррозионно-активных частиц (например, анодно-активных ионов) на поверхности металла. Особенно, это должно касаться питтинговой коррозии, закономерности протекания начальных стадий которой успешно объясняются адсорбционной теорией [18, 19]. Согласно адсорбционной теории, питтинги начинают развиваться на тех местах поверхности металла, на которых адсорбированный кислород замещается хлорид-ионами [19]. Другая теория, описывающая механизм протекания питтинговой коррозии – пенетрационная теория возникновения питтинга, предполагающая проникновение малоразмерных хлорид-ионов через оксидную пассивирующую пленку к границе раздела металл-пассивная пленка, т.е. к металлу, также предусматривает, что первой стадией процесса нарушения пассивности металла и зарождения питтинга является адсорбция хлорид-ионов на поверхности пассивной пленки [18, 19]. Таким образом, можно ожидать, что кислотно-основные процессы, способствующие формированию заряда на поверхности, должны играть важную роль в адсорбции коррозионно-агрессивных хлорид-ионов на оксидно-гидроксидной поверхности металла и, соответственно, в зарождении и протекании питтинговой коррозии. Действительно, в конце 20-го и начале 21-го века в литературе появился ряд работ, в которых была выявлена взаимосвязь между кислотно-основными/ионообменными процессами на поверхности и локальным растворением металлов [20–33].

В настоящей работе предпринята попытка обобщить опыт, накопленный исследователями в области изучения кислотно-основных и ионообменных реакций на процессы локального растворения металлов.

Кислотно-основные свойства поверхностных оксидных слоев на металлах

Свойства пленок оксидов металлов важны для ряда коррозионных явлений, включая пассивность и ее разрушение, ингибирование коррозии органическими молекулами и адгезию органических покрытий. Кроме того, свойства пленок оксидов металлов могут играть важную роль для сопутствующих поверхностных процессов, таких, например, как трение и износ, смазка и электрокатализ [30]. Рассмотрим кислотно-основную природу оксидных пленок и роль кислотно-основных свойств в инициации питтинговой коррозии, адгезии органических покрытий и ингибировании коррозии.

Хорошо известно, что металлические поверхности обычно покрыты оксидом

и могут подвергаться воздействию окружающей среды или при погружении в водные растворы гидратируются и имеют внешний оксидно/гидроксидный слой с гидроксильными группами, ориентированными к раствору [25, 30, 34, 35]. Реакция поверхностного оксида с молекулой воды изображена на рисунке 1. Методом количественной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что концентрация поверхностных гидроксидов в образующихся на воздухе оксидных пленках на различных металлах составляет 6–20 групп OH/nm^2 [23, 30]. Глубина гидроксидированной области простирается на 5–8 Å вглубь оксида. Хотя поверхностный гидроксильный слой довольно тонкий, тем не менее, он оказывает большое влияние на свойства оксидной пленки, особенно на ее поверхностный заряд. В водных растворах поверхностные гидроксильные группы могут оставаться недиссоциированными. В таком случае говорят, что поверхность оксида находится в своей изоэлектрической точке ($\text{pH}_{\text{изтп}}$) и будет иметь суммарный поверхностный заряд, равный нулю. Это произойдет только в том случае, если pH водного раствора будет таким же, как изоэлектрическая точка оксида. Если pH ниже изоэлектрической точки, поверхность приобретет положительный заряд (реакция (1)).

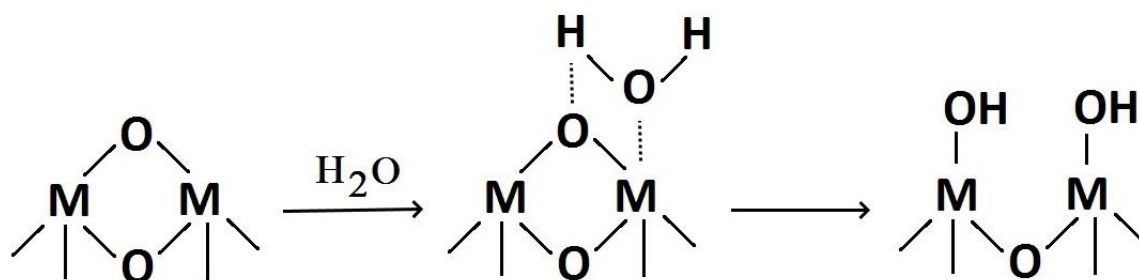
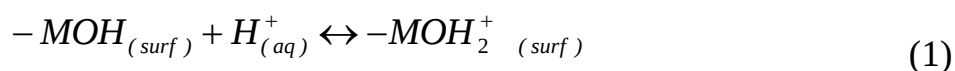
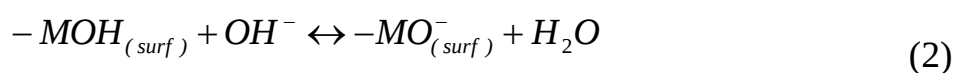


Рисунок 1. Взаимодействие молекулы воды с поверхностью оксида металла с образованием внешнего слоя поверхностных гидроксильных групп.

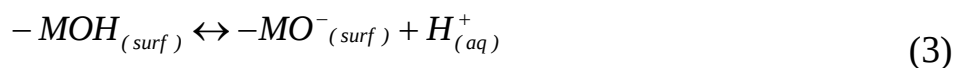


где М обозначает участок поверхности, занятый катионом металла.

Если pH больше изоэлектрической точки, поверхность приобретет отрицательный заряд (реакции (2), (3)):



или



В приведенных выше реакциях поверхностная частица $-\text{MOH}_2^{+}$ представляет собой кислоту Бренстеда, потому что она является донором

протонов в направлении, обратном уравнению (1), а $-MO_{(surf)}^-$ является основанием Бренстеда в уравнении (2) (обратное направление), поскольку это акцептор протона. Поверхностная частица $-MOH$ является амфотерной, являясь основанием Бренстеда в уравнении (1) (прямое направление) и кислотой Бренстеда в уравнении (2) (прямое направление). Константы кислотности могут быть выражены уравнениями (4) и (5):

$$K_1 = \frac{[MOH_{(surf)}][H^+]}{[MOH_{2(surf)}^+]} \quad (4)$$

и

$$K_2 = \frac{[MO_{(surf)}^-][H^+]}{[MOH_{(surf)}]} \quad (5)$$

В изоэлектрической точке $[MO_{(surf)}^-] = [MOH_{2(surf)}^+]$, поэтому уравнения (4) и (5) вместе дают (6):

$$pH_{ips} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (6),$$

где $pK_j = -\log K_j$ and $pH_{ипт}$ – изоэлектрическая точка поверхности, J – подстрочный коэффициент при K .

Различия в поверхностных кислотностях гидроксидов MOH зависят от природы катиона металла M , подобно тому, как природа органического радикала R влияет на поведение органических спиртов ROH .

Более широкое определение кислот и оснований было дано Г.Н. Льюисом. Согласно этому определению кислота Льюиса является акцептором, а основание Льюиса – донором электронов [36]. Это определение позволяет классифицировать широкий спектр молекул, ионов и соединений, как кислоты или основания Льюиса. Имея это в виду, ниже (пп.1–5; реакции (7), (8)) и на рисунке 2 перечислены типы кислотных центров на поверхностях оксидов металлов. Первый, из указанных выше кислотных центров, является кислотой Льюиса, поскольку ион металла $M^{+\delta s}$ может принимать электроны [37, 38]. Ниже (пп. 4, 5, реакции (9), (10)) и на рисунке 3 перечислены основные центры [37, 38] на оксидах металлов;

1. Негидроксидированные ионы металла, $M_{surf}^{+\delta s}$
2. Гидроксидированные ионы металла, $-MOH_{2(surf)}^+$

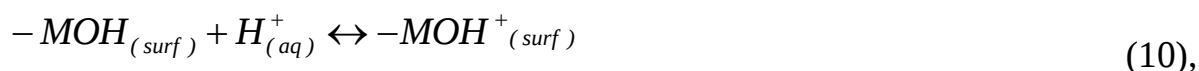


3. Поверхностные гидроксиды,



4. Негидроксилированные ионы кислорода, $O^{-\gamma_s}$

5. Диссоциированные поверхностные гидроксил-ионы, $-MO^-_{(surf)}$



где δ_s – частичный заряд иона на поверхности металла

Кислотные поверхностные центры

Центры - доноры H^+
или
акцепторы e^-

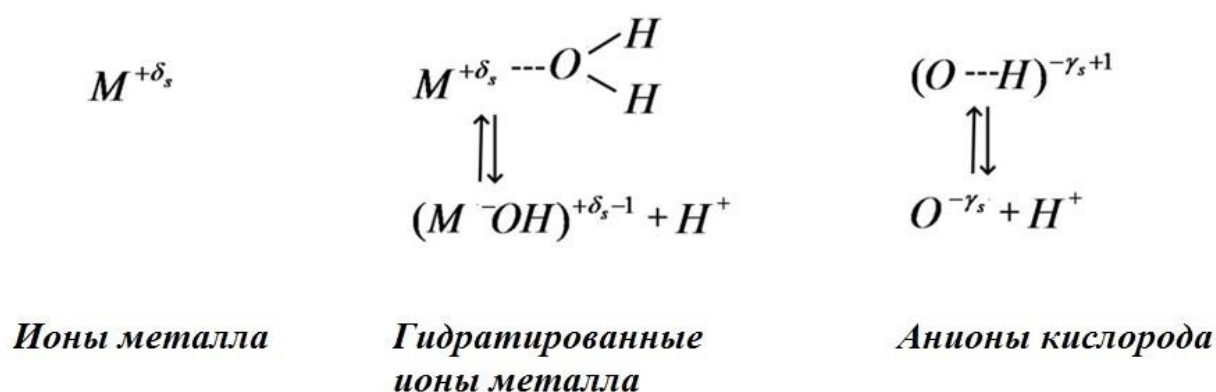


Рисунок 2. Различные типы кислотных центров в оксиде металла М. $+\delta$ относится к частичному заряду катиона металла, а $-\gamma$ – к частичному заряду кислорода [38], δ_s – частичный заряд иона на поверхности металла.

На поверхности происходит нейтрализация положительных зарядов (реакция (9)) ионами гидроксония из раствора с последующим протонированием поверхностных гидроксидов $MOH_{пов}$ (10).

Несмотря на то, что все вышеперечисленные различные типы кислотных или основных центров могут реализовываться в водных растворах, кислотно-основные свойства оксидированной поверхности обычно определяются поведением гидроксильных групп.

В [39] использовали NH_3 (основание Льюиса) для исследования участков поверхности тонких оксидных плёнок. Авторы обнаружили, что NH_3 адсорбируется как на гидроксилированных, так и на дегидроксилированных оксидных поверхностях. В исследовании чистого хрома [40] установлено, что молекула NH_3 реагирует с кислотными центрами Cr^{+3} в плёнке оксида хрома, образующейся в вакууме на $Cr(100)$, но не реагирует с кислотными центрами Cr^{+3}

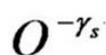
в пассивной пленке на хроме. Авторы [34] пришли к выводу, что в кислотно-основные свойства пассивной пленки на хроме соответствуют свойствам ОН-слоя.

Основные поверхностные центры

Центры - акцепторы H^+

или

доноры e^-



***Поверхностные
анионы кислорода***

Анионины кислорода

Рисунок 3. Различные типы основных центров в оксиде металла [38]. $+\delta$ относится к частичному заряду катиона металла, а $-\gamma$ – к частичному заряду иона кислорода, где γ_s – парциальный заряд поверхностного аниона кислорода. Первым из этих основных центров, указанных выше, является основание Льюиса, потому что анион кислорода $O^{-\gamma_s}$ может быть донором электронов.

Изоэлектрическую точку объемного оксида или оксидной пленки можно измерить несколькими различными способами. Например, один из методов определения изоэлектрической точки металла, покрытого оксидом, заключается в измерении дзета-потенциала, т. е. падения потенциала на диффузной части двойного электрического слоя в зависимости от рН электролита [30]. Другой метод заключается в измерении краевых углов капель воды на поверхности металла, покрытой оксидом [25, 34, 41, 42]. При таком подходе краевые углы измеряются на границе раздела гексадекан/водный раствор. рН водной фазы варьируется, а максимальное значение краевого угла наблюдается в изоэлектрической точке оксидной пленки. Кроме этого, имеются и другие методы определения величины изоэлектрической точки поверхности [30, 43].

Изоэлектрическая точка (ИЭТП) является характеристичной величиной при оценке свойств оксидно/гидроксидной поверхности. Так, оксидированные поверхности с изоэлектрической точкой менее 7 являются кислотными, а с изоэлектрической точкой больше 7 – основными оксидами. Существует достаточно широкий диапазон значений величин изоэлектрических точек для металлов, покрытых оксидной пленкой [30]. Например, тантал, который является пассивным металлом, имеет кислый оксид, а алюминий, который используется во многих областях и эксплуатируется в нейтральных растворах, имеет оксид, который является основным. Об объемных оксидах имеется гораздо больше данных, чем о неповрежденных оксидных пленках, но в целом, считают [30], что изоэлектрическая точка оксидной пленки аналогична изоэлектрической точке

отдельно взятого объемного оксида.

На рисунке 4 показан характер поверхностного заряда нескольких различных оксидов. Например, изоэлектрическая точка поверхности алюминия, покрытой оксидом, равна 9,5. В растворе с pH 7 поверхность оксида алюминия (и алюминия, покрытого оксидом) состоит из кислотных групп (положительно заряженных $=\text{AlONH}_2^+$). То есть, в водном растворе с pH 7 оксидная пленка имеет положительно заряженную поверхность, как на рисунке 4 и в уравнении (1). Если pH водного раствора больше 9,5, то поверхность оксида алюминия будет заряжена отрицательно, согласно рисунку 4 и уравнению (3). Для некоторых оксидов в растворах с pH 7, таких как оксид тантала, поверхность состоит преимущественно из основных групп (отрицательно заряженных TaO^-), как показано на рисунке 4. Оксидные пленки на тантале будут иметь положительно заряженную поверхность только в кислых растворах, где pH ниже значения изоэлектрической точки.

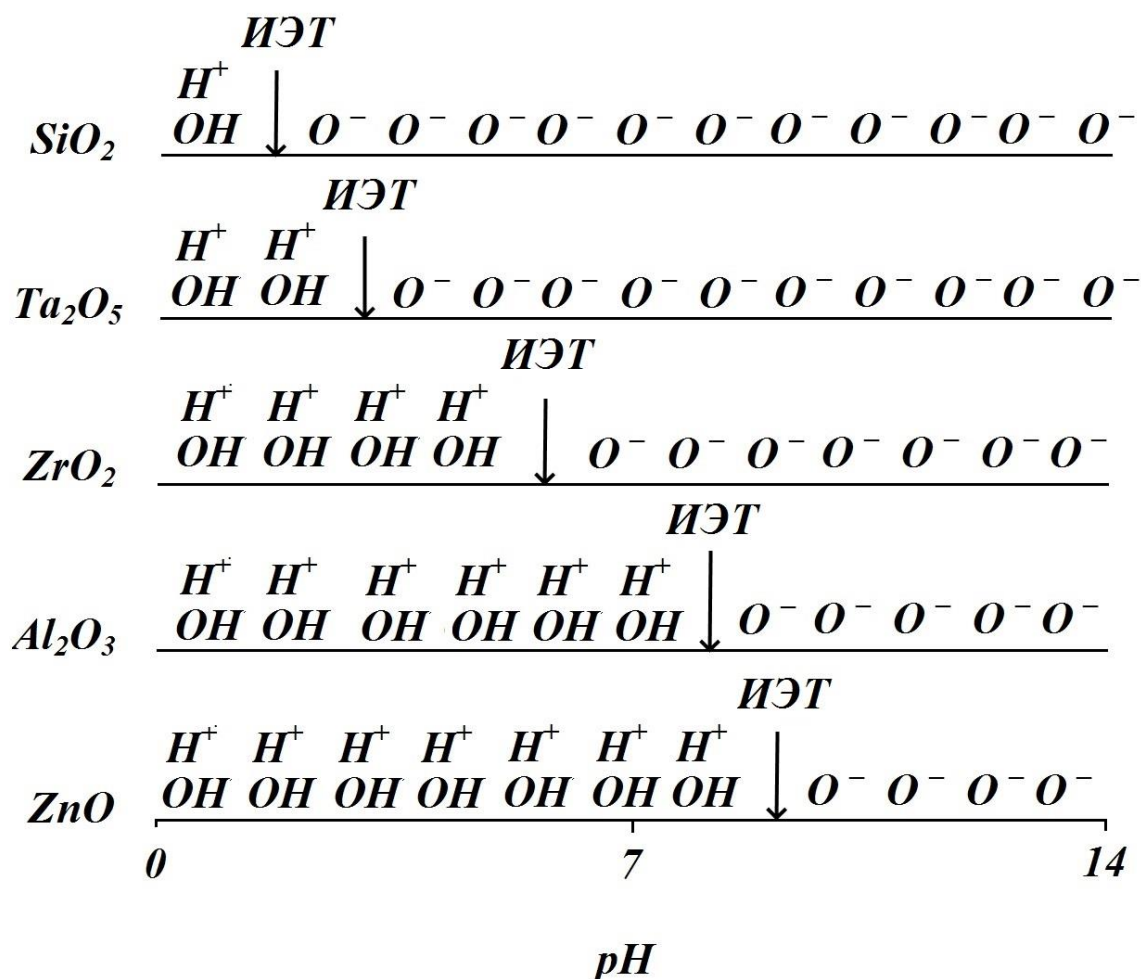


Рисунок 4. Формирование поверхностного заряда на нескольких оксидных пленках в водном растворе. “ИЭТ” относится к изоэлектрической точке оксидной пленки.

Питтингообразование на алюминии

Большинство пассивирующихся металлов подвержены питтинговой коррозии.

Питтинг представляет собой сильно локализованное разрушение пассивной пленки, вызванное присутствием в электролите «агрессивного» аниона, обычно хлорид-ионов Cl^- . Однако, питтинг различных металлов или сплавов происходил также и в присутствии других анионов, включая Br^- , I^- , SO_4^{2-} или NO_3^- [44].

Хлорид-ион играет важную роль при питтинговой коррозии по нескольким причинам. Во-первых, широкое распространение Cl^- – ионов, входящих в состав морской воды, солоноватой воды, противогололедных составов и содержащихся в воздухе солей. Кроме того, хлориды обнаруживаются в организме человеческого тела и могут вызвать, например, питтинговую коррозию биомедицинских имплантатов. Хлориды также являются загрязняющими веществами в различных электронных системах из-за особенностей обработки этих систем [30].

Хлорид-ион является сильным основанием Льюиса (донором электронов) и имеет тенденцию взаимодействовать с кислотами Льюиса (акцепторами электронов), такими как катионы металлов. Кроме того, хлорид-ион является относительно небольшим анионом и обладает высокой проникающей способностью.

Первым этапом процесса питтинговой коррозии является адсорбция хлорид-иона на поверхности металла, покрытой оксидом. В случае покрытой оксидом поверхности алюминия, погруженной в нейтральный раствор, поверхность, как обсуждалось выше, будет заряжена положительно (рисунок 4). Такая ситуация будет способствовать адсорбции отрицательно заряженных ионов Cl^- на положительно заряженную поверхность оксида, состоящую преимущественно из групп $=\text{AlOH}_2^+$. Силы притяжения, возникающие при взаимодействии аниона, такого, как хлорид с ионной поверхностью оксида металла, включают: (а) кулоновские силы, (б) индукционные силы электростатической поляризации, действующие на адсорбент, возникающие при воздействии приближающегося иона, (в) ионные силы и (г) неполярные Ван-дер-Ваальсовы силы [1, 30, 45].

Из этих сил притяжения, наибольшими являются первые два типа взаимодействия [30]. Таким образом, адсорбции хлорид-ионов будет способствовать положительный заряд на поверхности, поскольку заряды разного знака притягиваются. И наоборот, когда поверхность оксида заряжена отрицательно, ион-ионные силы не способствуют притяжению, и адсорбция Cl^- на отрицательно заряженную поверхность оксида гораздо менее благоприятна, и может происходить за счет действия ван-дер-ваальсовых (дисперсионных) сил [30].

Вышеуказанные тенденции также согласуются с теорией кислотно-основных взаимодействий. Отрицательно заряженный анион Cl^- является основанием Льюиса (донором электронов), а поверхностная группа $=\text{AlOH}_2^+$ представляет собой кислоту Льюиса (равно, как и кислоту Бренстеда). Поэтому, взаимодействие между этими двумя реагентами облегчается. Однако, адсорбция основания Льюиса Cl^- будет затруднена при значениях pH выше изоэлектрической точки, когда на поверхности преобладают частицы-основания Льюиса $=\text{AlO}^-$.

РФЭС исследования подтвердили, что количество хлорида, поглощаемого

пассивной пленкой на алюминии, зависит от pH раствора. В [46] отметили, что минимальная концентрация хлорида на поверхности возникает при pH около 9,5, т.е. в изоэлектрической точке, где суммарный заряд поверхности равен нулю. Кроме того, количество адсорбированного хлорида увеличивалось с уменьшением pH, что согласуется с представленными выше рассуждениями. Аналогичные наблюдения были описаны для адсорбции Cl^- на объемном оксиде алюминия [47].

В [23, 25, 27, 48] предложена модель инициации питтинговой коррозии алюминия, основанная на электростатических и кислотно-основных взаимодействиях между поверхностью алюминия и коррозионно-агрессивным хлорид-анионом.

Как отмечалось выше, первой стадией питтингообразования на любом металле в хлоридсодержащих растворах является адсорбция ионов Cl^- на покрытой оксидом поверхности металла [30].

В случае алюминия изоэлектрическая точка поверхности алюминия, покрытой оксидом, равна 9,5 [30]. Поэтому в нейтральных или близких к нейтральным растворах на оксидированной поверхности алюминия возникает положительный заряд. Эта ситуация благоприятна для адсорбции ионов Cl^- на оксидной пленке алюминия. Последующие этапы процесса возникновения питтинга включают перенос хлорида через оксидную пленку и локальное растворение атомов алюминия на границе раздела металл/оксид (рисунок 5). Экспериментальные данные подтверждают такую последовательность событий [49]. Более подробно взаимодействие ионов Cl^- с пассивными пленками обсуждается ниже.

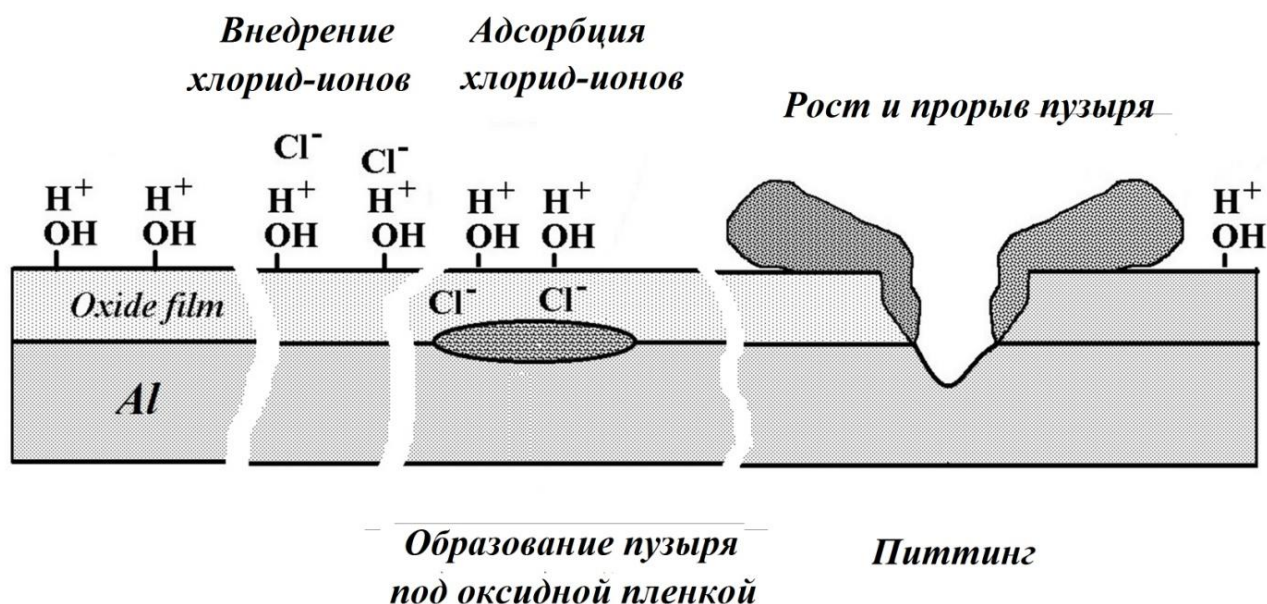
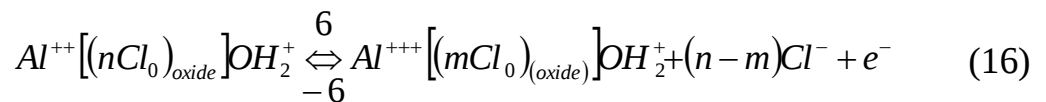
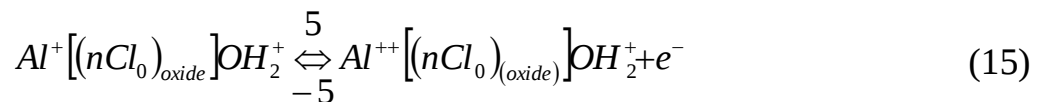
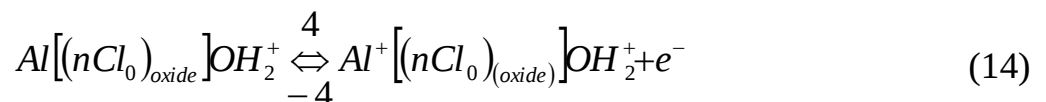
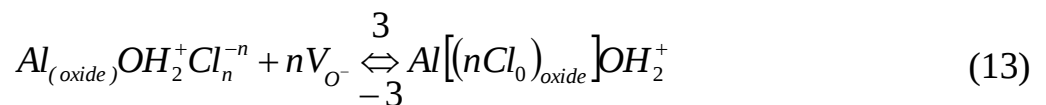
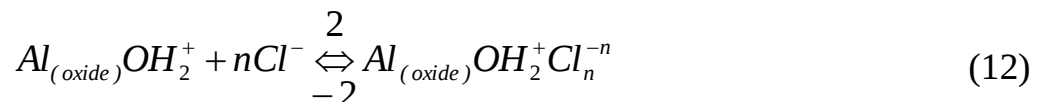


Рисунок 5. Последовательность стадий возникновения питтинга на алюминии под действием хлорид-ионов

Предлагается следующая последовательность реакций [25] (уравнения (11)–(16), рисунок 5), приводящая к зарождению питтингов, учитывающая адсорбцию

хлорид-ионов, транспорт их через оксид с помощью кислородных вакансий и локальное растворение атомов алюминия на границе раздела металл/оксид в трех последовательных одноэлектронных реакциях:



Общая плотность анодного тока i_a для поверхности, которая подверглась локализованной атаке и образованию питтинга, можно выразить следующим образом (уравнение (17)):

$$i_a = i_p + i_{\text{питт}} \quad (17),$$

где i_p – плотность анодного тока для процессов, протекающих равномерно на большей части поверхности (т.е. на пассивной поверхности) $i_{\text{питт}}$ – плотность анодного тока, вызванного растворением из питтингов.

В обозначении $Al_{(oxide)}OH$ Al относится к атому металла алюминия подложки, расположенному непосредственно под оксидной пленкой. «Оксид» относится к оксидной пленке, покрывающей этот атом алюминия, который в конечном итоге подвергается локальному растворению, т.е. питтинговой коррозии. Наконец, в обозначении $Al_{(oxide)}OH$ OH относится к внешнему слою поверхностных гидроксильных групп. Кроме того, V_{O^-} относится к кислородной вакансии в пленке, Cl_0 – хлорид-иону, занимающему позицию кислорода в решетке, а $Al[(nCl_0)_{oxide}]OH_2^+$ относится к оксидной пленке на алюминии, через которую происходит транспорт хлорид-ионов. Символ $Al[(nCl_0)_{oxide}]OH_2^+$ представляет собой металлический алюминий с нулевой валентностью, существовавший до инициирования питтинга, в котором металлическая подложка

покрыта его хлорид-содержащей оксидной пленкой. $Al^+[(nCl_o)_{(oxide)}]OH_2^+$, $Al[nCl_o]_{(oxide)}OH_2^+$, $Al^+[(nCl_o)_{(oxide)}]OH_2^+$ и $Al^+[(mCl_o)_{(oxide)}]OH_2^+$ относятся к моно-, ди- и трехвалентным ионам алюминия на поверхности раздела металл/оксид, то есть вблизи места инициации питтинга. Как показано в [25], уравнение (12) позволяет предположить, формирование хлоридных кластеров на оксидной поверхности, и что концентрация хлорид-ионов в оксидной пленке уменьшается с возникновением питтинга [50]. Таким образом, $0 < m < n$ в формуле (16) допускает некоторое вытеснение хлорида из пленки вблизи питтинга при его зарождении. Такой хлорид-содержащий электролит образуется в присутствии воды в пассивной пленке [49, 51].

В стационарном состоянии, приведенная выше система уравнений/реакций описывается следующим образом [30]:

$$\frac{i_a}{F} = 3 \frac{\bar{k}_2 \bar{k}_3 \bar{k}_4 \bar{k}_5 \bar{k}_6 N_0 [V_{0^{**}}]^n}{\bar{k}_{-2} \bar{k}_{-3} \bar{k}_{-4} \bar{k}_{-5}} \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) [Cl^-]^n e^{5FE/2RT} \quad (18)$$

где F – постоянная Фарадея, $\bar{k}_i$ – константа скорости i -го шага, N_0 – общее число поверхностных узлов (в молях/см²), $[V_{0^{**}}]$ – концентрация кислородных вакансий в пленке, $\bar{k}_{-1}/\bar{k}_1$ (обе величины k с верхним подчеркиванием) = K_1 , поверхностная константа равновесия в уравнении. (11), а E – электродный потенциал. Коэффициент электрохимического переноса принят равным 1/2. Это выражение, т.е. уравнение (12), можно использовать для объяснения: (1) изменения потенциал питтингообразования, а в зависимости от pH (при фиксированной концентрации Cl^-) и (2) изменения потенциала питтингообразования с концентрацией Cl^- (при фиксированном pH).

Потенциал питтингообразования алюминия не зависит от pH, когда величина pH раствора лежит в интервале от 4 до 8 [25, 30]. В этом интервале, оксидно-гидроксидная пленка на алюминии содержит $=AlOH_2^+$ группы, адсорбция хлорид-ионов облегчена, а питтингообразование происходит при одном и том же потенциале независимо от pH. Потенциал питтингообразования увеличивается с pH при значениях равных и превышающих изоэлектрическую точку (для алюминия 9,5). Это связано с тем, что наличие на поверхности групп $=AlOH$ и $=AlO^-$ не способствует адсорбции Cl^- , поэтому, для того, чтобы на поверхности происходила адсорбция хлорид-ионов с последующим проникновением внутрь пассивной пленки и миграции к поверхности раздела оксид-металл, необходимо сдвигать потенциал электрода в сторону более положительных значений. [27, 45, 50–53]. Экспериментальные данные, представленные в [30], могут быть интерпретированы с использованием уравнения (18). Так, любое небольшое значение тока в пассивном состоянии можно принять критическим ($i_{крит}$), чтобы фиксировать начало питтингообразования, при этом значение потенциала, соответствующее этому критическому току: $i_a = i_{крит}$, будет потенциалом питтингообразования $E = E_{пит}$.

Для значений pH значительно ниже изоэлектрической точки $pH < pK_1$;

$[H^+] > K_i$, так, что $[H^+]/([H^+] + K_i) \approx 1$. Логарифмирование уравнения (18) для этих условий и дифференцирование по pH при постоянной концентрации хлорида дает (19):

$$\left(\frac{dE_{pit}}{dpH} \right)_{[Cl^-]} \cong 0 \quad (19)$$

что согласуется с экспериментальными данными [30].

Для значений pH выше изоэлектрической точки $pH > pK$, $[H^+] < K_1$, так, что $[H^+]/([H^+] + K_1) \approx ([H^+]/K_1)$. Логарифмируя уравнение (12) с учетом этого условия и снова дифференцируя по pH при постоянной концентрации хлорида получаем (20):

$$\left(\frac{dE_{pit}}{dpH} \right)_{[Cl^-]} = \frac{2}{5} \left(\frac{2.303RT}{F} \right) = const \quad (20)$$

Таким образом, выше изоэлектрической точки потенциал питтингообразования линейно увеличивается с pH (при постоянной концентрации ионов хлора), что также согласуется с экспериментальными данными [30]. Предсказанное значение наклона кривой $dE_{питт}/dpH$ из уравнения (20) составляет 0,024 В, в то время, как экспериментально определенные значения составили 0,053 В для 0,1 М Cl^- и 0,025 В для 1 М Cl^- . Кроме того, при $pH < pH_{изтп}$ возможные центры поверхности состоят из частиц $Al_{(оксид)}(OH_2)^+$, $Al_{(оксид)}OH^{2+}$ и $Al_{(оксид)}OH^{2+}Cl_n^{n-}$, так что:

$$[OH_{(surf)}] + \beta\theta_1 + \beta\theta_{Cl^-} = N_0 \quad (21)$$

где N_0 – общее количество поверхностных центров (в моль·см²), θ_1 и θ_{Cl^-} – степени заполнения поверхности частицами $AlOH_2^+$ и Cl^- соответственно. Измерения РФЭС показывают [20], что поглощение хлорида оксидной пленкой составляет всего лишь 1 ат. %, так, что $\theta_{Cl^-} \ll \theta_1$. Доказательства того, что $\theta_{Cl^-} \ll \theta_1$, можно получить из [54], где определяли изотермы адсорбции хлорид-иона на алюминии при pH 8,4 (поверхность, покрытая оксидом) и pH 12 (поверхность без оксидной пленки). При pH 12 и концентрациях хлоридов от 10^{-4} до 10^{-2} М наблюдалось увеличение поглощения хлоридов с повышением концентрации хлоридов и увеличением положительного потенциала, вплоть до значения, соответствующему плато на анодной кривой, перед переломом кривой (резкое увеличение тока) при потенциале питтингообразования. Максимальное поглощение до возникновения питтинга составляло с. $0,10 \cdot 10^{-8}$ моль $Cl^- \cdot cm^{-2}$ и в 100 раз меньше, т.е. $0,10 \cdot 10^{-10}$ моль $Cl^- \cdot cm^{-2}$ ($6 \cdot 10^{12}$ ионов $Cl^- \cdot cm^{-2}$), для алюминия, покрытого оксидом. Величина концентрации поверхностных гидроксидов составляет $1 \cdot 10^{15}$ групп·см⁻² [30]. В [55] указывают pK_1 для Al_2O_3 как 7,68. Использование этого значения в уравнении (4) для pH 7 дает:

$$[OH_{(surf)}] = 0,209[OH_2^+_{(surf)}] \quad (22)$$

Приведенное выше уравнение вместе с требованием $[\text{OH}_{\text{surf}}] + [\text{OH}_2^+ \text{ surf}] = 1 \cdot 10^{15}$ дает $[\text{OH}_2^+ \text{ surf}] = 8,27 \cdot 10^{14}$ ионов см^{-2} . Таким образом, отношение поверхностных концентраций хлорид-ионов к OH_2^+ ионов составляет $[\text{Cl}^-]_{\text{surf}} / [\text{OH}_2^+]_{\text{surf}} = 6 \cdot 10^{12}$ Cl^- ионов / $8,27 \cdot 10^{14}$ OH_2^+ ионов или $[\text{Cl}^-]_{\text{surf}} / [\text{OH}_2^+]_{\text{surf}} = 6 \cdot 10^{12}$ Cl^- ионов / $8,27 \cdot 10^{14}$ OH_2^+ ионов или $[\text{Cl}^-] / (\text{OH}_2^+) = 7,3 \cdot 10^{-3}$. Поверхностная группа OH_2^+ можно имеет примерно такой же размер, как молекула воды. Площадь поперечного сечения молекулы воды составляет $10,6 \text{ \AA}^2$, что дает ее радиус равным $1,83 \text{ \AA}$. Радиус иона Cl^- равен $1,81 \text{ \AA}$ [23], тогда следует, что $\theta[\text{Cl}^-]_{\text{surf}} / \theta[\text{OH}_2^+]_{\text{surf}} = 7,3 \cdot 10^{-3}$, т.е. $\theta_{\text{Cl}^-} \ll \theta_1$.

Из этого условия следует, что $k_2[\text{Cl}^-]^n \ll k_{-2}$. Тогда уравнение (18) можно переписать, как (23):

$$\frac{i_{\text{pit}}}{F} = 3 \frac{\bar{k}_2 \bar{k}_3 \bar{k}_4 \bar{k}_5 \bar{k}_6 [V_{0^{**}}]^n}{k_{-2} k_{-3} k_{-4} k_{-5}} \left(\frac{N_0 [\text{H}^+][\text{Cl}^-]^n}{[\text{H}^+] + K_1} \right) \quad (23)$$

где $\bar{k}_{-1} / \bar{k}_1 = K_1$, поверхностные равновесные константы в уравнении (4).

Каждая стадия 4–6 (реакции (14)–(16)) включают перенос одного электрона так, что $\bar{k}_4 = k_4 \cdot \exp(FE/2RT)$, $\bar{k}_{-4} = k_{-4} \cdot \exp(-FE/2RT)$, $\bar{k}_5 = k_5 \cdot \exp(FE/2RT)$, $\bar{k}_{-5} = k_{-5} \cdot \exp(-FE/2RT)$ и $\bar{k}_6 = k_6 \cdot \exp(FE/2RT)$, где α принято равным $1/2$, тогда как $\bar{k}_j = k_j$ для $j = \pm 2$ и ± 3 . Таким образом, уравнение (21) становится:

$$\frac{i_{\text{pit}}}{F} = 3 \hat{K} e^{5FE/2RT} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} [\text{Cl}^-]^n \quad (24),$$

где $K = (\bar{k}_2 \bar{k}_3 \bar{k}_4 \bar{k}_5 \bar{k}_6 / k_{-2} k_{-3} k_{-4} k_{-5} k_{-6}) \cdot [V_{0^{**}}]^n$, а N_0 and K – постоянные для данной системы (т.е. металла).

Любое малое положительное значение $(i_a - i_p)$ может быть последовательно выбрано для обозначения начала питтинга, так что $(i_a - i_p) = \text{константа}$, когда $E = E_{\text{пит}}$. Логарифмирование и дифференцирование уравнения (24) по концентрации хлорида при постоянном pH дает (25):

$$\left(\frac{dE_{\text{pit}}}{d \log[\text{Cl}^-]} \right)_{\text{pH}} = \frac{-n}{\frac{5}{2} \left(\frac{E}{2.303RT} \right)} = \text{const} \quad (25)$$

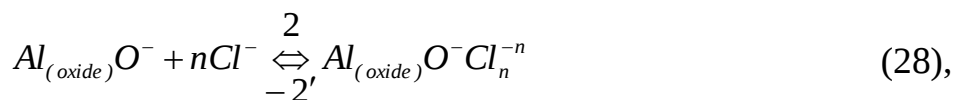
Согласно литературным данным экспериментальные значения изменения потенциала питтингообразования чистого алюминия с концентрацией хлорида находятся в диапазоне от $-0,073 \text{ В}$ [56] до $-0,12 \text{ В}$ [57–60], хотя в [61] приведено гораздо более отрицательное значение потенциала ($-0,315 \text{ В}$). Таким образом, уравнение (25) согласуется с экспериментальными наблюдениями [25], согласно которым потенциал питтингообразования линейно зависит от логарифма концентрации хлорида при постоянном значении pH. Различия в экспериментальных значениях $dE_{\text{пит}}/d \log[\text{Cl}^-]$, о которых сообщали в литературе, могут быть связаны с различиями от системы к системе в количестве n хлорид-ионов связанных с местом инициации питтинга [25]. В случае изменения pH

раствора при постоянной концентрации хлорид-иона, необходимо отметить, что при $pH < pH_{итп}$ покрытая оксидом поверхность алюминия заряжена положительно, и на поверхности протекают реакции (11)–(16). При $pH < pK_1$ и $[H^+] > K_1$, так, что $[H^+]/([H^+] + K_1) \approx 1$, уравнение (24) и (22) преобразуется в (26) и (28) [23]:

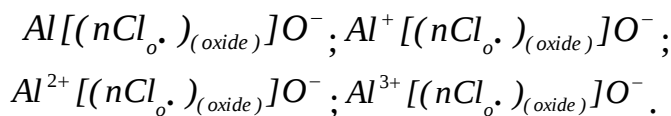
$$\left(\frac{dE_{pit}}{d_{pH}} \right)_{[Cl^-]} \cong 0 \quad (26)$$

при соблюдении условия: $(i_a - i_p) = \text{константа}$ при $E = E_{пит}$.

При $pH > pH_{итп}$ процесс зарождения питтинга протекает не в соответствии с реакциями (11) и (12), а следующим образом:



и затем продолжается по реакциям (13)–(16), за исключением образования следующих соединений:



Адсорбция Cl^- на отрицательно заряженной поверхности, сформированной в соответствии с реакцией (27) затруднена, в отличие от реакции (12), и взаимодействие происходит за счет Ван-дер-Ваальсовых сил [23].

Используя те же приближения, для реакций (27), (28) и реакций замещения (13)–(16) можно вывести следующее соотношение:

$$\frac{i_{pit}}{F} = 3\bar{K}e^{5FE/2RT} \frac{K_2}{[H^+] + K_2} [Cl^-]^n \quad (29)$$

где каждое предыдущее k_i было заменено новой константой скорости $\bar{k}_j$, которая применяется к реакциям (27) и (28) и реакциям замещения реакций (11)–(16). Для случая, когда $pH > pK_2$, $[H^+] < K_2$, так, что $K_2/([H^+] + K_2) \approx 1$, снова получается уравнение (26) [23].

Было показано [60], что потенциал питтинга не зависит от pH, а потенциал питтингообразования алюминия в 0,5 М NaCl практически не зависит от pH в диапазоне значений от 2 до 10 [54]. Наблюдали небольшое увеличение потенциала питтингообразования между значениями pH 8 и 10, то есть в приблизительном диапазоне, где $pK_1 < pH < pK_2$ [23]. В этой области pH упрощения $[H^+]/([H^+] + K_1) = 1$

или $K_2/([H^+] + K_2) = 1$ не будут выполняться точно, так, что уравнение (26). Потенциал питтингообразования не определяли при pH выше 10, поскольку однородные плотности тока коррозии алюминия становятся доминирующими, а их высокие значения затрудняют определение возникновения питтинга.

Другим возможным механизмом прорыва оксидной пленки ионами Cl^- является утончение пленки, т.е. локальное растворение оксидной пленки [18]. Существует оставшаяся часть окисной пленки, через которую хлорид-ионы могут проникать по рассмотренному выше механизму так, что описанная выше трактовка еще сохраняется. Однако, наблюдение за образованием пузырей под оксидной пленкой на алюминии [29, 62] позволяет предположить, что оксидная пленка не растворяется локально до нижележащей металлической подложки, чтобы образовалась коррозионная язва.

Таким образом, в [23] была предложена кинетическая модель инициирования питтинга, учитывающая следующие факторы: адсорбцию хлорид-ионов на поверхности оксида металла; проникновение хлорид-ионов через оксидную пленку за счет кислородных вакансий; растворение находящейся под оксидной пленкой металлической подложки и инициирование коррозионного питтинга на границе раздела фаз металл/оксид. Представлены математические выражения, которые согласуются с экспериментально полученным изменением потенциала питтинга от концентрации хлорид – ионов при постоянном pH и изменение потенциала питтингообразования в зависимости от pH при постоянной концентрации хлорид – ионов [23].

Поглощение хлорида алюминием, поляризованным при потенциалах ниже (менее положительного) $E_{пит}$ в 0,1 М растворах NaCl изучали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС) [30, 62]. Спектры РФЭС хлора Cl_{2p} показали, что два различных набора дублетов присутствовали при потенциалах ниже $E_{пит}$. Один дублет был связан с хлоридом на поверхности, а второй - с хлоридом, внедренным в оксидную пленку. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия подтвердила присутствие хлорида в оксидной пленке и показала, что хлорид присутствует в виде Cl^- , а не в более высокой степени окисления при электродных потенциалах ниже $E_{пит}$ [30, 63]. Таким образом, с использованием РФЭС и рентгеновской абсорбционной спектроскопии была доказана миграция хлорид-ионов на границе раздела электролит – оксид алюминия с последующим проникновением хлорид-ионов в пассивную пленку и инициация питтингов по достижении критического потенциала питтингообразования. Методом РФЭС определили, что миграция Cl^- сопровождалась утончением оксидной пленки, что может быть связано с образованием метастабильных питтингов или равномерным растворением оксида металла [63].

Изменение заряда поверхности использованием бинарных сплавов

В связи с вышеизложенным можно полагать, что изменение заряда поверхности будет приводить к изменению склонности металла к питтингообразованию. Один

из путей изменения заряда поверхности – использование сплавов [25]. Величина изоэлектрической точки сложного оксида на бинарном сплаве, в свою очередь, может зависеть от изоэлектрических точек оксидов, входящих в состав оксидной пленки. Так, величина изоэлектрической точки поверхности легированного танталом алюминиевого сплава лежит между изоэлектрическими точками Al_2O_3 и Ta_2O_5 . Такую же тенденцию наблюдали для ряда порошков смешанных оксидов. В [64] было показано, что добавление к порошку оксида алюминия (имеющему изоэлектрическую точку $pH_{изтп} = 9,1$) 0,5–1 ат.% TiO_2 ($pH_{изтп} = 5,3$) приводит к снижению изоэлектрической точки смешанного порошка до 7,5, а введение от 0,5 до 1 ат.% MgO ($pH_{изтп} = 12,4$) приводило к увеличению $pH_{изтп}$ смеси до 9,6. Аналогичные эффекты наблюдались со смешанными оксидами $Al_2O_3 - TiO_2$ [65], $Al_2O_3 - SiO_2$ [66], $RuO_2 - IrO_2$ [67], $Fe_2O_3 - SiO_2$ [25] и Zn_2SiO_4 [68]. В литературе представлены попытки количественно соотнести величину изоэлектрической точки сложного оксида с изоэлектрическими точками его компонентов [64, 68], которые не имели успеха. Однако в первом приближении можно использовать закон идеального смешения для поверхностного сплава, у которого поверхностный оксид состоит из основного оксида (например, Al_2O_3) и добавленного (имплантированного) оксида M_xO_y :

$$pH_{изтп, alloy} = f_{M_xO_y} pH_{изтп, M_xO_y} + (1 - f_{M_xO_y}) pH_{изтп, Al_2O_3} \quad (30)$$

где $f_{M_xO_y}$ – доля поверхности оксида, покрытая оксидом имплантированного компонента, а $pH_{изтп, M_xO_y}$ – изоэлектрическая точка оксида имплантированного компонента.

Для каждого из рассматриваемых здесь ионно-имплантированных образцов, результирующая поверхностная концентрация имплантированных частиц всегда составляла 10 атомных % или менее, так, что в первом приближении $f_{M_xO_y}$ и $(1 - f_{M_xO_y}) pH_{изтп, Al_2O_3}$ принимаются за константы. Таким образом, при $m_2 = f_{M_xO_y}$ и $b_2 = (1 - f_{M_xO_y}) pH_{изтп, Al_2O_3}$ уравнение (30) принимает вид (31):

$$pH_{изтп, alloy} = m_2 pH_{изтп, M_xO_y} + b_2 \quad (31)$$

или (32):

$$pH_{изтп, alloy} = h(pH_{изтп, M_xO_y}) \quad (32)$$

В результате предложена следующая зависимость (33):

$$E_{питт} = f\{g[h(pH_{изтп, M_xO_y})]\} \quad (33)$$

или (34):

$$E_{питт} = f(pH_{изтп, M_xO_y}) \quad (34)$$

Таким образом, потенциал питтингообразования поверхностного сплава зависит от изоэлектрической точки оксида [25, 50].

Поверхностное легирование влияет на кинетику зарождения питтингов тремя

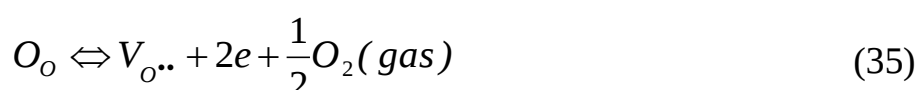
способами, как видно из уравнения (18). Это (а) влияние легирующих компонентов на изоэлектрическую точку, которое связано с константой диссоциации кислоты K_1 , появляющейся в знаменателе уравнения (18), (б) влияние легирования на теплоту адсорбции хлорид-иона и (в) влияние состава сплава на концентрацию кислородных вакансий (V_o).

Что касается первого эффекта, то, например, при имплантации тантала в алюминий результирующая изоэлектрическая точка поверхности уменьшается с $pH_{изтп} = 9,5$ до $pH_{изтп} = 5,0$. Это значение pK_1 обычно на 1–2 единицы ниже, чем $pH_{изтп}$, поэтому в случае погружения в 0,1 М NaCl (с pH 7) мы имеем $pK_1 < pH_{изтп} < pH$ или $K_1 \gg [H^+]$, так, что коэффициент $([H^+] + K_1)$ в знаменателе уравнения (24) равен примерно K_1 . Таким образом, при постоянном pH, когда изоэлектрическая точка поверхности $pH_{изтп}$ уменьшается, K_1 увеличивается. Это, в свою очередь, означает, что ток питтинга соответственно уменьшается, так, что для достижения критического значения плотности тока $i_{крит}$ для питтинговой коррозии требуется большее значение E . Таким образом, наблюдается увеличение критического потенциала питтингообразования.

Теперь, рассмотрим второй эффект, т.е. влияние уменьшения $pH_{изтп}$ на теплоту адсорбции хлорид-иона. Когда образовавшаяся оксидная пленка на поверхности сплава становится не положительно, а отрицательно заряженной, то ион Cl^- взаимодействует с отрицательно заряженной поверхностью, и теплота адсорбции Cl^- -иона уменьшается. Это также означает, что анодный ток i_a соответственно снижается. Таким образом, требуется большее значение E , чтобы достичь критического значения плотности тока $i_{крит}$ для питтинговой коррозии, или имеет место увеличение критического потенциала питтингообразования.

Другие различные величины, включающие кинетические параметры, не зависят от условий ионной имплантации. Количество легирующих компонентов всегда было порядка 10^{16} ион/см². Таким образом, питтинговая коррозия слоя металла на границе раздела металл/оксид всегда происходила в слое, богатом алюминием (основным компонентом сплава) так, что состав легированного слоя мало влиял на процесс питтинговой коррозии. На самом деле, когда питтинги зарождаются, они всегда полностью проникают через ионно-имплантированную область поверхности субстрата.

Далее, рассмотрим влияние поверхностного легирования на концентрацию кислородных вакансий. Ионная имплантация позволяет разместить имплантированный ион либо в междоузлия, либо в места замещения в решетке – «хозяине». Предположим сначала, что имплантированный катион имеет более высокую валентность, чем катион основной оксидной пленки. Для сохранения нейтральности заряда в оксидной пленке замена, например, иона Al^{3+} , например, ионом Si^{4+} , должна сопровождаться присоединением электрона к оксидной пленке. Это приводит к соответствующему уменьшению концентрации кислородных вакансий в оксидной пленке, согласно уравнению (35):



где O_o – кислород в узле решетки оксида, так, что:

$$K = [V_{O..}] n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (36)$$

здесь $[V_o]$ – концентрация кислородных дефектов, а n – концентрация электронов в оксидной пленке. С увеличением концентрации электронов в оксидной пленке происходит одновременное уменьшение концентрации кислородных вакансий и, соответственно, уменьшение склонности ионов хлора к транспорту через оксидную пленку по анионным вакансиям. Уменьшение $[V_o]$ означает, что анодный ток i_a также уменьшается, так, что требуется большее значение E , чтобы достичь критического значения плотности тока $i_{\text{крит}}$ для питтинговой коррозии. Таким образом должно произойти увеличение критического потенциала питтинга. Это результат, наблюдаемый экспериментально, когда имплантированные Ta^{5+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Zr^{4+} и Mo^{4+} ионы увеличивают потенциал питтингообразования алюминия, покрытого оксидом [25].

Если же имплантированный катион имеет более низкую валентность, чем валентность катиона основного компонента оксидной пленки, то будет происходить уменьшение концентрации электронов в оксидной пленке, увеличение концентрации кислородных вакансий, и снижение критического потенциала питтинга [23]. Это результат, наблюдаемый экспериментально, когда имплантированные ионы Zn^{2+} или Li^+ снижают потенциал питтинга алюминия, покрытого оксидом.

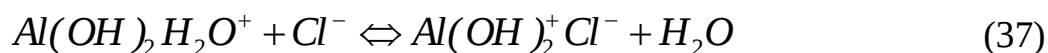
Увеличение концентрации кислородных вакансий в приповерхностной области алюминия вследствие предварительного электронного облучения поверхности приводило к снижению потенциала питтинга [69].

Итак, три рассмотренных в [23] фактора действуют совместно либо на увеличение, либо на уменьшение потенциала питтинга. То есть, изменение изоэлектрической точки оксидной пленки приводит к изменению поверхностного заряда оксида, что влияет, как на адсорбцию хлорид-ионов, так и на их транспорт через оксидную пленку.

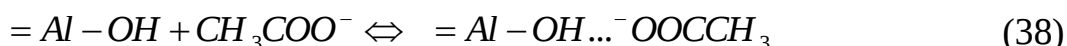
Было показано [25], что критический потенциал питтинга является функцией потенциала верхнего слоя поверхности алюминия, покрытого оксидом. Для ряда сплавов, в которых основной металл (и основной оксид) удерживается фиксированным, потенциал поверхностного слоя является функцией изоэлектрической точки оксидной пленки на поверхности сплава, которая, в свою очередь, определяется изоэлектрической точкой оксида легирующего элемента. Таким образом, критический потенциал питтингообразования бинарного поверхностного сплава связан с изоэлектрической точкой оксида разрешающего элемента в бинарных сплавах. Например, было экспериментально определено [25], что изоэлектрическая точка оксидной пленки на поверхности алюминия с танталом, находится между Al_2O_3 и Ta_2O_5 , что свидетельствует о том, что ионная имплантация изменяет изоэлектрическую точку образующейся оксидной пленки.

Формирование поверхностных силоксановых нанослоев для контроля поверхностного заряда и склонности металлов к питтинговой коррозии

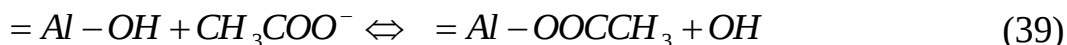
В работах [21, 22, 24, 70] показано, что влиять на зарядные и ионообменные свойства поверхности можно не только меняя химический состав поверхностного слоя, используя бинарные сплавы, но и формируя на поверхности металла инородные прочно связанные слои, либо несущие ионообменные функциональные группы, либо нейтрализующие имеющийся заряд поверхности. Оксидно–гидроксидные пассивные пленки на металлах, например на алюминии, железе и магнии положительно заряжены и обладают анионообменными свойствами [21, 22, 70]. При этом активаторы локальной коррозии способны замещать координированную воду в матрице гидроксида (вследствие ионного обмена) и адсорбироваться на положительных центрах поверхности:



В соответствии с [71], состав адсорбционных центров на оксиде алюминия может быть представлен формулой $[AlO_4 \cdot Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Увеличение pH электролита приводит к уменьшению положительного заряда поверхности (вследствие нейтрализации положительных анионообменных центров) и, как следствие, к уменьшению склонности металлов к депассивации. Термодинамическое рассмотрение [72] процесса адсорбции различных анионов (салицилат, хлорид, ацетат) показало, что адсорбция происходит в первую очередь на положительно заряженных центрах оксида алюминия (равновесие (12)). Возможна также специфическая адсорбция с образованием водородных связей на незаряженных гидроксидных группах поверхности:



Менее 2% всех адсорбционных взаимодействий происходит с замещением/гидроксидной группы [21]:



В ряде других работ [17, 72] по адсорбции анионов слабодиссоциированных кислот на гидроксидах показано, что для протекания адсорбционных процессов необходима кислотность среды ($pH_{эл}$), при которой существует положительный заряд поверхности гидроксида и отрицательный заряд адсорбирующегося аниона L^{n-} ($pK\alpha_L^- < pH_{эл} < pH_{изтп}$). Эти результаты подтверждаются данными по флотационному разделению минералов [73].

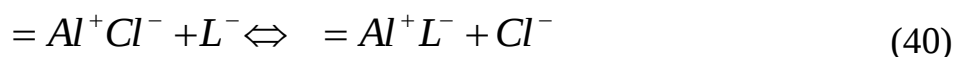
Известные механизмы депассивации металлов включают адсорбцию Cl^- на поверхности, замещение координационной воды или гидроксид иона [18, 19, 74–77] в поверхностной пассивной пленке. При этом отмечено включение ионов-депассиваторов в решетку оксида [78].

С использованием представлений о ионном обмене Cl^- в пассивных пленках,

предложен механизм депассивации никеля, железа и нержавеющей сталей [21, 79]. Для хром и молибден содержащих нержавеющей сталей наблюдали наличие биполярной оксидной пленки, обладающей катион-селективными свойствами (из-за присутствия CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-}). Такая пленка определяет сопротивление этих сталей депассивации под действием Cl^- ионов [80, 81]. Отмечено, что рост устойчивости к депассивации Fe–Cr–P сплавов связано с формированием катион-селективной пленки, содержащей фосфат-ионы [82].

В [21] было изучено влияние анионного состава электролита на электрохимическое поведение алюминия. Были сняты анодные поляризационные кривые, полученные в 0,1 М NaCl (рН 6,1) в присутствии ряда анионов, не обладающих окислительными свойствами и показано, что введение в электролит SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ приводит к облагораживанию потенциала питтингообразования, а ClO_4^- и CH_3COO^- – к его разблагораживанию (относительно значения $E_{\text{пит}}$ в фоновом электролите).

Конкурирующая адсорбция ряда анионов на гидратированных оксидах описывается законом действующих масс (40):



Термодинамическая константа обмена $K_{\text{Cl}}^{\text{L}^-}$ (41) равна:

$$K_{\text{Cl}}^{\text{L}^-} = \frac{[\text{Cl}^-][\text{L}_s^-]}{[\text{L}^-][\text{Cl}_s^-]} \frac{\gamma_{\text{Cl}^-} - \gamma_{\text{L}}^s}{\gamma_{\text{X}} - \gamma_{\text{Cl}^-}^s} \quad (41)$$

Коэффициент селективности ионообменника $C_{\text{Cl}^-}^{\text{L}^-}$:

$$C_{\text{Cl}^-}^{\text{L}^-} = \frac{[\text{Cl}^-][\text{L}_s^-]}{[\text{L}^-][\text{Cl}_s^-]} \quad (42)$$

Оксид алюминия при рН, меньшем $\text{pH}_{\text{изтп}}$ является слабоосновным анионообменником и может использоваться для хроматографического разделения анионов [83]. Был предложен ряд относительной селективности анионов на Al_2O_3 (рН 5–6) [84]: $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_3^{2-}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{CrO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{NO}_2^-$; $\text{NCS}^- > \text{I}^-$; $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \gg \text{MnO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{S}^{2-}$. Как видно, селективность определяется образованием наиболее термодинамически устойчивых и труднорастворимых соединений с Al^{3+} . Наиболее активные депассиваторы алюминия (I^- , Br^- , Cl^- , ClO_4^- , CH_3COO^-) располагаются в конце ряда селективности и имеют наименьшую сорбционную способность и химическое сродство к поверхности оксида. Анионы, находящиеся в начале ряда, обладают ингибирующим действием по отношению к питтинговой коррозии алюминия [21].

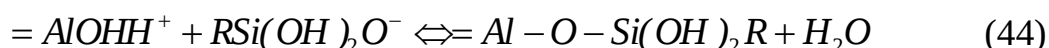
В соответствии с данными по кинетике миграции ионов различной природы через ионообменные мембраны можно предполагать, что подвижность L^-

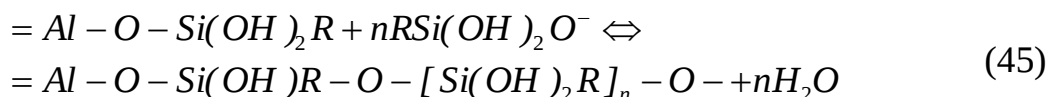
определяется их химическим взаимодействием с фиксированными ионообменными группами матрицы оксида [21]. Вследствие этого, анионы, образующие наиболее термодинамически устойчивые (комплексные или труднорастворимые) соединения с катионом Al^{3+} , имеют наименьшую скорость проникновения (наибольшее перенапряжение питтингообразования η) через оксидно-гидроксидную мембрану $Al_2O_3/Al(OH)_3$.

$$E_{\text{пит}} = E_{Al/Al_3}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{L^-} + \eta \quad (43)$$

Показано [21] существенное влияние адсорбции L^{n-} на $=AlOH_2^+$ центрах поверхности на депассивацию и ее ингибирование в присутствии Cl^- ионов. Можно предполагать, что коэффициент селективности для L^{n-} (17) вносит вклад в термодинамическую величину перенапряжения депассивации η_{Al} в присутствии Cl^- -ионов (уравнение (18)). Увеличение сродства аниона к матрице оксида с образованием соединений $=Al^+ L^-$ может уменьшать адсорбцию и миграционный поток Cl^- -иона к межфазной границе Me/MeO_x . Образование термодинамически устойчивых соединений (например, фторидных и оксалатных комплексов алюминия и магния [85]) препятствует протеканию питтинговой коррозии металлов в Cl^- -содержащих средах.

Кроме того, известно [21], что образование солевых и чужеродных гидроксидных пленок на поверхности металлов (например, фосфатных, оксалатных, силикатных, хромгидроксидных) изменяет свойства поверхности основного металла и способно уменьшать его склонность к локальным видам коррозии. Вследствие этого было рассмотрено влияние поверхностных чужеродных фаз на склонность металлов к депассивации, для чего было изучено электрохимическое поведение металлов (Al, Mg и углеродистой стали Ст3), поверхность которых была модифицирована органосиланами из водных растворов, где силаны гидролизуются с образованием силанолов $(OH)_3SiR$. В случае алюминия, методом пьезокварцевого микровзвешивания показана значительная поверхностная активность силанолов. Уже при концентрации раствора винилтриэтоксисилана (ВТЭС: $CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$) равной $5 \cdot 10^{-8}$ М наблюдали формирование одного-двух монослоев адсорбата (масса одного статистического монослоя ВТЭС с учетом взаимодействия с водой составляет $0,9-1,0 \cdot 10^{-6}$ г/см²). При $[ВТЭС]=0,1$ М на поверхности алюминия образуется слой толщиной 90–100 Å. Аминосиланол $(OH)_3Si(CH_2)_3NH_2$ (γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПС)) адсорбируется с образованием силоксанового полимера толщиной 80–100 Å. Однако, весовые измерения показывали меньший прирост массы АПС в сравнении с ВТЭС, что объясняли растворением алюминия в водном растворе АПС [21]. Адсорбцию силантриола на поверхности алюминия можно представить следующими уравнениями:



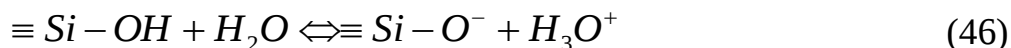


Триметилэтоксисиланол (ТМЭС) (CH_3SiOH -моносиланол) не образует поверхностный силоксановый полимер, поскольку имеет только одну легко гидролизуюмую этокси- группу. Для него возможно только монослойное заполнение поверхности молекулами силана/силанола, при этом каждая молекула связана с поверхностью связями $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$. Это подтверждается тем, что измеренная толщина слоя адсорбата составила $10 \text{ \AA}$ [21]. Строение силоксановых полимеров на неорганических подложках представлено в [50]. Адсорбат состоит из силоксановых олигомеров со связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и имеющих в структуре непрореагировавшие по реакции (45) силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Около 30% силанольных групп не вступают в реакцию поликонденсации (45) и остаются свободными. Три-четыре монослоя имеют равномерное заполнение на поверхности металла. Дальнейший рост поверхностных силоксановых полимеров происходит не равномерно. Эллипсометрические данные измерений толщин пленки показали неравномерность заполнения поверхности (интервал толщин для одного образца Al был от 2 до 10 нм) [21].

Было рассмотрено электрохимическое поведение поверхностей металлов с адсорбированными силоксановыми олигомерами и показано значительное уменьшение склонности Mg , Al , углеродистой стали Ст3 к локальной коррозии при модификации поверхности винилсиланом (ВТЭС) и активация коррозии алюминия в хлорид-содержащих растворах после модификации его поверхности аминсиланом (АПС) [21, 22, 24, 86]. Адсорбция ВТЭС на алюминии приводит к увеличению критического потенциала питтингообразования ($\Delta E_{\text{пит}}$) на 250 мВ [21]. Изучение влияния различных количеств адсорбата на анодное поведение алюминия в 0,1 М растворе NaCl показало [21], что адсорбция ВТЭС из пара в количестве одного монослоя и около двух монослоев при модификации из разбавленного водного раствора с концентрацией $7 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ приводит к увеличению анодной поляризуемости электрода. Повышение концентрации ВТЭС в модифицирующем растворе (до 0,28 мМ), приводящее к увеличению количества адсорбата на поверхности, обеспечивает большее увеличение $E_{\text{пит}}$. На изотерме адсорбции ВТЭС из водного раствора наблюдали площадку, возникающую из-за равномерного заполнения поверхности силоксаном в количестве трех-четырех монослоев при концентрации раствора силана от 1 мкМ до 0,1 мМ [21]. Повышение концентрации ВТЭС (больше 0,1 мМ) сопровождается ростом толщины силоксанового слоя, но не его ингибирующей способности по отношению к процессу депассивации металла хлорид-ионами. Предполагают [21], что ингибирующий эффект оказывает только равномерно адсорбированный слой силоксанового олигомера в количестве трех-четырех монослоев, при заполнении которых пропорционально увеличивается $E_{\text{пит}}$.

Для изучения влияния кислотности электролита на свойства поверхностных силоксановых соединений после адсорбции силана на Al (из 0,1 М водного раствора ВТЭС) электрод переносили в 0,1 М раствор NaCl , pH которого меняли

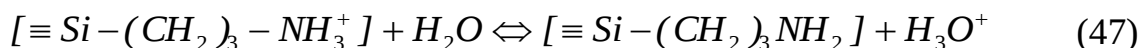
от 3,6 до 10,2. Показано [21], что изменение pH фонового электролита мало влияло на локальное анодное растворение немодифицированного алюминия ($E_{\text{пит}} = -0,4$ В). При наличии на поверхности силоксанового полимера, наблюдали повышение $E_{\text{пит}}$ с ростом pH раствора. Наибольшее увеличение $E_{\text{пит}}$ происходило при переходе от нейтральной среды к щелочной. Как было отмечено выше, силоксановые олигомеры содержат около 30% силанольных групп Si–OH, способных к кислотной диссоциации (46):



В соответствии с [21, 72, 50] pK_a силанольной группы R–Si–OH в зависимости от R находится в интервале 3–8. Таким образом, при изменении pH-электролита, вследствие кислотной диссоциации силанольных групп Si–OH в матрице силоксанового полимера возможно зарядение силоксанового слоя с образованием фиксированных отрицательных зарядов (в соответствии с равновесием (46)). Последнее будет уменьшать адсорбцию и миграцию отрицательно заряженных Cl^- -ионов, вследствие воздействия электростатических сил.

Триметилсиланол $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ при адсорбции из водной фазы не образует силоксанового полимера (т.к. имеет только одну легкогидролизуемую $=\text{Si}-\text{OH}$ группу) и не демонстрирует ингибирующих свойств по отношению к процессу депассивации Al и Mg.

С другой стороны, положительное зарядение поверхности после адсорбции силанов приводит к облегчению депассивации металла из-за облегчения адсорбции хлорид-ионов. Такое положительное зарядение поверхности металла обеспечивается предварительной адсорбцией аминосиланола. В соответствии с [71,2] pK_a аминогруппы в молекуле $(\text{OH})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ близок к 10,2. Это означает, что при $\text{pH}_{\text{эл}} < pK_a$ аминогруппа будет нести положительный заряд (уравнение (47)).



Наличие положительно заряженных аминогрупп в матрице силоксана способствует адсорбции отрицательно-заряженных хлорид-анионов и, как следствие этого, увеличению склонности металлов к депассивации. Так, модифицирование поверхности алюминия аминосиланом вызывало уменьшение $E_{\text{пит}}$ на 80 мВ в 0,1 М NaCl (pH 6,1) (по сравнению с немодифицированным металлом) и на 110 мВ в 0,01 М NaCl (pH 6,1). Увеличение pH электролита до 10,2 приводило к уменьшению активирующего влияния аминогрупп АПС вследствие смещения кислотного равновесия (47) вправо [21].

Предварительная адсорбция ВТЭС на Mg полностью подавляет питтинговую коррозию металла в 0,1 М NaCl (pH 9,1), что проявлялось в уменьшении скорости коррозии примерно в 100 раз [21, 22]. Аминосодержащий поверхностный слой (образующийся после модификации поверхности АПС), первоначально активирует и увеличивает скорость коррозии (инкубационный период развития процесса коррозии не наблюдался). Затем, аминосилоксановые поверхностные

олигомеры начинают проявлять ингибирующие свойства.

Поскольку рН исходного раствора был равен 9,1, равновесие (47) было смещено влево и аминогруппы навязывали поверхности положительный заряд. В процессе коррозии рН электролита стабилизируется около 10,4. При этом происходит диссоциация аминогруппы (равновесие (47) смещается вправо), плотность положительного заряда поверхности снижается, а силоксановый слой начинает проявлять ингибирующие свойства (отрицательное заряджение поверхностного слоя из-за диссоциации силанольной группы – смещение равновесия (46) вправо). Анодные поляризационные кривые магния также показали увеличение анодной поляризуемости электрода при модифицировании винил- и фенилтриэтоксисиланами и ее уменьшение в случае аминосилоксановых привитых олигомеров [21].

В 0,1 М растворе NaCl (рН 4) привитые винилсилоксановые олигомеры на углеродистой стали Ст3 не оказывают заметного воздействия на анодное поведение металла (равновесие (46) смещено влево). В этих же условиях аминосилоксан оказывал значительное активирующее действие на скорость анодного растворения стали (наблюдали увеличение плотности анодного тока (i_a) приблизительно в 30 раз), вследствие наличия положительно заряженных аминогрупп в матрице силоксанового слоя [21]. Увеличение рН до 11,5 приводит к значительному ингибирующему эффекту ВТЭС (уменьшение i_a в 50 раз). В этих условиях (рН 11,5) аминосилан также начинает ингибировать растворение стали. Уменьшение скорости анодного растворения металла (т.е. увеличение устойчивости пассивного состояния в Cl^- -электролите) было вызвано отрицательным заряджением поверхности, не только для ВТЭС, но и для АПС (равновесия (46) и (47) смещаются вправо при изменении рН от 4 до 11,5). Увеличение устойчивости пассивного состояния Ст3 при адсорбции ВТЭС наблюдали и в сульфатсодержащих электролитах [21].

На основании вышеприведенных экспериментальных данных был предложен ионообменный механизм влияния привитых силоксановых соединений на процесс адсорбции поверхностью металла Cl^- -ионов [21, 22]. В случае применения нефункциональных силанолов $\text{RSi}(\text{OH})_3$, имеющих силанольные группы $=\text{Si}-\text{OH}$, способные к кислотной диссоциации с образованием $=\text{Si}-\text{O}^-$, на поверхности образуется силоксан со свойствами катионообменника слабокислого типа, который препятствует сорбции Cl^- . Наличие в этом слое положительно заряженных аминогрупп (слабоосновный ионообменник) увеличивает анионообменные свойства поверхности металла и способствует адсорбции Cl^- . В последнем случае, вследствие различной селективности аминогрупп $=\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ к анионам различного типа (при наличии в электролите анионов нескольких сортов) возможно изменение сорбционной способности анионообменника по отношению к Cl^- -ионам. Так, аминосодержащие ионообменные смолы имеют большую селективность к SO_4^{2-} , чем к Cl^- [21]. Поэтому, введение в хлорид-содержащий электролит SO_4^{2-} -ионов приводило к изменению активирующего воздействия аминосилоксановых олигомеров по

отношению к депассивации алюминия Cl^- -ионом на ингибирующее. Если в смешанном электролите 0,01 М NaCl – 0,1 М Na_2SO_4 алюминий проявляет свойства неполяризуемого анода, то поверхностная модификация аминсиланом приводит к пассивации электрода. Преимущественная адсорбция SO_4^{2-} на аминных ионообменных центрах приводит к уменьшению анионообменных свойств поверхности по отношению к Cl^- , являющемуся ионом-депассиватором алюминия. Ионообменные свойства оксид-гидроксидов металлов и кремнезема, модифицированных силанами, приведены в обзоре [87].

Было рассмотрено влияние адсорбции силоксановых олигомеров на строение двойного электрического слоя [21]. Поверхности Al, Mg и Fe, имеющие гидратированные оксидные пленки, заряжены положительно в нейтральных и слабощелочных электролитах (при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{изтп}}$). В этих условиях поверхность обладает свойствами слабоосновных ионообменников и способна адсорбировать анионы электролита. При конкурирующей адсорбции на анионообменных центрах $\text{Me}-\text{OH}_2^+$ возможно замещение Cl^- -иона депассиватора анионом-ингибитором, имеющим большую селективность по отношению к указанным центрам. Поверхностное модифицирование несколькими монослоями силоксановых олигомеров, образующих устойчивые к гидролизу связи $\text{M}-\text{O}-\text{Si}$, способно изменять заряд и ионообменные свойства поверхности. Наличие отрицательно заряженных $\text{Si}-\text{O}^-$ групп изменяет знак заряда поверхности с положительного на отрицательный. Последнее приводит к уменьшению поверхностной концентрации Cl^- (уравнение (48)). Повышение положительного заряда, при наличии протонированных амино-групп, приводит к увеличению сорбционных свойств поверхности. Величина поверхностной концентрации a_{Cl^-} входит в уравнение (49) для потенциала питтингообразования $E_{\text{пит}}$ и оказывает на него влияние [21]. Предполагают, что в величину перенапряжения питтингообразования η_{Al} входит скачок потенциала на межфазной границе гидроксид – электролит, который зависит от строения двойного электрического слоя [21].

$$a_{\text{Cl}^-}^s = a_{\text{Cl}^-} \exp(-zF\phi / RT) \quad (48)$$

$$E_{\text{пит}} = E_{\text{Al} / \text{AlCl}_3}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}^s + \eta_{\text{Al}} \quad (49)$$

Наличие отрицательного скачка потенциала (вследствие перезарядки поверхности) (рисунок 6) будет уменьшать миграционный поток анионов депассиватора к поверхности металла (увеличивать перенапряжение η_{Al}) по причинам электростатического характера.

Рассмотрение влияния заряда поверхности металла на процесс питтингообразования указывает на то, что для ингибирования депассивации необходимо создание поверхностных гидролитически устойчивых фаз, несущих отрицательный заряд и обладающих катионообменными свойствами.

В [22] рассмотрена модель депассивации металла вследствие миграции анионов L^{n-} через оксидно-гидроксидную пленку (ионообменный механизм адсорбции и миграции через анионообменную мембрану к межфазной границе

Al–Al₂O₃).

Растворение металлов в пассивном состоянии при участии потенциалопределяющих H₃O⁺, OH[–] ионов описывается кинетическим уравнением (50) растворения оксида и выражением для скачка потенциала (6) на межфазной границе оксид–электролит [88]

$$i = i_0 \exp(\alpha F \Delta \phi_n / RT) \quad (50)$$

$$\Delta \phi_n = RT / 2F (pH - pH_{\text{нэт}}) \quad (51)$$

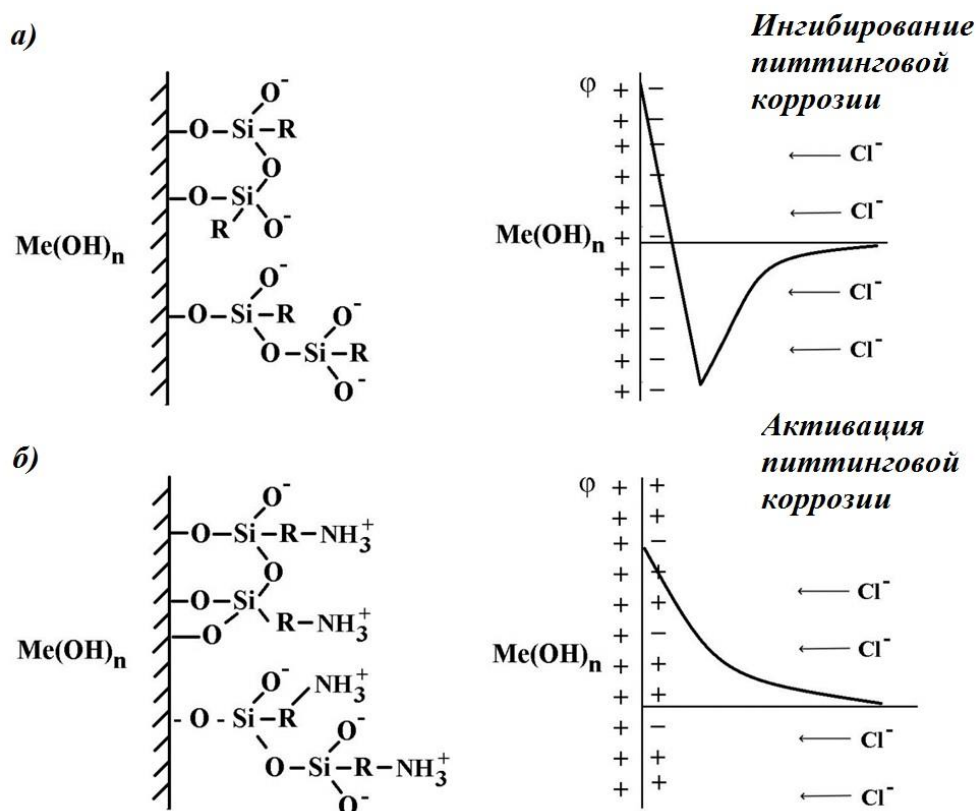


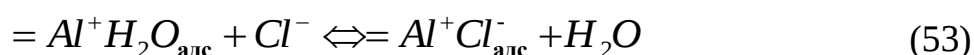
Рисунок 6. Схема строения поверхностного силоксанового слоя и распределение потенциала при модификации поверхности металла: а – ВТЭС, б – АПС.

В формировании скачка потенциала на границе оксид–электролит могут участвовать ионы, специфически взаимодействующие с поверхностью. Для одной ионной формы потенциал Доннана (реакция (52)) определяется активностью иона на поверхности и в объеме раствора [22]:

$$\phi_D = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{aq}}{a_i^s} \quad (52)$$

Как отмечалось выше, анионы по адсорбционной способности на поверхности Al₂O₃ представлены рядом их селективности [84]: OH[–] > PO₄^{3–} > C₂O₄^{2–} > F[–] > SO₃^{2–}; Fe(CN)₆^{4–}; CrO₄^{2–} > S₂O₃^{2–} > SO₄^{2–} > Fe(CN)₆^{3–} > Cr₂O₇^{2–} > NO₂[–]; NCS[–] > I[–]; Br[–] > Cl[–] > NO₃[–] > MnO₄[–] > ClO₄[–] > CH₃COO[–] > S^{2–}.

Можно видеть, что повышенную адсорбционную способность имеют анионы, образующие наиболее термодинамически устойчивые соединения с Al^{3+} (гидроксид, фосфат, оксалат, фторид) и, по-видимому, они будут потенциалопределяющими в водных электролитах для межфазной границы оксид алюминия – электролит. Анионы-активаторы питтинговой коррозии металлов (Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , ClO_4^- , CH_3COO^-) располагаются в конце ряда селективности и имеют наименьшее химическое сродство к оксидной поверхности. Полагают, что эти ионы-активаторы должны адсорбироваться электростатически (уравнение (53)) при потенциалопределяющей функции ионов OH^- , H_3O^+



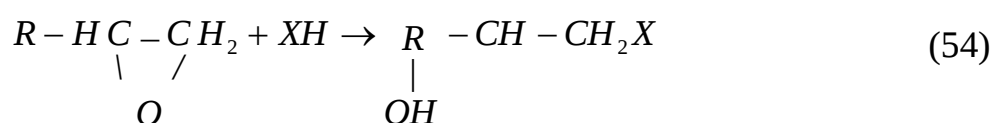
Термодинамические расчеты и экспериментальные данные [22, 72, 85] показывают, что адсорбция Cl^- , CH_3COO^- преобладает на положительно заряженных адсорбционных центрах оксида алюминия, а замещение гидроксидной группы или кислорода в матрице оксида происходит менее, чем в 2% случаев адсорбционных взаимодействий. Отсутствие специфической адсорбции было подтверждено независимостью $pH_{\text{итп}}$ оксида от концентрации Cl^- [22].

Ионы H_3O^+ и OH^- , кроме того, что являются потенциалопределяющими, оказывают влияние и на процесс питтингообразования. Известна тенденция к увеличению $E_{\text{пит}}$ с повышением pH электролита, что может быть обусловлено нейтрализацией положительно заряженных адсорбционных центров и усилением пассивности оксида. Отмечалось, что атомарный водород, вводимый в пассивную пленку железа и окисляемый до ионов гидроксония, активирует депассивацию металла, протонируя пассивирующий оксид [22]. Анионная активация может определяться миграцией Cl^- через ионообменную мембрану в электрическом поле оксида и межфазной границы оксид-электролит. Подвижность анионов различной природы зависит от их химического (электростатического) взаимодействия с фиксированными в матрице мембраны ионообменными группами ($=AlOHn^+$). Имея к ним наименьшее сродство, хлорид-ионы легче других проникают к межфазной границе $Al-Al_2O_3$. Это предположение хорошо согласуется с наибольшими в ряду анионов коэффициентами поверхностной диффузии Cl^- -ионов на Al_2O_3 [22].

Чтобы ингибировать проникновение анионов-депассиваторов через оксидную пленку и их участие в анодном растворении металла, необходимо сформировать гидролитически стабильную поверхностную фазу, которая изменила бы заряд поверхности оксида с положительного на отрицательный. Выше было [21] описано, как поверхностные силоксановые полимерные слои, несущие ионогенные группы и меняющие поверхностный заряд металла, влияют на депассивацию алюминия в хлорид-содержащих электролитах. Для количественного описания системы необходимо было сформировать и исследовать специфически адсорбированный заряженный монослой определенного состава и строения. Для этого в [22] были выбраны органосиланы

с ионогенными группами, монослойно адсорбируемые поверхностью и образующие при этом привитые ионообменники с хорошо изученными свойствами [89].

По методикам [89], синтезировали силаны, содержащие ионогенные группы. Исходным соединением являлся γ -глицидоксипропилтриэтоксисилан (ГПС), содержащий оксирановый цикл в органическом радикале, при раскрытии которого в молекулу были введены ионогенные концевые группы:



где R: $-\text{CH}_2(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

X: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $[-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3]\text{Г}$.

Так были получены сульфосодержащий силан (СУЛС), иминодиацетатный силан (ИДАС), силан, содержащий третичную аминную (ДАС) и четвертичную аммонийную группы (ТАС).

Органосиланы $R_n\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}$ образуют химические связи $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$ с поверхностными гидроксидными группами оксида металла [24, 50], что позволяет прививать к металлической поверхности упорядоченные органические слои контролируемой толщины и молекулярной структуры. Пьезокварцевым микровзвешиванием была изучена адсорбция силанов, содержащих ионогенные группы на поверхности алюминия. В интервале концентраций ГПС в воде от 9 мкМ до 5 мМ степень заполнения поверхности линейно увеличивалась от 0,4 до 3,3 $\text{мол}/\text{нм}^2$. Далее, вплоть до концентрации силана 50 мМ степень заполнения поверхности не менялась. Адсорбционное равновесие устанавливалось менее чем через 10 мин. Для последующих электрохимических и коррозионных испытаний силаны адсорбировали из 30 мМ раствора, получая заполнение поверхности (θ), близкое к монослойному (ГПС–3,3; СУЛС–5,73; ИДАС–3,183; ДАС–2,9; ТАС–3,01 $\text{мол}/\text{нм}^2$). Часовая выдержка полученных металлических поверхностей в бидистиллированной воде не вела к уменьшению массы, что указывало на необратимую сорбцию силанов. Оксидная пленка на чистой поверхности алюминия в течение первых 10 мин абсорбирует некоторое количество воды [27]. В 1 мМ растворе NaCl алюминий корродировал локально, теряя 5 $\text{мкг}/\text{ч}$ с 1 см^2 реальной поверхности. ИДАС ингибировал, а ТАС активировал коррозию.

Анализ потенциодинамических поляризационных кривых [22, 73] показал, что адсорбция ГПС, не содержащего в органическом радикале ионогенных групп, повышает анодную поляризуемость алюминия. Введение сульфо- или иминодиацетатных групп в органический радикал силана усиливает это действие, а аминная и аммониевые группы стимулируют депассивацию электрода.

С ростом pH от 3 до 10 потенциал немодифицированного алюминия повышается на 40 мВ. Привитый на поверхность ИДАС (содержащий отрицательно-заряженную иминодиацетатную группу) усиливает этот эффект –

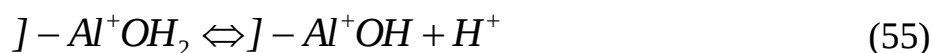
росту pH с 4 до 10,2 соответствует повышение $E_{\text{пит}}$ на 120 мВ. Силан, содержащий третичноаминную группу (ТАС) обеспечивает повышение $E_{\text{пит}}$ до 155 мВ с ростом pH с 6,1 до 10,2. Напротив, влияние кислотности электролита на ход поляризационной кривой для силанов с четвертичной аммонийной и сульфогруппами незначительно.

При значениях потенциала электрода, превышающих $E_{\text{пит}}$, с началом анионной активации алюминиевый анод теряет поляризуемость. Прививка к поверхности алюминия ГПС, ИДАС и СУЛС ведет к увеличению наклона анодных поляризационных кривых, а силаны с аммонийной или аминогруппами не оказывают влияние на поляризуемость электрода [22].

Эллипсометрически на алюминии было определено образование слоя сульфосилана толщиной 10 Å [90]. Степени заполнения поверхности молекулами силана и вид изотермы адсорбции для исходного ГПС указывали на мономолекулярность поверхностного слоя для всех описанных в [22] силанов. Относительно небольшие площади, занимаемые молекулой (20–30 Å²) давали основание предполагать образование организованных поверхностных пленок типа Ленгмюр-Блоджетт.

Органосиланы с короткими винил- и аминопропильными радикалами при адсорбции из водного раствора формировали поверхностный силоксановый полимер толщиной до 10 нм [22, 90]. По-видимому, с увеличением длины органического радикала в молекуле устойчивость полимерной структуры уменьшается, и пространственно более выгодным становится монослойное заполнение поверхности адсорбатом. При адсорбции силаны образуют химические связи с гидроксильной поверхностью металла (Al–O–Si), а органические радикалы с концевыми функциональными группами располагаются перпендикулярно к поверхности. Возможно закрепление молекулы одной, двумя или тремя металл – силоксановыми связями, в зависимости от числа легкогидролизированных групп в молекуле силана. Образующиеся алюмосилоксановые связи устойчивы к гидролизу в воде, что обеспечивало необратимую адсорбцию силоксанового монослоя на поверхности алюминия [73].

Как обсуждалось выше, поверхностный заряд немодифицированной поверхности металла определяется равновесиями [90]



Из значений $pK_a=7,9$ (равновесие 10) и $pK_a=9,1$ (равновесие 11) и поверхностной плотности $\text{Al}_T=1,25$ моль/г (т.е. 155 Å² на место) [90] можно рассчитать соотношение групп, определяющих заряд ($[\text{AlO}^-]$, $[\text{AlOH}]$, $[\text{Al}^+\text{OH}_2]$) (57), (58), (59) и поверхностную плотность заряда:

$$[\text{Al}^+\text{OH}_2] = \alpha_0 \text{Al}_T \quad (57)$$

$$[\text{AlOH}] = \alpha_1 \text{Al}_T \quad (58)$$

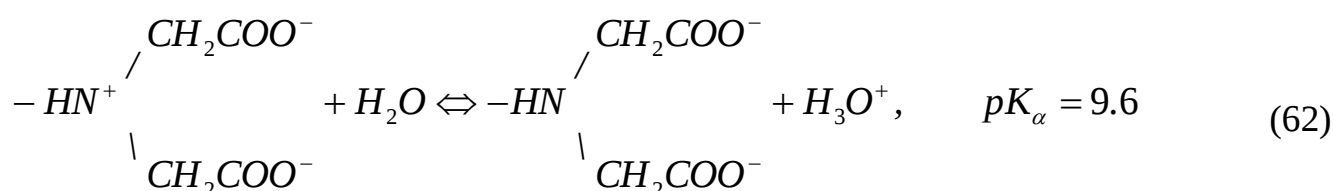
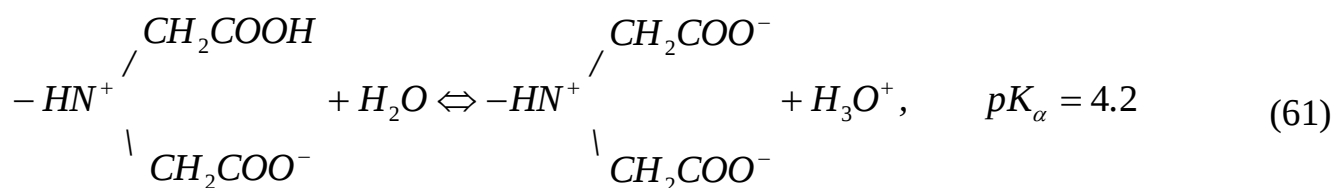
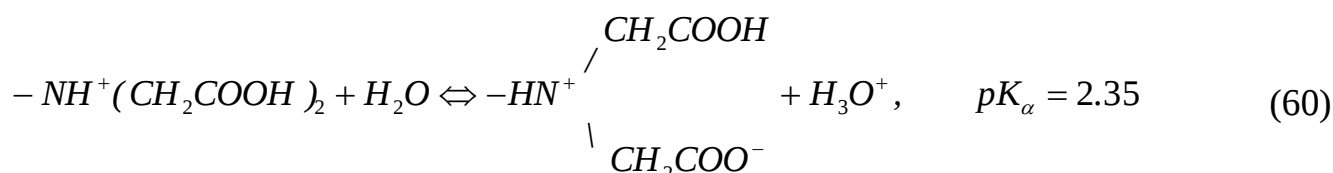
$$[AlO^-] = \alpha_2 Al_T \quad (59),$$

где

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{D}; \quad \alpha_1 = \frac{K_{a1}[H^+]^2}{D}; \quad \alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{D}; \quad D = [H^+]^2 + K_{a1}K_{a2};$$

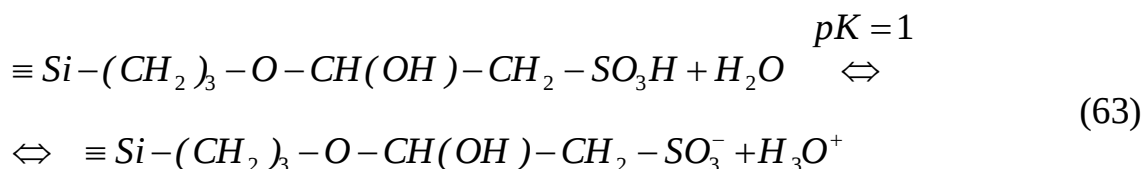
$[H^+]$ – концентрация ионов водорода в объеме раствора. Повышение pH фонового раствора с 3 до 10 приводит к перезарядке поверхности в изоэлектрической точке ($pH_{изтп} = 8,5$) и изменению плотности поверхностного заряда $q = 0,26$ Кл/м².

Изменение заряда и ионообменных характеристик оксидно-гидроксидного слоя по отношению к Cl^- может влиять на склонность металла к питтинговой коррозии. Наличие заряженного слоя с ионогенными группами будет определять величину и знак поверхностного заряда. Для привитых к силикагелю иминодиацетатных групп в водном растворе существуют следующие равновесия ((60)–(62) [22, 89]):



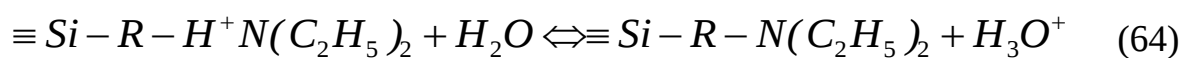
На основе pK_α и экспериментально полученной степени заполнения поверхности ($\theta = 3,183$ мол/нм²) был рассчитан поверхностный заряд, вносимый слоем иминодиацетатного модификатора, а так же его зависимость от pH электролита [22]. Наличие на поверхности монослоя иминодиацетатного силана приводило к избыточному (относительно немодифицированной поверхности алюминия) отрицательного заряда плотностью 1,0; 2,79 и 5,1 элементарных зарядов/нм² (или 0,16; 0,446 и 0,813 Кл/м²) при pH 4,0; 6,1 и 10,2 соответственно.

Адсорбция сульфосодержащего силана в количестве $2,57 \cdot 10^{-7}$ г/см² также обуславливает отрицательное зарядение поверхности:



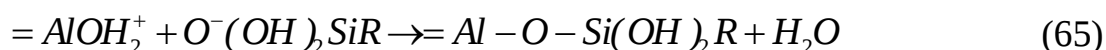
Более плотное заполнение поверхности алюминия сульфосиланом (посадочная площадка молекулы $0,2 \text{ нм}^2$, $\theta = 5,73 \text{ мол/нм}^2$) по сравнению с ИДАС, может быть обусловлено меньшими пространственными затруднениями при адсорбции. Поскольку сульфогруппа несет отрицательный заряд при $\text{pH} > 1$, изменение кислотности фонового электролита не влияет на заряд поверхности. Плотность поверхностного заряда равна $5,7$ элементарных зарядов на 1 нм^2 ($0,912 \text{ Кл/м}^2$) и близка к значениям, полученным для ИДАС при $\text{pH} 10,2$.

Положительное заряджение поверхности алюминия достигается адсорбцией амино- (ДАС) или аммонийсодержащих (ТАС) силанов. Третичная аминогруппа силана протонируется ($\text{pK}_a = 8,3$ [22]), чем и обусловлено влияние pH на величину положительного заряда поверхности (64):



Четвертичная аммонийная группа создает положительный заряд поверхности, не зависящей от величины pH . Из степеней заполнения поверхности и величины pK_a были рассчитаны плотности зарядов, создаваемые привитыми аminosиланами [22].

Влияние величины и знака поверхностного заряда на положение анодных поляризационных кривых, величины потенциалов питтингообразования и скорость коррозии алюминия в хлоридсодержащих электролитах подтверждало [22], что отрицательный заряд поверхности ингибирует, а положительное заряджение - стимулирует анионную активацию алюминия. При этом изменение pH электролита вследствие диссоциации привитых кислотных групп также определяет заряд поверхности и склонность металла к питтингообразованию. Другим следствием формирования поверхностного силанового монослоя является нейтрализация собственного положительного заряда поверхности металла и адсорбции Cl^- -ионов (65)



Этим вызвано увеличение $E_{\text{пит}}$ в результате адсорбции ГПС, не содержащего заряженных групп в органическом радикале.

Наблюдаемое изменение $\Delta E_{\text{пит}}$, в зависимости от заряда q , как отмечалось выше, можно связать с изменением структуры двойного электрического слоя на межфазной границе оксидная пленка-электролит. Критический потенциал питтингообразования может быть выражен следующим образом [90]:

$$E_n = E_{\text{Al}/\text{AlCl}_3}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}_s^-] + \eta_{\text{Al}} \quad (66)$$

$$[\text{Cl}_s^-] = [\text{Cl}^-] \exp(-F\Psi_1/RT) \quad (67)$$

где $[\text{Cl}_s^-]$, $[\text{Cl}^-]$ – поверхностная и объемная концентрация Cl^- -ионов, η_{Al} – перенапряжение питтингообразования. При подстановке (67) в (66) очевидна зависимость потенциала питтингообразования от потенциала поверхности

металла (68,69):

$$E_n = E_{Al/AlCl_3}^0 - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-] - \Psi_1 + \eta_{Al} \quad (68)$$

$$\Delta E_n = \Delta \Psi_1, \quad \text{при } [Cl^-] = const \quad (69)$$

Отрицательный скачок потенциала на межфазной границе металл–электролит будет увеличивать перенапряжение пассивирования, а положительный – уменьшать. Поскольку в основном между ионогенными группами силана и ионными формами электролита отсутствует специфическое взаимодействие, для расчета потенциала в плоскости привитых зарядов использовали в [22] модель Гуи–Чапмена, в которой Ψ_1 потенциал определяется зарядом поверхности (70):

$$\Psi_1 = \frac{2RT}{F} \arcsin \left(\frac{q}{2A(a_{Cl^-})^{1/2}} \right) \quad (70)$$

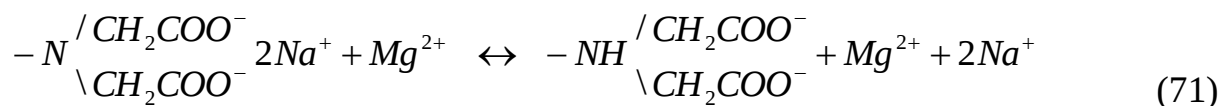
где $A = (\epsilon RT / 2\pi)^{1/2}$, ϵ – диэлектрическая постоянная, q – плотность заряда (Кл/м²).

Было рассчитано изменение Ψ_1 потенциала в зависимости от pH раствора. Согласно расчетам, с ростом pH от 3 до 10 потенциал немодифицированной поверхности оксида алюминия должен сдвигаться на 110 мВ [22]. Однако зафиксировано увеличение всего лишь на 40 мВ. Электрокинетические измерения для частиц алюминия в водных электролитах показали, что в сульфатных растворах $pH_{изтп}$ близок к 8,5, а в хлоридсодержащих растворах электрокинетический потенциал оставался положительным при значениях pH выше 10 [22]. Увеличение положительного заряда поверхности при переходе от сульфат к хлорид ионам может объясняться анионной активацией алюминия Cl^- -ионами (уже при потенциале коррозии) и подкислением приэлектродного слоя электролита вследствие гидролиза Al^{3+} , которое значительно уменьшает влияние объемной кислотности электролита на заряд электрода.

Монослой ГПС, не имеющий заряженных групп, повышает $E_{пит}$ на 80 мВ, вследствие нейтрализации (65) положительного заряда поверхности оксида алюминия. Формирование поверхностного монослоя сульфосилана или ИДАС (pH 10,2) приводит к увеличению $E_{пит}$ на 170 мВ, при расчетном повышении на 194 и 200 мВ, относительно немодифицированной поверхности. Изменение pH электролита от 4 до 10,2 вызывает кислотную диссоциацию ИДАС и повышение $E_{пит}$ на 120 мВ, при расчетных 85 мВ. Амино (pH 6,1) и аммонийные группы понижают $E_{пит}$ относительно немодифицированного алюминия, на 85 и 110 мВ соответственно. Кислотная диссоциация аминогруппы ДАС и нейтрализация положительного заряда при увеличении объемного pH от 6,1 до 10,2 вызывала повышение потенциала депассивации на 155 мВ при расчетном 190 мВ. При этом поляризационные кривые образцов, модифицированных ДАС и незаряженным ГПС, близки. Приведенные в [22] данные отражают влияние ионогенной группы в

радикале силана на проникновение Cl^- к поверхности алюминия. Изменение объемного pH влияет на заряд поверхности и на потенциал депассивации поверхностей с привитыми ионообменниками, как при положительном, так и при отрицательном заряде. Снижение потенциала питтингообразования при введении положительных групп в молекулу силана показало, что на начальной стадии сорбции, Cl^- не вытесняет молекулу силана с поверхности. Иначе и такой силан должен был бы ингибировать питтингообразование. Вероятно, анион-депассиватор взаимодействует с оксидом и металлом, проникая между привитыми молекулами силанового модификатора.

На заряд поверхности и величину Ψ_1 -потенциала должна влиять не только диссоциация слабокислотных групп в молекуле силана, но и их взаимодействие с ионными формами электролита. Специфическое взаимодействие сульфо или ИДА групп с Na^+ , а амино- или аммониевых адсорбционных центров с Cl^- незначительно и в расчете Ψ_1 потенциала его не учитывали. Однако, предварительное связывание ИДА групп в устойчивый комплекс с Mg^{2+} ($pK_{\text{нест}} = 3,3$) нейтрализует отрицательный заряд группы (71):



При этом поляризационная кривая приближается к кривой незаряженного ГПС и ингибирующее действие силана снижается. Выше было показано [21], что при положительном заряде поверхности алюминия аминсиланом, введение в электролит сульфат-ионов компенсирует положительный заряд аминогруппы, приводя к ингибированию депассивации. Последнее обусловлено большим, чем у хлорида, сродством сульфат-иона к аминогруппе. Таким образом, наиболее полное пространственное разделение зарядов между ионогенной группой привитого ионообменника и противоионом электролита будет происходить при наименьших химическом и электростатическом взаимодействии. В этом случае заряд поверхности будет сильнее всего сказываться на склонности металла к анионной активации.

Необходимо отметить, что реальное влияние Ψ_1 -потенциала на $E_{\text{пит}}$ несколько ниже расчетного. Это может быть вызвано дефектами в привитом слое силана. Кроме того, в расчетах использовали среднюю плотность поверхностного заряда, вносимую функциональными группами, вследствие чего было получено значение усредненного потенциала в условной плоскости ионогенных групп, без учета его дискретного микрораспределения. По-видимому, на участках поверхности между привитыми молекулами, куда могут проникать хлорид-ионы, потенциал ниже среднего расчетного.

Выводы

Описана электродная кинетическая модель зарождения питтингов с учетом заряда поверхности металла, адсорбции хлорид-ионов на поверхности оксида,

проникновения их через оксидную пленку с помощью кислородных вакансий и растворения нижележащей подложки с инициированием коррозионного питтинга на границе металл/оксид. Показано, что критический потенциал питтинга является функцией потенциала тонкого слоя поверхности алюминия, покрытой оксидом. Для ряда сплавов потенциал этого тонкого слоя является функцией изoeлектрической точки оксидной пленки на поверхности основного металла, которая, в свою очередь, является функцией изoeлектрической точки оксида легирующего элемента. Таким образом, критический потенциал питтингообразования бинарного поверхностного сплава связан с изoeлектрической точкой оксида легирующего элемента в бинарном сплаве. Определено, что изoeлектрическая точка оксидной пленки на поверхности Al, в которую имплантирован Ta, находится между Al_2O_3 и Ta_2O_5 . Это свидетельствовало о том, что ионная имплантация может менять изoeлектрическую точку образующейся оксидной пленки, и склонность бинарного сплава в локальному растворению. Предложена электродная кинетическая модель зарождения питтинга, которую использовали для объяснения влияния поверхностного легирования на возникновение питтинга на бинарных сплавах.

В рамках предлагаемой теории возникновения питтинговой коррозии, предложен способ изменения заряда поверхности, формированием поверхностных кремнийорганических нанослоев, несущих, как отрицательно, так и положительно заряженные группы. Показано, что для ингибирования депассивации необходимо создание поверхностных гидролитически устойчивых фаз, несущих отрицательный заряд и обладающих катионообменными свойствами. Поэтому, на поверхности алюминия синтезированы хемосорбированные монослои, аналогичные по структуре пленкам Ленгмюра-Блоджетт, и несущие либо отрицательные (сульфо- и иминодиацетатсодержащие), либо положительные (аммоний- и амино-) ионные группы и подтверждено, что отрицательно заряженный слой ингибирует депассивацию и коррозию металла, а положительный повышает склонность к ним. Была рассчитана плотность заряда и потенциал в плоскости ионогенных групп поверхностного силоксанового слоя и продемонстрировано, что обе эти величины функционально связаны с потенциалом питтингообразования и склонностью алюминия к депассивации в хлоридных средах.

Установлено, что четыре характеристики (q , Ψ_1 -потенциал, $E_{\text{пит}}$ и склонность алюминия к депассивации) зависят от природы ионообменных групп, степени их кислотной диссоциации и ионно-химического взаимодействия с ионами-активаторами. При наименьшем химическом и электростатическом взаимодействии между ионогенной группой привитого ионообменника и противоиона электролита заряды разделены сильнее всего, и зарядение поверхности максимально влияет на склонность металла к анионной активации.

Литература

1. И.А. Старостина и О.В. Стоянов, *Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах*, Издательство Казанского государственного технологического университета, Казань, 2010, 200.
2. V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, 1978, 279.
3. F.M. Fowkes, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 1987, **1**, 7–27. doi: [10.1163/156856187X00049](https://doi.org/10.1163/156856187X00049)
4. G. Wypych, *Handbook of Adhesion Promoters*, ChemTech Publishing, Toronto, 2018, 138.
5. Б.В. Дерягин и Н.А. Кротова, *Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия*, Издательство Академии наук СССР, М. – Л., 1949, 246.
6. B.V. Deryagin, N.A. Krotova and V.P. Smilga, *Adhesion of Solids*, Springer, New York-London, 1978, 457.
7. Ю.П. Ваучский и Г.Т. Даровских, *Адгезия полимеров. Учебное пособие к курсу “Химия и физика полимеров”*, Изд. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1974, 104.
8. G. Gierenz and W. Karmann. *Adhesives and Adhesive Tapes*, Willey-VCH Verlag GmbH., Weinheim – New York – Chichester, 2001, 136.
9. R.S. Mulliken, Molecular complexes and their spectra. III. The interaction of electron donors and acceptors, *J. Phys.Chem.*, 1952, **56**, 801–822.
10. K.L. Johnson, K. Kendal and A.D. Roberts, Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 1971, **324**, 301–313. doi: [10.1098/rspa.1971.0141](https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141)
11. F.M. Fowkes and M. Mostafa, Acid – base interactions in polymer adsorption, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1978, **17**, 3–7. doi: [10.1021/I360065A002](https://doi.org/10.1021/I360065A002)
12. D.G. Rance, *Industrial adhesion problem*, Orbital Press, Oxford, 1985, 198.
13. F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, *Ind. Eng. Chem.*, 1964, **56**, 40–52. doi: [10.1021/IE50660A008](https://doi.org/10.1021/IE50660A008)
14. C.J. van Oss, R.J. Good and M.K Chaudhury, Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, *Langmuir*, 1988, **4**, 884–891. doi: [10.1021/LA00082A018](https://doi.org/10.1021/LA00082A018)
15. Э. Демлов и З. Демлов, *Межфазный катализ*, Мир, М., 1987, 466.
16. M. Zoppe and T. Loni, *The representation of electrostatics for biological molecules. Computational electrostatics for biological applications. Geometric and numerical approaches to the description of electrostatic interaction between macromolecules*, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2015, 226. doi: [10.1007/978-3-319-12211-3_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-12211-3_11)
17. J. Bolger, *Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds. Adhesion aspects of polymeric coatings*, 2-nd Ed., Plenum Press, New York, 2011, 3. doi: [10.1007/978-1-4613-3658-7_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3658-7_1)
18. Г. Кеше, *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы*, Металлургия, М., 1984, 281.
19. Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting corrosion of metals*, NACE, Houston TX, 1986, 377.

-
20. P.M. Natishan, E. McCafferty and W.E. O'Grady, Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**, 321–327. doi: [10.1149/1.2095608](https://doi.org/10.1149/1.2095608)
 21. A.P. Nazarov, M.A. Petrunin and Yu.N. Mikhailovskii, The role of ion exchange interactions in the passivation and localized corrosion of metals, *Prot. Metals*, 1992, **28**, 432–441.
 22. M.A. Petrunin, V.D. Gil'dengorn and A.P. Nazarov, Anionic aluminum activation in the presence of adsorbed ion exchangers, *Prot. Metals*, 1994, **30**, 130–136.
 23. E. McCafferty, The electrode kinetics of pit initiation on aluminum, *Corros. Sci.*, 1995, **37**, 481–492. doi: [10.1002/chin.199526012](https://doi.org/10.1002/chin.199526012)
 24. M.A. Petrunin, A.P. Nazarov and Yu.N. Mikhailovski, Formation mechanism and anticorrosive properties of thin siloxane films on metal surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 251–257. doi: [10.1149/1.1836417](https://doi.org/10.1149/1.1836417)
 25. E. McCafferty, A surface charge model of corrosion pit initiation and of protection by surface alloying, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 2863–2869. doi: <https://doi.org/10.1149/1.1392021>
 26. E. McCafferty, Effect of ion implantation on the corrosion behavior of iron, stainless steels, and aluminum – A Review, *Corros.*, 2001, **57**, 1011–1029. doi: [10.5006/1.3281675](https://doi.org/10.5006/1.3281675)
 27. E. McCafferty, Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, 1421–1438. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00231-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00231-7)
 28. P.M. Natishan and W.E. O'Grady, Chloride ion interactions with oxide-covered aluminum leading to pitting corrosion – A Review, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, 421–432. doi: [10.1149/2.1011409JES](https://doi.org/10.1149/2.1011409JES)
 29. E. McCafferty, *Surface chemistry of aqueous corrosion processes*, Springer, Cham – Heidelberg – New York – Dordrecht – London, 2015, 56. doi: [10.1007/978-3-319-15648-4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15648-4)
 30. A.H. Heuer, H. Kahn, F. Ernst, G.M. Michal, D.B. Hovis, R.J. Rayne, F.J. Martin and P.M. Natishan, Enhanced corrosion resistance of interstitially hardened stainless steel: Implications of a critical passive layer thickness for breakdown, *Acta Mater.*, 2012, **60**, 716–725. doi: [10.1016/j.actamat.2011.10.004](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.004)
 31. W.E. O'Grady, D.F. Roeper and P.M. Natishan, Structure of chlorine K-Edge XANES spectra during the breakdown of passive oxide films on aluminum, *J. Phys. Chem.*, 2011, **115**, 25298–25303. doi: [10.1021/ip2056305](https://doi.org/10.1021/ip2056305)
 32. E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer Science+Business Media, New York – Dordrecht – Heidelberg – London, 2010, 314. doi: [10.1007/978-1-4419-0455-3](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3)
 33. E. McCafferty and J. Wightman, Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. *Surf. Interface Anal.*, 1998, **26**, 549–564. doi: [10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199807\)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q)

-
34. W. Stumm, *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*, Wiley Interscience, New York, 1992, 115. [10.5860/choice.30-3839](https://doi.org/10.5860/choice.30-3839)
 35. G.N. Lewis, Acids and bases, *J. Franklin Inst.*, 1938, **226**, 313. doi: [10.1016/S0016-0032\(38\)91691-6](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(38)91691-6)
 36. K. Aramaki, Action of metallic corrosion inhibitors and the hard and soft acids and bases principles, *Zairyo-to-Kankyo*, 1996, **45**, 674–681. doi: [10.3323/jcorr.56.243](https://doi.org/10.3323/jcorr.56.243)
 37. T. Yamanaka and K. Tanabe, A representative parameter, HO_{max} , of acid-base strength on solid metal-oxygen compounds, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 1723–1727. doi: [10.1021/J100556A015](https://doi.org/10.1021/J100556A015)
 38. M. Kaltchev and W.T. Tysoe, An infrared spectroscopic investigation of thin alumina films: measurement of acid sites and surface reactivity, *Surf. Sci.*, 1999, **430**, 29–36. doi: [10.1016/S0039-6028\(99\)00376-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00376-3)
 39. H. Ma, Y. Berthier and P. Marcus, NH_3 probing of the surface acidity of passive films on chromium, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, 171–178. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00020-8)
 40. L.K. Chau and M.D. Porter, Surface isoelectric point of evaporated silver films: determination by contact angle titration, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **145**, 283–286. doi: [10.1016/0021-9797\(91\)90121-N](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90121-N)
 41. E. McCafferty and J.P. Wightman, Determination of the surface isoelectric point of oxide films on metals by contact angle titration, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **194**, 344–355. doi: [10.1006/jcis.1997.5138](https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5138)
 42. J.-F. Kuo and T.F. Yen, Some aspects in predicting the point of zero charge of a composite oxide system, *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **21**, 220–225. doi: [10.1016/0021-9797\(88\)90426-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90426-2)
 43. J.R. Galvele, Taffel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 3053–3067. doi: [10.1016/j.corsci.2005.05.043](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.043)
 44. J.H. de Boer, *The dynamical character of adsorption*, Clarendon Press, 1953, 239.
 45. A. Kolics, A.S. Besing, P. Baradlai, R. Haasch and A. Weickowski, Effect of pH on thickness and ion content of the oxide film on aluminum in NaCl media, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, 251–259. doi: [10.1149/1.1376118](https://doi.org/10.1149/1.1376118)
 46. M. Kosmulski, Standard enthalpies of ion adsorption onto oxides from aqueous solutions and mixed solvents, *Colloids Surf. A*, 1994, **28**, 237–243. doi: [10.1016/0927-7757\(93\)02658-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02658-2)
 47. E. McCafferty, Pit initiation on aluminum as a queueing process, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, 382–387. doi: [10.1149/1.3482021](https://doi.org/10.1149/1.3482021)
 48. Y. Muroya, G. Okamoto, T. Shibata and N. Sato, Corrosion of low alloy steels in neutral solution, *Corros. Eng. Digest.*, 1969, **18**, 452–458. doi: [10.3323/jcorr1954.18.10_452](https://doi.org/10.3323/jcorr1954.18.10_452)
 49. E. McCafferty, Lewis acid/Lewis base effects in corrosion and polymer adhesion at aluminum surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, 342–347. doi: [10.1149/1.1580135](https://doi.org/10.1149/1.1580135)

-
50. E. Thomas, J.X. Bottero and J.M. Cases, An experimental study of the adsorption mechanisms of aqueous organic acids on porous aluminas. 2. Electrochemical modelling of salicylate adsorption, *Colloids Surf.*, 1989, **37**, 281–294. doi: [10.1016/0166-6622\(89\)80125-8](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80125-8).
51. O.J. Murphy, J.O'M. Bockris, T.E. Pou, D.L. Cocke and G. Sparrow, SIMS Evidence Concerning Water in Passive Layers, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**, 2149–2151. [10.1149/1.2124397](https://doi.org/10.1149/1.2124397).
52. L. Tomcsanyi, K. Varga, I. Baitik, G. Horanyi and E. Maleczki, Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys – II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion, *Electrochim. Acta*, 1989, **34**, 855–859. [10.1016/0013-4686\(89\)87119-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87119-1).
53. W.M. Carroll and C.B. Breslin, Stability of passive films formed on aluminium in aqueous halide solutions, *Br. Corros. J.*, 2013, **26**, 255–259. doi: [10.1179/000705991798269035](https://doi.org/10.1179/000705991798269035)
54. A.C. Zettlemoyer and E. McCafferty, Water on oxide surfaces, *Croat. Chem. Acta*, 1973, **45**, 173–187.
55. H. Sadek, A.K. Helmy, V.M. Sabet and T.F. Tadros, Adsorption of potential-determining ions at the aluminium oxide-aqueous interface and the point of zero charge, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **27**, 257–266. doi: [10.1016/S0022-0728\(70\)80187-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(70)80187-5)
56. H. Bohni and H.H. Uhlig, Environmental factors affecting the critical pitting potential of aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, 906–910. doi: [10.1149/1.2412167](https://doi.org/10.1149/1.2412167)
57. Z.A. Foroulis, Z.A. Foroulis and M.J. Thubrikar, A contribution to the study of the critical pitting potential of oxide covered aluminum in aqueous chloride solutions, *Werkst. Korros.*, 1975, **26**, 350–355. doi: [10.1002/MACO.19750260505](https://doi.org/10.1002/MACO.19750260505)
58. J.R. Galvele and S.M. DeMicheli, Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, *Corros. Sci.*, 1970, **10**, 95–807. doi: [10.1016/S0010-938X\(70\)80003-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80003-8)
59. H. Kaesche, Untersuchungen über die gleichmassige Auflösung und den Lochfrass von Aluminiumelektroden, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 1962, **34**, 87–108. doi: [10.1524/zpch.1962.34.1_4.087](https://doi.org/10.1524/zpch.1962.34.1_4.087)
60. J.O'M Bockris and L.V. Minevski, On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **349**, 375–414. doi: [10.1016/0022-0728\(93\)80186-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80186-L).
61. C.B. Bargerion and R.B. Givens, Precursive blistering in the localized corrosion of aluminum, *Corros.*, 1980, **36**, 618–625. doi: [10.5006/0010-9312-36.11.618](https://doi.org/10.5006/0010-9312-36.11.618).
62. S.Y. Yu, W.E. O'Grady, D.E. Ramaker and P.M. Natishan, Chloride ingress into aluminum prior to pitting corrosion an investigation by XANES and XPS, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2952. doi: [10.1149/1.1393630](https://doi.org/10.1149/1.1393630)
63. P. Roy and D.W. Fuerstenau, The effect of doping on the point of zero of charge of alumina, *Surf. Sci.*, 1972, **30**, 487–490. doi: [10.1016/0039-6028\(72\)90016](https://doi.org/10.1016/0039-6028(72)90016).

-
64. S. Subrainanian, J.A Schwarz and Z. Hejase, The temperature dependence of the point of zero charge of Al_2O_3 , TiO_2 , and physical mixtures, *J. Catal.*, 1989, **117**, 512–518. doi: [10.1016/0021-9517\(89\)90360-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90360-6)
65. J.A. Schwarz, C.T. Driscoll and A.K. Bhanot, The zero point of charge of silica-alumina oxide suspensions, *Colloid Interface Sci.*, 1984, **97**, 55–61. doi: [10.1016/0021-9797\(84\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90274-1).
66. R. Viganoo, J. Taraszewska, A. Dahetti and S. Trasatti, The point of zero charge of $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ mixed oxides, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1985, **182**, 203–209. doi: [10.1016/0368-1874\(85\)85455-1](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85455-1).
67. R. Sprycha, Determination of electrical charge at Zn_2SiO_4 /solution interface, *Colloids Surf.*, 1982, **5**, 147–157. doi: [10.1016/0166-6622\(82\)80070-X](https://doi.org/10.1016/0166-6622(82)80070-X)
68. B.C. Bunker, G.C. Nelson, K.R Zavadil, J.C Barbour, F.D. Wall, J.P. Sullivan, C.F. Windisch, M.H. Engelhardt and D.R Baer, Hydration of passive oxide films on aluminum, *J. Phys. Chem.*, 2002, **106**, 4705–4713. doi: [10.1021/jp013246e](https://doi.org/10.1021/jp013246e)
69. М.А. Петрунин, В.Д. Гильденгорн, Т.А. Юрасова, Г.В. Кудрявцев и А.П. Назаров, Влияние поверхностного заряда на коррозионную устойчивость алюминия и магния в хлоридсодержащих электролитах, *Журнал физической химии*, 1992, **66**, 2493–2502.
70. D. Aldcroft, G.C. Bye and C.A. Hughes, Crystallisation processes in aluminium hydroxide gels. IV. Factors influencing the formation of the crystalline trihydroxides, *J. Appl. Chem.*, 1969, **19**, 167–172. doi: [10.1002/jctb.5010190603](https://doi.org/10.1002/jctb.5010190603)
71. F.J. Boerio and R.G. Dillingham, *Hydrothermal stability of titanium-epoxy adhesive joints*. Adhesive Joints., K.L. Mittal Ed., Plenum Press, N.Y., 1984, 541–553. doi: [10.1007/978-1-4613-2749-3_32](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2749-3_32)
72. D.W. Fuerstenau and Pradip, Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals, *Advan. Colloid Interface Sci.*, 2005, **114–115**, 9–26. doi: [10.1016/j.cis.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006).
73. R.T. Foley, Localized corrosion of aluminum alloys – A Review, *Corros.*, 1986, **42**, 277–288. doi: [10.5006/1.3584905](https://doi.org/10.5006/1.3584905)
74. T.P. Hoar, The production and breakdown of the passivity of metals, *Corros. Sci.*, 1967, **7**, 341–355. doi: [10.1016/S0010-938X\(67\)80023-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(67)80023-4)
75. J.R. Galvele, Taffel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 3053–3067. doi: [10.1016/j.corsci.2005.05.043](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.043)
76. T. Okada, The rate of passive metal dissolution in relation to the presence of transitional halide complexes in halide solutions, *Corros. Sci.*, 1986, **26**, 839–849. doi: [10.1016/0010-938X\(86\)90067-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90067-3)
77. A.A. Adams, Foley Scrape Potential Measurements on Aluminum Alloys, *Corros.*, 1975, **31**, 84–90. doi: [10.5006/0010-9312-31.3.84](https://doi.org/10.5006/0010-9312-31.3.84)
78. R.N. Nishimura and K. Kudo, Pitting Corrosion of AISI 304 and 316 austenitic stainless steels covered with anodic oxide films, *Corros.*, 1988, **44**, 29–35. doi: [10.5006/1.3582021](https://doi.org/10.5006/1.3582021)
79. C.R. Clayton and Y.C. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, **133**, 2465. doi: [10.1149/1.2108451](https://doi.org/10.1149/1.2108451)

-
80. C.R. Clayton and Y.C. Lu, On the Role of Cr in the passivity of stainless steel, *J. Electrochem. Sci.*, 1986, **133**, 2465. doi: [10.1149/1.2108451](https://doi.org/10.1149/1.2108451)
81. S. Virtanen and H. Bohni, Passivity, breakdown and repassivation of glassy FeCrP alloys, *Corrosion Sci.*, 1990, **31**, 333–342. doi: [10.1016/0010-938X\(90\)90128-R](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90128-R)
82. E. Lederer and M. Lederer, *Chromatography. A review of principles and applications*, 1953, Elsevier Pub., Amsterdam – New York, 711. doi: [10.1016/S0003-2670\(00\)87756-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)87756-9)
83. M.J. Fuller, Inorganic ion-exchange chromatography on oxides and hydrous oxides, *Chromatographic. Rev.*, 1971, **14**, 45–76. doi: [10.1016/0009-5907\(71\)80011-X](https://doi.org/10.1016/0009-5907(71)80011-X)
84. A.P. Nazarov, A.P. Lisovskii and Y.N. Mikhailovskii, Anodic dissolution of aluminum in the presence of halide ions, *Protect. Met.*, 1991, **27**, 10–15.
85. M.A. Petrunin, N.A. Gladkikh, M.A. Maleeva, L.B. Maksava and T.A. Yurasova, The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 882–907. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-6)
86. Г.В. Кудрявцев, С.З. Бернадюк и Г.В. Лисичкин, Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей, *Успехи химии*, 1989, **58**, 684–709. doi: [10.1070/RC1989v058n04ABEH003449](https://doi.org/10.1070/RC1989v058n04ABEH003449)
87. N. Sato, Whitney Award lecture. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes, *Corros.*, 1989, **45**, 354–368. doi: [10.5006/1.3582030](https://doi.org/10.5006/1.3582030)
88. М.А. Петрунин, В.Д. Гильденгорн, Т.А. Юрасова, Г.В. Кудрявцев, А.П. Назаров и Г.В. Лисичкин, Влияние поверхностного заряда на коррозионную устойчивость алюминия и магния в хлоридсодержащих электролитах, *Журнал физической химии*, 1992, **66**, 2493–2502.
89. С.-П. Huang and W. Stumm, Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃, *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, **43**, 409–420. doi: [10.1016/0021-9797\(73\)90387-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90387-1)
90. M. Baumgärtner and H. Kaesche, Aluminum pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics, *Corros. Sci.*, 1990, **31**, 231–236. doi: [10.1016/0010-938X\(90\)90112-I](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90112-I)

The role of acid-base interactions in metal corrosion. Review

M.A. Petrunin, L.B. Maksayeva and T.A. Yurasova

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31 bldg. 4, 119071 Moscow, Russia

E-mail: tatal111@yandex.ru

Abstract

This review presents an electrode-kinetic model of the origin of aluminum pitting corrosion, taking into account the charge of the metal surface, the adsorption of chloride ions on the oxide surface, their penetration through the oxide film using oxygen vacancies and the initiation of pitting corrosion at the metal/oxide interface. It is shown that the critical potential of pitting formation is a function of the potential of a thin layer of a metal (aluminum) surface coated with an oxide, and the value of the pitting potential of binary surface alloying is related to the isoelectric point of the oxide of the alloying element in the binary alloy. An electrode-kinetic model of the occurrence of pitting is described, which is used to explain the effect of surface alloying on the occurrence of pitting in binary alloys. A method for changing the surface charge is proposed, including the formation of foreign surface organosilicon nanolayers carrying both negatively and positively charged groups. It is shown that four characteristics (charge (q), surface potential (Ψ_1), critical pitting potential (E_{pit}) and metal's tendency to depassivation) depend on the nature of ion-exchange groups, the degree of their acid dissociation and ion-chemical interaction with activator ions.

Keywords: *metal corrosion, depassivation, isoelectric point of the surface, local corrosion, critical potential of pitting formation, surface charge.*

Растительные экстракты как ингибиторы коррозии меди. Обзор. Часть I.

С. Билгич

Университет Анкары, факультет естественных наук, отдел химии, 06100.

Аннотация

Один из методов предотвращения коррозии заключается в добавлении в агрессивную среду химических соединений, называемых ингибиторами. Ингибиторы могут представлять собой неорганические или органические соединения. Однако эти соединения могут быть опасны для здоровья человека и окружающей среды из-за своего токсичного действия. К тому же добыть их может быть сложно и дорого. По этой причине в последние годы предметом многих исследований являются нетоксичные, биосовместимые, безвредные для здоровья человека и окружающей среды ингибиторы коррозии, которые можно легко и дешево получить. Многие исследователи сосредоточились на новом классе ингибиторов, таких как растительные экстракты, экстракты фруктов и овощей и эфирные масла. Растительные экстракты представляют собой наиболее изученный класс этих ингибиторов, называемых зелеными ингибиторами. Защитное действие растительных экстрактов обусловлено адсорбцией их молекул на поверхности металла. Они обеспечивают металл защитной пленкой, блокируя активные центры. Формирование пленки обеспечивает для металлической поверхности физический барьер от агрессивных сред и обеспечивает защитный эффект от коррозионных воздействий. Медь – благородный металл, и благодаря этому свойству она устойчива к коррозии. Однако определенные условия могут вызвать коррозию меди, например, загрязненный воздух, окисляющие кислоты, окисляющие соли тяжелых металлов, сернистый аммиак и некоторые соединения серы и аммиака. Поэтому исследование коррозии меди имеет важное значение. В данном обзоре обобщены исследования экстрактов растений, оказывающих ингибирующее действие на коррозию меди.

Ключевые слова: коррозия, медь, ингибитор, растительные экстракты.

Поступила в редакцию 21.05.2024 г.; После доработки 27.05.2024г.; Принята к публикации 3.06.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-44-67](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-44-67)

Введение

Коррозия, под которой понимается разрушение металлов и сплавов в различных условиях, является естественным и нежелательным явлением. Одним из наиболее важных методов предотвращения коррозии является использование химикатов и соединений, называемых ингибиторами. Ингибиторы могут представлять собой

неорганические и/или органические соединения. Эти соединения проявляют высокий ингибирующий эффект против коррозии [1–10]. Однако использование этих соединений на практике ограничено из-за возможности их вредного воздействия на здоровье человека и окружающую среду. Токсичность этих ингибиторов привела к изучению возможности использования нетоксичных природных ингибиторов, которые являются экологически чистыми и биоразлагаемыми. Этими свойствами обладают растительные экстракты как ингибиторы коррозии. Также, дешевле проводить исследования с экстрактами растений. Поэтому во многих исследованиях экстракты растений изучаются как ингибиторы коррозии, особенно в последнее время [12–32].

Медь и ее сплавы широко используются во многих отраслях промышленности из-за превосходных свойств, таких как хорошая коррозионная стойкость, высокая электро- и теплопроводность, механическая обрабатываемость и ковкость. Из-за этих преимуществ наиболее важными областями применения меди являются интеллектуальные устройства, проводка в зданиях, телекоммуникации и электроника. Однако, как и для многих металлов, коррозия также является важной проблемой для меди. Коррозия меди происходит, когда металл вступает в контакт с водой или кислородом в присутствии электролита. Эта ситуация вызывает реакцию между поверхностью меди и электролитом. В результате на поверхности меди происходит реакция окисления, появляется изменение цвета и происходит потеря сопротивления металла. В настоящем обзоре обобщена эффективность ингибирования коррозии меди растительными экстрактами.

Исследования в кислой среде.

В среде HCl

Чаухан протестировал экстракт *Zenthoxylum alatum* [33] как ингибитор коррозии меди и алюминия в 0,1 М растворе HCl. В этом исследовании были применены измерение потери веса и метод потенциометрической поляризации. Установлено, что этот экстракт предотвращает коррозию меди и алюминия. Обнаружено, что эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации экстракта. Согласно экспериментальным данным, полученным методом потенциометрической поляризации, в присутствии экстракта как анодная, так и катодная поляризационные кривые смещались в сторону меньших плотностей тока. Коррозионный потенциал меди в среде 1 М HCl при добавлении в экстракт существенно смещается в менее отрицательные значения. Было обнаружено, что адсорбция экстракта *Zenthoxylum alatum* подчиняется изотерме Ленгмюра.

Гарг и др. [34] исследовали ингибирующее действие листьев, коры стебля и смолы сенегальской акации на коррозию меди в 1 М HCl. Они использовали методы потери массы и термометрические методы. Установлено, что присутствие экстракта снижает скорость коррозии Cu. Эффективность ингибирования увеличивается при росте его концентрации. По экспериментальным данным адсорбция всех видов

экстрактов описывается изотермой Ленгмюра. Было установлено, что экстракт камеди сенегальской акации проявляет более высокий эффект ингибирования, чем другие виды экстракта сенегальской акации. Наблюдается ингибирующий эффект использованного природного танина, экстрагированного из сырой гамбиры (*Uncaria gambier* Roxb.). Авторы [35] изучали коррозию меди в растворе HCl ореха (*Areca catechu*) и кожуры манго (*Garcinia mangostana*). Влияние источника танина и концентрации танина на ингибирование коррозии определяли гравиметрическим методом. Было обнаружено, что добавление 0,75% экстракта оказывает наибольший защитный эффект.

Шабани и др. [36] исследовали защиту от коррозии меди в среде 2 моль/л HCl экстрактом *Calligonum comosum* методами ее потенциодинамической поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Оба метода показали, что изучаемый экстракт действует как ингибитор смешанного типа, а максимальная степень эффективности ингибирования $Z = 80,06\%$.

Существует множество исследований, показывающих ингибирующее действие различных растительных экстрактов на коррозию Cu в средах HCl, таких как *Tecomella Undulata* [37], беталаины (экстракт цветков бугенвиллии) [38], масло *Sesum indicum* [39] и африканская тыква (*Momondica balsam-ina* Linn) [40], листья *Prosopis Cineraria* [41], экстракт пчелиной пыльцы [42], *Zizyphus Lotuse* – экстракт мякоти зизифуса [43], растительный экстракт *Papever somniferum* L [44]. Самонта и Лугсанангарм [45а] опубликовали информацию о механизме ингибирования и адсорбции эвгенола на Cu в среде HCl. В исследовании изучалось влияние концентрации эвгенола, времени погружения и температуры. В другой работе приведено изменение ингибирующего действия эвгенола с температурой на коррозию Cu в среде 1 М HCl [45б]. Исследователи измеряли потери веса Cu и использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) для изучения её поверхности. Показано, что эффективность ингибирования эвгенола снижается с повышением температуры от 30°C до 70°C. Наибольшее ингибирование было обнаружено на уровне 50% при 30°C.

Джмиами и др. [46] изучали экстракт скорлупы зизифуса в качестве ингибитора коррозии меди в 1 М HCl, используя потенциодинамическую поляризацию Cu, СЭИ и измерение потери массы в сочетании с методами атомной абсорбции. По результатам экспериментов, этот экстракт действует как катодный ингибитор, и эффективность ингибирования $Z = 91\%$ для $C_{ин} = 2$ г/л при 298 К. В этой работе проведено моделирование методом Монте-Карло и квантово-химические расчеты также выполнены с применением DFT, чтобы доказать точность экспериментальных результатов.

Экстракт *Alchemilla Vulgaris* был исследован Ахмедом и Чжаном в качестве зеленого ингибитора коррозии меди в 1 М растворе HCl [47]. С этой целью из ее листьев готовили экстракт *Alchemilla vulgaris* и определяли эффективность ингибирования экстракта, измеряли потери массы образца, проводя его потенциодинамическую поляризацию и анализ СЭМ, а также СЭИ. Электрохимические данные показали, что защитная активность экстракта *Alchemilla*

Vulgaris увеличивается с ростом его $C_{ин}$. Адсорбция экстракта на поверхности меди описывается изотермой Ленгмюра. Шабани-Нушабади и др. [48] показали методом потенциодинамической поляризации и СЭИ, что экстракт *Ephedra sarcocarpa* ингибирует коррозии Cu в 2 М HCl. Исследования поляризации показали, что этот экстракт действует как катодный ингибитор, а максимальный $Z = 95\%$ достигается при концентрации 0,5 г/л. Диаграммы Найквиста в СЭИ показывают увеличение сопротивления переносу заряда с ростом $C_{ин}$ и уменьшение емкости двойного слоя меди. Экстракт адсорбируется на поверхности Cu в соответствии с изотермой Ленгмюра.

Деяб [49] показал, что экстракт египетской солодки можно использовать в качестве ингибитора коррозии меди в 0,1 М HCl. Исследователь изучал методы постоянной поляризации и переменного тока. Установлено значительное снижение скорости коррозии меди в 0,1 М HCl в присутствии экстракта. Эффективность ингибирования увеличивается с повышением $C_{ин}$ экстракта. Кроме того, скорость коррозии зависит от температуры и состава экстракционного растворителя. Поляризационные эксперименты показали, что экстракт ведет себя как ингибитор смешанного типа. Адсорбция экстракта на поверхности меди подчиняется изотерме Темкина. Калада и Джеймс [50а] указали на ингибирование коррозии меди в растворе HCl с помощью геля *aloe vera Barbadensis* при $C_{ин} = 10, 5, 4, 3, 2$ и 1% об./об. и диапазоне температур 303–303–303–303–303–503% об./об. 353 К. В этом исследовании применялась методика определения снижения массы образца меди. Результаты показали, что скорость коррозии увеличивается с ростом температуры. Эффективность ингибирования возрастала с увеличением $C_{ин}$. Процесс ингибирования коррозии связывали с физической адсорбцией ингибитора. Определена адсорбция геля *aloe vera Barbadensis* на меди и показано, что она описывается изотермой Ленгмюра. Харт и Джеймс [50б] опубликовали данные об ингибировании коррозии металлической меди в растворах соляной кислоты и тетраоксосульфата(VI) с помощью геля *aloe vera Barbadensis*. Установлено, что эффективность ингибирования увеличивается с повышением $C_{ин}$ в системе, а с повышением температуры эффективность ингибирования снижалась. Отмечается, что адсорбция ингибитора коррозии описывается уравнением изотермы Ленгмюра.

Ингибирующее действие спиртового экстракта *Acacia nilotica* на коррозию меди в 0,5 Н HCl было доказано Ядавом и Шармой [51]. Метод потери массы медного образца использовали в диапазоне температур 303–353 К. Показано, что ингибирующая активность возрастает с увеличением $C_{ин}$ экстракта. Однако скорость коррозии увеличивалась с повышением температуры. Максимальная эффективность ингибирования составила 85,84% при 303 К. Показано, что адсорбция *Acacia nilotica* на Cu подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Значения свободной энергии (ΔG) и энтропии (ΔS) адсорбции показали, что эта адсорбция имеет физическую природу. Анализ поверхности (Фурье-ИКС) показывает механизм ингибирования коррозии меди в среде 0,5 Н HCl.

Ингибирующее действие на коррозию Cu в растворах HCl были опубликованы для следующих экстрактов: танина мангрового дерева [52 а,б], *Ziziphus mauritiana* [53], *Azadirachta indica* [54], Purgent [55], *Wrightia Tinctorial* [56], *Emiia sonchi-folia* [57], *Capparis decidua* [58], *Pisonia Grandis* [59], *Caccinia Grandis* [60] о коррозии меди в среде HCl.

Кавита и др. [61] сообщили об использовании экстракта листьев *Leucas Aspera* для ингибирования коррозии меди в 1 М HCl. Авторы использовали измерения потери веса и электрохимические методы в зависимости от различных концентраций экстракта. Результаты метода снижения веса представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние концентрации *Leucas Aspera* на коррозию меди в 1 М HCl (по методу потере массы образца [61])

Концентрация <i>Leucas Aspera</i> , г/л	1 ч		5 ч		48 ч		71 ч	
	<u>CR</u> , мм/год	Z%	<u>CR</u> , мм/год	Z%	<u>CR</u> , мм/год	Z%	<u>CR</u> , мм/год	Z%
фон	86,21	–	92,46	–	90,43	–	91,33	–
0,05	44,98	47,83	42,96	53,53	38,22	57,73	37,54	58,89
0,10	33,73	60,87	31,41	66,02	30,50	66,27	28,25	69,06
0,15	26,23	69,57	23,32	74,77	22,37	75,26	18,21	80,06
0,20	18,74	78,26	17,41	81,17	16,23	82,05	15,37	83,17
0,25	11,24	86,96	10,27	88,89	9,47	89,52	8,43	90,76

Результаты показывают сдвиг величин $E_{\text{сог}}$ в присутствии экстракта по сравнению с контрольным раствором, который составляет менее 85 мВ. Это означает, что затрагиваются как анодные, так и катодные реакции. По поляризационному методу значения Z выше, чем величины, найденные по СЭИ.

Из этой таблицы видно, что по мере увеличения концентрации экстракта листьев *Leucas Aspera* значения эффективности ингибирования Z% увеличиваются. Графики Тафеля и диаграммы Найквиста для коррозии меди в 1 М HCl без и с различными концентрациями экстракта приведены на рисунках 2а и б соответственно.

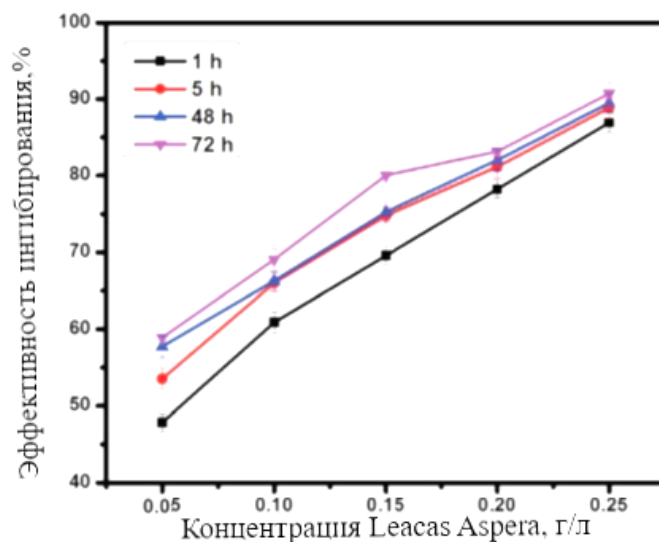


Рисунок 1. Влияние концентрации Leucas Aspera на коррозию Cu в 1 М НСl, определенной по методу потери массы меди [61].

Измерения поляризации были получены на основе графиков Тафеля (рис. 2а). Тафелевские наклоны рассчитывались путем линейной экстраполяции катодной и анодной области поляризационных кривых (рис. 2а). Ток коррозии $I_{\text{корр}}$ рассчитывали по наклону поляризационной кривой (b_a , b_c), а сопротивление линейной поляризации R_p рассчитывали с использованием следующего уравнения.

$$I_{\text{сопг}} = \left[\frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \cdot \frac{1}{R_p}$$

Диаграммы импеданса, полученные на основе диаграмм Найквиста, показаны на рисунке 2б.

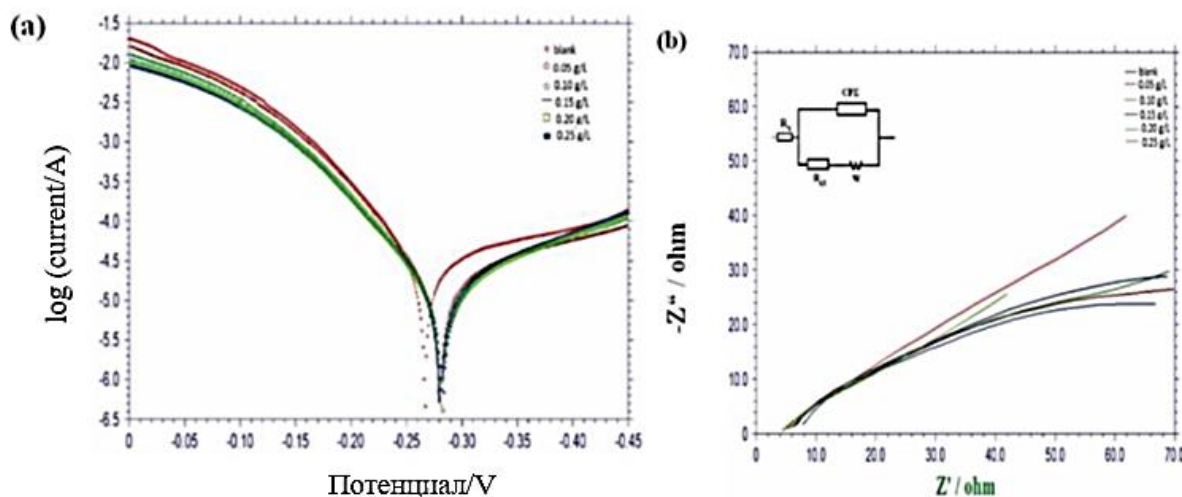


Рисунок 2. а) Тафелевские диаграммы коррозии Cu в 1 М HCl с разными концентрациями Leucas Aspera. б) диаграммы Найквиста для коррозии Cu в 1 М HCl с разными концентрациями Leucas Aspera [61].

Они получены для всех изученных систем как несовершенные полукруги. Несовершенный полукруг объясняется частотной дисперсией из-за шероховатости и однородности поверхности электрода. Чтобы получить более точное соответствие экспериментальным данным, были протестированы различные схемы, и наилучшая точность была обнаружена с помощью простой эквивалентной схемы Рэндлса. Эквивалентные схемы Рэндлса для измерения импеданса приведены на рисунке 2б, где R_s – сопротивление раствора, C_{dl} – емкость двойного слоя, а R_{ct} – сопротивление переноса заряда. Эти данные приведены в таблице 2.

Электрохимические параметры коррозии меди в 1 М HCl для методов потенциодинамической поляризации (ПДП) и спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) приведены в таблице 2.

Таблица 2. Электрохимические параметры коррозии меди в 1 М HCl при различных концентрациях ингибитора [61].

Концентрация Leucas Aspera, г/л	ПДП				СЭИ			
	$b_a \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$b_k \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$-E_{\text{corr}}, \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$I_{\text{corr}} \cdot 10^{-4}, \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Z%	$R_{ct}, \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$C_{dl} \cdot 10^{-5}, \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	Z%
0,00	72,33	257,123	241,2	1,142	–	119,1	41,66	-
0,05	69,71	263,08	280,5	0,2111	82,14	136,7	43,78	12,87
0,10	67,77	212,17	281,8	0,1787	84,88	145,6	45,51	18,20
0,15	75,33	200,44	281,2	0,1740	85,27	148,2	46,09	19,63
0,20	72,47	184,39	281,8	0,1682	85,76	234,7	46,84	49,25
0,25	77,28	186,32	283,7	0,1497	87,33	371,2	47,37	67,91

Определено, что адсорбция экстракта листьев *Leucas Aspera* на поверхности меди описывается уравнением изотермы Фрейндлиха (рисунок 3).

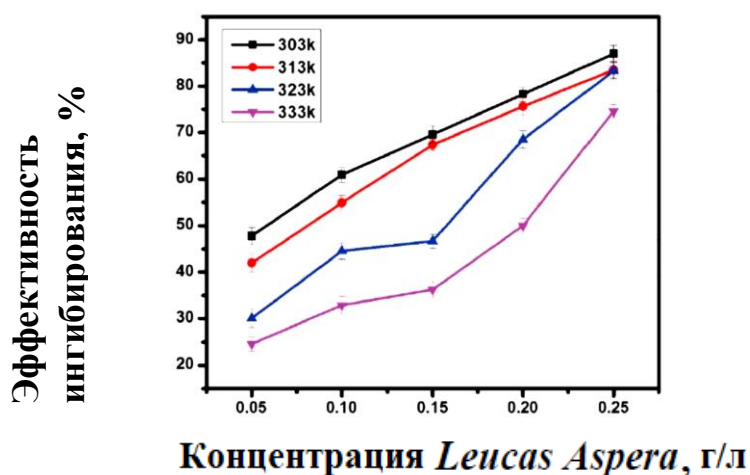


Рисунок 3. Влияние температуры на коррозию меди в растворе 1 М HCl, содержащий экстракт листьев *Leucas Aspera* [61].

Ахмед и Чжан [62] проиллюстрировали антикоррозионный эффект экстракта *Atriplex leucoclada* на коррозию меди в среде 1 М HCl. Для этой цели используется несколько методик, таких как потенциодинамическая поляризация при равновесном потенциале и СЭИ, изучена также морфология поверхности меди при защите её ингибитором, которым был экстракт *Atriplex leucoclada*. Результаты экспериментов показали, что этот экстракт действует как ингибитор смешанного типа. При комнатной температуре его наибольший ингибирующий эффект Z был на уровне $\approx 91,5\%$, а изотерма адсорбции экстракта на меди описывается уравнением Ленгмюра.

Кативаран [63] исследовали защитное действие водного раствора *Ruellia tuberosa* L на коррозию Cu в 0,5 М HCl. Эксперименты проводились с использованием поляризационных исследований и метода СЭИ. Эффективность ингибирования зависит от концентрации экстракта, концентрации кислоты и температуры. Результаты экспериментов показали, что защитное действие экстракта усиливается с увеличением его концентрации. Адсорбция экстракта на поверхности меди описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Фурье инфракрасная спектроскопия преобразования (FT-IR) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) подтвердили адсорбцию экстракта на поверхности меди.

Одунлами и др. [64] исследовали в качестве ингибитора коррозии меди в 0,5 М HCl поверхностно-активное вещество *Zea mays*. Исследователи провели электрохимическую оценку в растворе горячей кислоты для химико-механических целей. Они изучали влияние температуры 298 К, 313 К и 323 К с помощью потенциодинамического поляризационного и сканирующего микроскопического анализа (СЭМ). Было определено действие поверхностно-активного вещества *Zea mays* при концентрации 0%, 10%, 15% и 20%. Результаты экспериментов показали,

что увеличение концентрации поверхностно-активного вещества *Zea mays* снижает скорость коррозии. Ингибитор продемонстрировал механизм физической адсорбции и ингибирующую эффективность, близкую к 90% при добавлении его в раствор 20 мл.

Как показали Диабом и Абд Эль-Халим [65] в качестве ингибитора коррозии меди в 0,5 М растворе HCl можно использовать экстракт хны (*Lawsonia inermis* L.). Они использовали измерение потенциала меди при разомкнутой цепи, потерю массы и метод гальваностатической поляризации.

Кайя с соавт. [66] определили защитное действие различных частей *Rheum Ribes* (ışgın): RRF цветков, RRL листьев и RRR корней на коррозию меди в 1 М растворе HCl с использованием электрохимических методов, таких как изменение во времени потенциала разомкнутой цепи (ЕОСР), сопротивления линейной поляризации (LPR), СЭИ и потенциодинамической поляризации (ПДП). Поверхность Cu после воздействия изучаемых растворов исследовали с помощью СЭМ, электронографического рентгеновского спектрофотометра (EDX) и измерения угла смачивания поверхности меди водой Θ_c . По результатам экспериментов экстракт RRF показал лучшую защиту от коррозии. Экстракт RRR неэффективен для защиты Cu в 1 М HCl. RRF имеет эффективность защиты от коррозии более 60%. Экстракты действуют как ингибиторы коррозии анодного и смешанного типа.

Тивагаран и др. [67] опубликовали эффект *Magnifera indica* или листьев манго как зеленого ингибитора коррозии меди в 1,0 М HCl. Авторы использовали измерения потери массы меди, диаграммы EIS и методы анализа поверхности. Присутствие многих активных компонентов с ароматическими и кислородсодержащими функциональными группами в спиртовом экстракте листьев *Magnifera indica* выявлено методами ИК-Фурье и УФ-видимой спектрофотометрии (УФ-Вид). Экстракт действует как ингибитор смешанного типа, который снижает скорость как анодной, так и катодной реакции. Показано, что имеет место уменьшение повреждения поверхности меди в местах, где гладкий слой формируется ингибитором, особенно на активных центрах.

В среде HNO₃

Сангита и Фредимосес [68a] исследовали эффективность защиты меди ингибитором коррозии из сухих семян *Azadirachta indica* при различных концентрациях HNO₃, таких как 1 Н, 2 Н и 3 Н HNO₃. Для определения скорости коррозии и эффективности ингибирования они использовали метод потери массы металла и фитохимический анализ. Результаты показывают, что семена *Azadirachta indicia* являются хорошим ингибитором коррозии. Максимальная эффективность ингибирования составила 95% при концентрации ингибитора 1%. Эффективность ингибирования коррозии меди экстрактом листьев *Azadirachta indica* была обнаружена и в 0,5 М HNO₃ Пателем и Ваши [68b]. Они использовали методы потери массы меди, поляризации и СЭИ. Было определено также влияние температуры. Скорость коррозии увеличивается с ростом концентрации кислоты и температуры. Установлена максимальная эффективность ингибирования до 98%. Адсорбция экстракта соответствует изотерме адсорбции

Ленгмюра. Миту и др. [68с] исследовали защитное действие экстракта листьев *Azadirachta indica* на коррозию меди в 1 М HNO_3 , используя метод снижения массы металла. Результаты показали, что скорость коррозии снижается в присутствии экстракта *Azadirachta indica*, а эффективность ингибирования увеличивается с ростом его $C_{\text{ин}}$. Снижение скорости коррозии произошло за счет адсорбции экстракта. Адсорбция экстракта описывается уравнением изотермы Ленгмюра.

Эффективность ингибирования кожур *Gnetum africana* и *Musa acuminata* [69] против коррозии Cu определяли в растворе HNO_3 при температурах 303 и 333 К методом потери массы меди. Было обнаружено, что ингибирующий эффект обоих ингибиторов увеличивается с ростом концентрации, но снижается с увеличением температуры и времени погружения. Было показано, что эффективность ингибирования *Gnetum africana* превышала таковую для *Musa acuminata* в тех же условиях. Например, при 303 К для концентрации 0,003 г/л *Gnetum africana* показала эффективность защиты $Z=80,5\%$, тогда как для *Musa acuminata* $Z=72,9\%$. Термодинамические параметры показали, что адсорбция обоих ингибиторов на поверхности меди происходит по изотерме адсорбции Ленгмюра.

Хубаири и др. [70] опубликовали сведения об ингибирующем действии эфирного масла тимьяна Марокко на коррозию меди в 2 М HNO_3 . Для этой цели авторы использовали методы потери массы меди и поляризации. Было установлено, что эффективность ингибитора увеличивается с ростом его $C_{\text{ин}}$ и достигает $Z=89,02\%$ при 1200 мг/л эфирного масла *Thymus Satureoides* и 69,72% при 1600 мг/л только для основного компонента. Адсорбция ингибитора также соответствует изотерме Ленгмюра.

Шалаби [71] определил эффективность защиты экстракта тимуса обыкновенного от коррозии меди в среде 1 М HNO_3 . Он использовал метод измерения потери массы и электрохимические методы, такие как потенциодинамическая поляризация, СЭИ и электрохимической частотной модуляции (EFM). Эффективность ингибирования увеличивается с ростом концентрации экстракта и снижается с увеличением температуры в среде HNO_3 . Максимальная эффективность ингибирования была обнаружена на уровне $Z=97\%$ при использовании метода потери массы, а при использовании метода поляризации $Z=89\%$. По методу СЭИ при 25°C Z было определено как 92%. Результаты СЭМ указывали на образование защитной пленки на меди в присутствии экстракта. Рассчитанные термодинамические параметры показали, что экстракт тимуса обыкновенного адсорбируется в виде спонтанного и экзотермического процесса, при этом его адсорбция соответствует изотерме адсорбции Ленгмюра.

Авторы [72] измерили коррозию меди в 2 М HNO_3 без масла *Ricinus communis*, а с ним, определяя потерю массы Cu и электрохимические методы, такие как электрохимическая поляризация и СЭИ показали, что скорость коррозии Cu снижается с $C_{\text{ин}}$. В диапазоне температур 283÷313 К её изменение существенно не меняет эффективность ингибирования коррозии. Величина Z , определенная при температуре 298 К соответственно методами потери массы меди, электрохимической

поляризации и СЭИ для концентрации ингибитора 300 мг/л составила 96,24%, 99,47% и 98,87%.

Фауда с соавт. [73] исследовали экстракт *Zygophyllum soccineum* L. как зеленый ингибитор коррозии меди в 1 М растворах HNO_3 методами измерения потери массы меди, потенциодинамической поляризации, СЭИ и электрохимической частотной модуляции (EFM). Морфологию поверхности объяснили с помощью СЭМ. В этом исследовании установлено, что эффективность ингибирования увеличивается с ростом концентрации экстракта и снижается с повышением температуры. Установлено, что адсорбция экстракта *Zygophyllum soccineum* L. на поверхности меди подчиняется изотерме Ленгмюра.

Опубликованы защитные эффекты многих экстрактов, таких как *Ceratonia siliqua* [74], экстракт *Carapichea Ipecacuanha* [75], *Euphorbia Heliosopia linn* [76], экстракт *Alkanna Tinctoria* [77], экстракт *Hyoscyamus muticus* [78] против коррозии меди.

Защита от коррозии меди в 3 М растворе HNO_3 экстрактами листьев *Vitex negundo*, *Adhatoda vasica* и *Saraka asoka* была исследована авторами [79]. Они использовали методы гравиметрии, и потенциодинамической поляризации и СЭИ. По термодинамическим параметрам адсорбция этих ингибиторов на поверхности меди описывается изотермой Ленгмюра. Результаты атомно-силовой микроскопии (АСМ) подтвердили, что на поверхности меди ингибитор предотвращает коррозию, образуя на ней защитный слой.

В среде HNO_3 (продолжение)

Савита и др. [80] показали адсорбционное и ингибирующее действие плодов *Capsiumasnum* (CAN) на коррозию меди. Для определения ингибиторных свойств этих фруктовых экстрактов использовались методы гравиметрии, потенциодинамической поляризации (ПДП) и СЭИ.

Айша и др. [81] определили ингибирующее действие красных водорослей *Gellidum* на ингибирование коррозии меди в 1,0 М растворе HNO_3 . Исследователи применили методы гравиметрии и потенциодинамической поляризации. Эффективность ингибирования увеличивалась по мере повышения концентрации ингибитора и достигала 84%. Кофеин был исследован как ингибитор коррозии меди в 1,0 М Куаку и др. [82], которые провели измерения потери массы меди при 308-328 К и квантово-химические расчеты. Установлено, что величины Z зависят от концентрации кофеина и температуры. Кроме того, были определены термодинамические параметры, такие как свободная энергия адсорбции ΔG_{ad}^0 , энтальпия ΔH_{ad}^0 и энтропия адсорбции ΔS_{ad}^0 . Максимальная величина Z составила 78% при концентрации кофеина $C_{\text{ин}} = 5$ мМ и 328 К. Процесс коррозии ингибировался за счет адсорбции молекул кофеина на поверхности меди в соответствии с модифицированной изотермой адсорбции Ленгмюра. Квантово-химические расчеты показали, что адсорбция кофеина в основном концентрируется вокруг гетероатомов (кислорода и азота) в молекуле.

Принимая во внимание литературные источники, видно, что существует много исследований, показывающих, что экстракты растений, используемые в качестве ингибиторов коррозии, уменьшают коррозию меди в экспериментах с HNO_3 . Эти растительные экстракты показаны в таблице 3.

Таблица 3. Различные растительные экстракты как ингибиторы коррозии меди в HNO_3

Экстракт	Среда	Методы	Изотерма адсорбции	Максим. защита, %	Литер. ссылка
Trigonella stellate	1 М HNO_3	гравиметрия, ПДП, СЭИ, EFM, СЭМ	Темкин	90,4	[83]
Strychnos nuxvomica, Piper longum Mucuna	3 М HNO_3	гравиметрия, ПДП, СЭИ, СЭМ, AFM, теоретические расчеты	Ленгмюр	91,60 80,00 71,60	[84]
Capparis spinosa	1 М HNO_3	гравиметрия, ПДП, квантовая химия	Ленгмюр	82,7	[85]
Lupine seeds	2 М HNO_3	гравиметрия, ПДП, EFM, СЭИ	Ленгмюр	95,2	[86]
Calotropis procera	2 М HNO_3	гравиметрия, ПДП, СЭИ, EFM, FT-IR	Темкин	93,9	[87]
Euphorbia geterophlla	0,5 М HNO_3	гравиметрия	Фрумкин	90,10	[88]
Berry leaves	2 М HNO_3	гравиметрия, ПДП, EPM, СЭИ, FT-IR	Темкин	87,93	[89]
Nerium Oleander	0,5 М HNO_3	гравиметрия, электрохимич. методы	Фрумкин	87,10	[90]
Chenopodium	1 М HNO_3	химическ. и электрохим. методы	Ленгмюр	92,0	[91]
Withania somnifera	0,5 М HNO_3	гравиметрия, ПДП, СЭИ, СЭМ	Фрумкин	91,80	[92]
Methanolic myrrh	2 М HNO_3	гравиметрия, ПДП, EFM, СЭИ, СЭМ, FT-IR	Ленгмюр	90,8	[93]

Авторы [94] оценивали экстракт фисташки атлантической как ингибитор коррозии меди и α -латуни в растворе азотной кислоты. Для этой цели использовались измерения потери массы металла, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского излучения (EDX). Показано, что экстракт фисташки атлантической действует как эффективный ингибитор.

В работах [95а, б] было изучено ингибирующее поведение *Gnetum Africana* на коррозии меди в кислых растворах. Фауда и др. [96] исследовали экстракт *Fagonia arabica* как экологически безопасный зеленый ингибитор коррозии меди в среде азотной кислоты. Они использовали в своей работе метод потери массы, потенциодинамическое измерение поляризации, методы спектроскопии электрохимического импеданса СЭИ и СЭМ. Морфологию поверхности металлической меди исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и СЭМ. Установлено, что эффективность ингибитора возрастает с повышением $C_{ин}$. Адсорбция экстракта *Fagonia arabica* описывается уравнением изотермы Флори-Хаггинса.

Об экстракте рисовой соломы как ингибиторе коррозии меди в 2 М растворе HNO_3 сообщилось в статье [97]. Для определения эффективности её в этой функции авторы использовали гравиметрию, электрохимические методы и оценку поверхности меди. Показано, что с увеличением дозы экстракта рисовой соломы (до 300 мг/л) эффективность защиты возросла до 96,8% при 25°C. Адсорбция этого ингибитора соответствует изотермам Ленгмюра и Флори-Хаггинса, она является физической адсорбцией. Авторы [98а] для защиты меди в 1 М HNO_3 использовали в качестве ингибитора коррозии экстракт кожуры *Artocarpus Heterophyllus*. Для определения скорости коррозии они использовали метод потенциодинамической поляризации (ПДП). Они установили, что экстракт кожуры *Artocarpus Heterophyllus* является ингибитором смешанного типа, но близок к ингибиторам анодного типа. Самая высокая эффективность ингибитора $Z=98\%$ при $C_{ин}=800$ мг/л. Его адсорбция описывается уравнением изотермы Фрумкина. В другом исследовании Хэ и другие. изучали ингибирующие коррозионные свойства экстракта листьев *Artocarpus Heterophyllus* в отношении коррозии меди. [98б]. С этой целью были проведены электрохимические эксперименты, исследования на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) и атомно-силовом микроскопе (АСМ). В экспериментах по СЭИ была определена самая высокая эффективность ингибирования $Z=97,3\%$. Адсорбция экстракта на поверхности меди соответствует изотерме адсорбции Ленгмюра.

Растение *Sapindus saponaria* L. [99] испытывали в качестве ингибитора коррозии меди в среде 1 М HNO_3 . Использовали методы потери массы, потенциодинамической поляризации циклического и линейного сканирования, хроноамперометрии и СЭМ. Полученная эффективность ингибирования равна 60% в пересчете на изменение массы и 80% в пересчете на ионы Cu в растворе для концентрации 1000 мг/л.

Аль-Джахдали [100] указал на активную защиту от коррозии Cu в 1 М растворе HNO_3 экстрактом *Rosmarinus officinalis*. В ходе исследования были проведены как экспериментальные, так и теоретические исследования. В экспериментальных испытаниях применялись методы потери массы, ПДП и СЭИ. Самая высокая эффективность защиты $Z=87,6\%$ при концентрации экстракта 300 мг/л. Адсорбция экстракта описывается уравнением изотермы Ленгмюра. С помощью теории функционала плотности (DFT) показано, что это соединение обладает высокой эффективностью ингибирования.

Рамадан и Ахмед [101] исследовали ингибирующее действие экстракта чеснока на коррозию Cu в среде 0,5 М HNO_3 . Они использовали метод гравиметрии для определения защитного действия этого экстракта. Эффективность защиты повышается с увеличением $C_{\text{ин}}$. Самое высокое значение Z составило 87,8% при 400 мг/л экстракта чеснока. Адсорбционные характеристики экстракта на поверхности меди примерно соответствуют изотерме адсорбции Ленгмюра.

Эль-Асри и др. [102] исследовали в качестве эффективного и экологически чистого ингибитора коррозии меди экстракт листьев *Carissa macrocarpa*. Они использовали методы измерения потери массы меди и электрохимические методы для определения параметров коррозии, в дальнейшем морфология поверхности меди, обработанной HNO_3 , была охарактеризована методами СЭМ в сочетании с ЭДС и ИК-Фурье. Кроме того, теоретические исследования на электронном и атомном уровнях проводились с использованием теории функционала плотности электронной структуры (DFT) и Монте-Карло (MC).

3. ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bentiss, M. Traisnel and M. Lagrenee, The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.*, 2000, 42, 127–146. doi: [10.1016/S0010-938X\(99\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00049-9)
2. A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva and M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.*, 2003, 45, 33–58 doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0)
3. S.A. Abd El Maksoud and A.S. Fouda, Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 93, 84–90 doi: [10.1016/j.matchemphys.2005.02.020](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.020)
4. M. Karakuş, M. Şahin and S. Bilgiç, An investigation on the inhibition effects of some new dithiophosphonic acid monoesters on the corrosion of steel in 1 M HCl medium, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 92, 565–571 doi: [10.1016/j.matchemphys.2005.02.010](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.010)
5. S.D. Shetty, P. Shetty and V.S. Nayak, Inhibition of mild steel corrosion in acidic media by N-(2-thiophenyl)-N'-phenyl thiourea, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2006, 51, 849–853.
6. R. Hasanov, S. Bilge, S. Bilgiç, G. Gece and Z. Kılıç, Experimental and theoretical calculations on corrosion inhibition of steel in 1 M H₂SO₄ by crown type polyethers, *Corros. Sci.*, 2010, 52, 984–990 doi: [10.1016/j.corsci.2009.11.022](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.022)
7. K.F. Khaled, N.S. Abdel-Shafi and N.A. Al-Mobarak, Understanding Corrosion Inhibition of iron by 2- Thiophenecarboxylic Acid Methyl Ester: Electrochemical and Computational Study, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 1027–1044.
8. A.A. Khadom, Effect of corrosion solution motion on copper-nickel alloy pipe in presence of naphthylamine as a corrosion inhibitor, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2013, 4, 510–519
9. Y.G. Avdeev, M.V. Tyurina and Y.I. Kuznetsov, Protection of low-carbon steel in phosphoric acid solution by mixtures a substituted triazole with sulfur-containing compounds, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, 3, no. 4, 246–253 doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253)
10. V.P. Grigor'ev, E.V. Plekhanova, E.E. Verbitskaya and L.D. Popov, The inhibitive effects of 8-mercaptoquinoline and its iron chelate complex in the acid corrosion of iron in 1 M HCl, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, 3, no. 4, 215–226. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-4-215-226](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-215-226)
11. A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Hachama, H. Boutoumi and B. Hammaouti, Synergistic effect of potassium iodide ion controlling the corrosion of steel in acid medium by Mentha pulegium extract, *Res. Chem. Intermed.*, 2015, 41, 7973–7980. doi: [10.1007/s11164-014-1870-8](https://doi.org/10.1007/s11164-014-1870-8)
12. A. Nnanna and I.O. Owate, Electrochemical study of corrosion inhibition of mild steel in acidic solution using Gnetum africana leaves extract, *Br. J. Appl. Sci. Technol.*, 2015, 5, 556–567.
13. S. Mo and H.Q. Li, N.B. Li, Plant extracts as green corrosion inhibitors for steel in sulphuric acid, *Chem. Pap.*, 2016, 70, 1131–1143 doi: [10.1515/chempap-2016-0055](https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0055)

14. S.A. Adzor and B.O. Udaye, Corrosion Inhibitive Effects of Coconot (*Cocus Nucifera* Linn) Water for Mild Steel in Acidic Medium, *Eur. J. Mater. Sci.*, 2016, 3, 1–12.
15. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Bautomi, Y. Karzazi, B. Hammouti and S.S. Al-Deyab, The Oil from *Mentha Rotundifolia* as Green Inhibitor of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid, *Chem. Eng. Commun.*, 2016, 203, 270–277 doi: [10.1080/00986445.2014.993469](https://doi.org/10.1080/00986445.2014.993469)
16. E. Dharmaraj, C. Paragathiswaran, P. Govinthan, P.A. Sahayaraj, A.J. Amalraj and V. Dharmalingam, Corrosion Inhibition of Mild Steel by Plant Extracts in Acid Media, *Int. J. Nano. Corr. Sci. Engg.*, 2017, 4, 106–120.
17. H. Louis, J. Japari, A. Sadia, M. Philip and A. Bamanga, Photochemical screening and corrosion inhibition of *Poupartia birrea* back extracts as a potential green inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂O₄ medium, *World News Nat. Sci.*, 2017, 10, 95–100.
18. M. Rana, S. Joshi and J. Bahattaraj, Extract of different plants Nepalese origin as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 0.5 M NaCl Solution, *Asian J. Chem.*, 2017, 29, 1130–1134. doi: [10.14233/ajchem.2017.20449](https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20449)
19. N.B. Iroha and M.A. Chidiebere, Evaluation of the Inhibitive effect of *Annona Muricata*. L Leaves Extract on Low-Carbon Steel Corrosion in Acidic Media, *Int. J. Mater. Chem.*, 2017, 7, 47–54.
20. R. Haldhar, D. Prasad and A. Saxena, *Myristica fragrans* extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018, 6, 2290–2301 doi: [10.1016/j.jece.2018.03.023](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.023)
21. R. Haldhar, D. Prasad and A. Saxena, *Armoracia rusticana* as sustainable and ecofriendly corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid: experimental and theoretical investigations, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018, 8, 5230–5238 doi: [10.1016/j.jece.2018.08.025](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.025)
22. N.H.Z. Leena, Hukuman, A.R.Biju and M.Jisha, Studies on Methanolic Extract of *Lepidagathis keralensis* as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2019, 10, 231–243 doi: [10.5229/JECST.2019.10.2.231](https://doi.org/10.5229/JECST.2019.10.2.231)
23. Y. Fang, B. Suganthan and R.P. Ramasamy, Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, 840, 74–83. doi: [10.1016/j.jelechem.2019.03.052](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.052)
24. A. Zaher, A. Chaouiki and M. Ouhssine, Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1 M Hydrochloric Acid Medium by the Methanolic extract of *Ammi visnaga* L. Sam Seeds, *Int. J. Corros.*, 2020, 9764206 doi: [10.1155/2020/9764206](https://doi.org/10.1155/2020/9764206)
25. K.V. Thomas, K.J. Thomas, P.V. Rapheal, A.S. Sabu, K. Ragi and R. Johnson, *Tinospora cordifolia* extract as an environmentally benign green corrosion inhibitor in acid media: electrochemical, surface morphological, quantum chemical, and statical investigations, *Mater. Today Sustain.*, 2021, 13, 100076 doi: [10.1016/j.mtsust.2021.100076](https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100076)
26. M.E.H.N. Tehrani, P. Ghahremani, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh and B. Ramezanzadeh, Theoretical and experimental assessment of a green corrosion inhibitor extracted from *Malva sylvestris*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 9, 105256 doi: [10.1016/j.jece.2021.105256](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105256)

27. M. Abdallah, M. Alfakeer, M. Alshareef, H. Hawsawi, S.S. Al-Juaid, R.S. Abdelhameed and M. Sobhi, Natural Sweet Almond Oil as an Effective Green Inhibitor for Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2022, 17, 220949 doi: [10.20964/2022.09.18](https://doi.org/10.20964/2022.09.18)
28. M.R. Rathod, S.K. Rajappa, R.I. Minagalaver, B.M. Praveen, B.K. Devendra and A.A. Kittur, Investigation of African mangosteen leaves extract as an environmentfriendly inhibitor for low carbon steel in H₂SO₄, *Inorg. Chem. Commun.*, 2022 140, 109488 doi: [10.1016/j.inoche.2022.109488](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109488)
29. O.A. Hatem, Computational and Experimental evaluation of Inhibition Potential of a New Ecologically Friendly Inhibitor Leaves of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) for Aluminium Corrosion in an acidic Media, *Int. J. Corros.*, 2022, 5953561 doi: [10.1155/2022/5953561](https://doi.org/10.1155/2022/5953561)
30. G.K. Shamnamol, J. Sam and M.J. Jaya, Experimental and theoretical evidence for effective corrosion mitigation in mild steel using *Garcinia gummi-gutta* leaf extract, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2022, 69, 540–549 doi: [10.1108/ACMM-03-2022-2630](https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2022-2630)
31. J.R.T. Hernandez, E.D.A. Meraz and E.F. Corvo Perez, *Tradescantia spathacea*: New green corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in acid medium, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, 12, 61–83 doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-1-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-1-4)
32. X. Wang, Q. Zhang, H. Jiang, Y. Gu, X. Li and L-l. Xu, *Pueraria lobata* leaf extract as green corrosion inhibitor for low carbon steel in 1.0 M HCl solution, *Res. Chem. Intermed.*, 2021, 47, 1051–1069 doi: [10.1007/s11164-020-04316-3](https://doi.org/10.1007/s11164-020-04316-3)
33. J.S. Chauhan, Anticorrosion behaviour of *Zenthoxylum alatum* Extract in Acidic Media, *Asian J. Chem.*, 2009, 21, 1975–1978.
34. U.K. Garg, V. Kumpawat, R. Chauhan and R.K. Tak, Corrosion inhibition of copper by natural occuring plant *Acacia senegal*, *J. Ind. Chem. Soc.*, 2011, 88, 513–519
35. R.D. Syarif and S.P. Suryadarma, Utilization of Natural Tannin Extract for Copper Corrosion Inhibitor in Hydrochloric Solution, *Chem. Mater. Res.*, 2015, 7, 76–80
36. M. Shabani-Nooshabadi, S.F. Hereiny and Y. Jafari, Green Approach to Corrosion Inhibition of Copper by the Extract *Calligonum comosum* in Strong Acid Medium, *Metal. Mater. Trans. A*, 2015, 46, 293–299
37. K.W. Swami, D. Sharma and S. Kumar, Corrosion inhibition of copper by acid of *Tecomella undulata*, *Int. J. Chem. Sci*, 2013, 11, 1457–1463.
38. J.S. Chauhan, and D.K. Gupta, The anti-corrosive characteristic of Betalains (*Bougainvillea* flower extract), *Elixir Corrosion & Dye*, 2015, 80, 30781–30784
39. A. Sharma, A. Varshney and S. Varshney, *Sesum indicum* Oil as a Potential Inhibitor for the Corrosion of Copper in Acidic Environment, *Orient. J. Chem.*, 2016, 32, 2769–2775 doi: [10.13005/ojc/320551](https://doi.org/10.13005/ojc/320551)
40. B. M.Maibulangu, M.B. Ibrahim and L.K. Akinola, Inhibitory Effect of African Pumpkin (*Momordica balsamina* Linn) Leaf Extract on copper corrosion in acidic media, *J. App. Sci. Environ. Manage*, 2017, 21, 1067–1071 doi: [10.4314/jasem.v21i6.12](https://doi.org/10.4314/jasem.v21i6.12)

41. P.S. Pratihari and J. Rawat, Corrosion Inhibition of Copper Metal by Prosopis Cineraria Leaves as Green Corrosion Inhibitor in Acidic Medium, *Int. J. Res. Appl. Sci. Engg. Tech.*, 2017, 5, 2412–2421.
42. R.K. Ahmed and S. Zhang, Bee pollen extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure copper in hydrochloric acid, *J. Mol. Liq.*, 2020 316, 113849 doi: [10.1016/j.molliq.2020.113840](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113840)
43. A. Jmiami, B. El-Ibrahimi, A. Tara, M. Chadili, S.El- Issami, O. Jbara, A. Khallaayoun and L. Bazzi, Application of Zizyphus Lotuse-pulp of Jujube extract as green and promising corrosion inhibitor for copper in acidic medium, *J. Mol. Liq.*, 2018, 268, 102–113 doi: [10.1016/j.molliq.2018.06.091](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.091)
44. A. Büyüksağis and M. Dilek, The use of Papever somniferum L Plant Extract as Corrosion Inhibitor, *Prot. Met. Phy. Chem. Surf.*, 2019, 55, 1182–1194 doi: [10.1134/S2070205119060042](https://doi.org/10.1134/S2070205119060042)
45. a. A. Samontha and K. Lugsanangarm, Corrosion Inhibition and adsorption mechanism of Eugenol on Copper in HCl Medium, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, 55, 187–194 doi: [10.1134/S2070205119010192](https://doi.org/10.1134/S2070205119010192); b. A. Samontha and N. Jitsamak, Effect of temperature on Inhibition efficiency of Eugenol for Copper Corrosion, *Life Sci. Environ. J.*, 2019, 20, 165–171
46. A. Jmiai, A. Tara, S. El-Issami, M. Hilali, O. Jbara and L. Bazzi, A new trend in corrosion protection of copper in acidic medium by using Jujube shell extract as an effective green and environmentally safe corrosion inhibitor: Experimental, quantum chemistry approach and Monte Carlo simulation study, *J. Mol. Liq.*, 2021, 332, 114509 doi: [10.1016/j.molliq.2020.114509](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114509)
47. R. Ahmed and S. Zhang, Alchemilla Vulgaris Extract as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Hydrochloric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, 14, 10657–10669 doi: [10.20964/2019.11.43](https://doi.org/10.20964/2019.11.43)
48. M. Shabani-Nooshabadi, F.S. Hoseiny and Y. Jafari, Corrosion Inhibition of Copper by Ephedra sarcocarpa Plant Extract as Green Corrosion Inhibitor in Strong Acid Medium, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2014, 6, no. 3, 341–354
49. M.A. Deyab, Egyptian licorice extract as a green corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, 22, 384–389 doi: [10.1016/j.jiec.2014.07.036](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.036)
50. a. H. Kalada and A.O. James, The inhibitive effect of Aloe vera Barbadensis Gel on copper in Hydrochloric acid medium, *J. Emerging Trends Eng. Appl. Sci.*, 2014, 5, 24–49; b. K. Hart and A.O. James, Corrosion Inhibition of Copper in Hydrochloric Acid and Tetraoxosulphate (VI) Acid Solutions Using Aloe Vera Barbadensis Gel, *Br. J. Appl. Sci. Technol.*, 2014, 4, 4052–4065.
51. S. Yadav and A. Sharma, Effect of temperature on protective propensity of Acacia nilotica on acid corrosion of copper, *Rev. Res.*, 2013, 2, 1–15

52. a. A.M. Shah, A.A. Rahim, S. Yahya, PB. Raja and S.A. Hamid, Acid corrosion inhibition of copper by mangrove tannin, *Pigm. Resin Technol.*, 2011, 40, 118–122 doi: [10.1108/03699421111113783](https://doi.org/10.1108/03699421111113783); b. A.M. Shah, A.A. Rahim, S.A. Hamid and S. Yahya, Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 2140–2153.
53. S. Yadav, G. Chaudhary and A. Sharma, Green approach to corrosion inhibition of aluminium and copper by Ziziphus mauritiana fruit extract in hydrochloric acid solution, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 2013, 5, 1815–1823.
54. S. Yadav, A. Sharma, G. Chaudhary, Monika and A. Sharma, Inhibitive and adsorption properties of Ethanolic Extract of fruit Azadirachta indica on the corrosion of copper in HCl, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2014, 3, 16127–16136 doi: [10.15680/IJIRSET.2014.0309048](https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2014.0309048)
55. L. Cai, Q. Fu, R. Shi, Y. Tang, Yi-Tao Long, Xiao-Peng He, Y. Jin, G. Liu, Guo-Rang Chen and K. Chen, Purgent Copper Surface Resists Acid Corrosion in Strong HCl Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 53, 64–69. doi: [10.1021/ie402609g](https://doi.org/10.1021/ie402609g)
56. P. Deivanayagam, I. Malarvizhi and S. Selvaraj, Wrightia tinctoria leaves extract as effective corrosion inhibitor on copper in acid environment, *Int. J. Chem. Pharm. Anal.*, 2016, 3, 969
57. R.S. Oguike, O. Oni1, A.U. Barambu, D. Balarak, Ch.U. Okeke, L.S. Momoh, S. Onimisi, W.J. Nwada and T. Buba, Computational Stimulation and Experimental Study on Corrosion Inhibition Qualities of Emilia sonchifolia Leaf Extract for Copper (CU131729) in Hydrochloric Acid, *Comput. Chem.*, 2021, 09, 18–36 doi: [10.4236/cc.2021.91002](https://doi.org/10.4236/cc.2021.91002)
58. P.S. Pratihari, M.P.S. Verma and A. Sharma, Capparis decidua seeds: potential green inhibitor to combat acid corrosion of copper, *Rasayan J. Chem.*, 2015, 8, 411–421
59. A. Bright, M.R. Maragatham, I.M. Vizhi, K.Dr. Kalirajan and S.Dr. Selvaraj, Corrosion Inhibition of Pure Copper Using Pisonia Grandis Leaves Extract in Acid Environment, *Int. J. Curr. Res.*, 2015, 7, 20566–20573.
60. M.S. Rani and C. Subha, Adsorption and Inhibitive Properties of Coccinia Grandis Fruit Extract as Green Corrosion Inhibitor for Copper in acid Media, *J. Emerging Trends Eng. Appl. Sci.*, 2019, 9, 63–73
61. N. Kavitha, J. Ravichandran and A.M. Urugesh, An Eco-friendly Leucas Aspera Leaves Extract Inhibitor for Copper Corrosion in Hydrochloric Acid Medium, *J. Bio- and TriboCorros.*, 2020, 6, 103 doi: [10.1007/s40735-020-00400-8](https://doi.org/10.1007/s40735-020-00400-8)
62. R.H. Ahmed and S.Zhang, Atriplex leucoclada extract: A promising eco-friendly anticorrosive agent for copper in aqueous media, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2021, 99, 334–343 doi: [10.1016/j.jiec.2021.04.042](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.042)
63. S. Kathiravan, S. Jathi, G. Ayyannan, J. Ravichandran and G. Raja, Inhibitory action of aqueous Ruellia Tuberosa L leaves extract on the corrosion of copper in HCl solution, *J. Ind. Chem. Soc.*, 2021, 98, 100207 doi: [10.1016/j.jics.2021.100207](https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100207)

64. O.A. Odunlami, O.S. Fayomi, I.O. Elendu and J.O. Ojediran, Zea Mays surfactant as corrosion inhibition of Copper and its Electrochemical Assessment in hot Acidic Solution for Chemo-Mechanical Application, *Mater. Sci Forum*, 2022, 1050, 81–91 doi: [10.4028/www.scientific.net/MSF.1050.81](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1050.81)
65. A. Diab and S.M. Abd El-Haleem, Corrosion Inhibition of copper in Acidic Solution by using a Natural Product as Henna (*Lawsonia inermis* L) Extract, *Egypt. J. Chem.*, 2022, 65, 103–111.
66. F. Kaya, R. Solmaz and İ.H. Geçibesler, The Use of Rheum Ribes (ışgın) Extracts for Copper Protection in Acidic Media, *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 2022, 11, 94–101 (in Turkish) doi: [10.46810/tdfd.1166367](https://doi.org/10.46810/tdfd.1166367)
67. R. Thivagaran, N. Salim and N.H. Abu Bakar, Ethanolic Mangifera Indica Leaves Extract as Green Corrosion Inhibitor, *J. Adv. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.*, 2023, 29, 228–234 doi: [10.37934/araset.29.3.228234](https://doi.org/10.37934/araset.29.3.228234)
68. a. T.V. Sangeetha and M. Fredimoses, Inhibition of Mild Copper Metal Corrosion in HNO₃ Medium by Acid Extract of Azadirachta Indica seed, *E-J. Chem.*, 2011, 8, 135952 doi: [10.1155/2011/135952](https://doi.org/10.1155/2011/135952); b. K.K. Patel and R.T. Vashi, Azadirachta Indica Extract as Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Medium, *Res. J. Chem. Sci.*, 2015, 5, 59–66; c. L. Mitu, R. Rubavathi, M. Subramani, T. Linda and S. Balakumar, Azadirachta indica Leaf as a Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid, *Rev. Chim*, 2019, 70, 581–584 doi: [10.37358/RC.19.2.6960](https://doi.org/10.37358/RC.19.2.6960)
69. N. Ogborna, C.M. Matthew and D.O. Okechukwu, Inhibition of copper corrosion by acid extracts of Gnetum africana and Musa acuminate peel, *Int. J. Multidiscip. Sci. Eng.*, 2011, 2, 5–9
70. S. Houbani, M. Essahli and A. Lamiri, Inhibition of Copper Corrosion in 2 M HNO₃ by the Essential Oil of Tyme Morocco, *Port. Electrochim. Acta*, 2013, 31, 221–233 doi: [10.4152/pea.201304221](https://doi.org/10.4152/pea.201304221)
71. A.S. Fouda, K. Shalabi and A.A. Idress, Thymus Vulgarise Extract as Nontoxic Corrosion Inhibitor for Copper and α -Brass in 1 M HNO₃ Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, 9, 5126–5154
72. S. Houbairi, A. Lamiri and M. Essahli, Oil Ricinus communis for Copper in 2 M Nitric Acid Solution, *Int. J. Eng. Res. Sci. Technol.*, 2014, 3, 698–707
73. A.S. Fouda, Y.M. Abdallah, G.Y. Elawady and R.M. Ahmed, Zygophyllum coccineum L Extract as green corrosion inhibitor for copper in 1M HNO₃ solutions, *Int. J. Adv. Res.*, 2014, 2, 517–531.
74. S. Fouda, K. Shalabi and A.A. Idress, Ceratonia siliqua extract as a green corrosion inhibitor for copper and brass in nitric acid solutions, *Green Chem. Lett. Rev.*, 2015, 8, 17–29 doi: [10.1080/17518253.2015.1073797](https://doi.org/10.1080/17518253.2015.1073797)
75. R.M. Younis, H.M. Hassan, R.A. Mansour and A.M. El-desoky, Corrosion Inhibition of Carapichea Ipecacuanha Extract (CIE) on Copper in 1 M HNO₃ Solution, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 2015, 6, 761–770

76. Y.M. Abdallah and K. Shalabi, Comprehensive study of the Behavior of Copper Inhibition in 1 M HNO₃ by Euphorbia Helioscopia linn. Extract as Green inhibitor, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, 51, 275–284 doi: [10.1134/S2070205115020021](https://doi.org/10.1134/S2070205115020021)
77. A.M. Eeldesoky, A.S. Fouda, G.E. Bekheit and N.S. Elsheikh, Adsorption and Corrosion Inhibition of Alkanna Tincotria Extract (ATE) on Copper in 1 M HNO₃ Solution, *Int. J. Adv. Res.*, 2015, 3, 991–1007
78. Y.M. Abdallah, G.Y. Elawady and R.M. Ahmed, Electrochemical study on the effectively of Hyoscyamus muticus extract as a green inhibitor for corrosion of copper in 1 M HNO₃, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2014, 5, 1519–1531
79. Savita, P. Mourya, N. Chaubey, V.K. Singh and M.M.S. Singh, Eco-Friendly Inhibitors for Copper Corrosion in Nitric Acid: Experimental and Theoretical Evaluation, *Metal. Mater. Trans. B*, 2015, 47, 47–57 doi: [10.1007/s11663-015-0488-6](https://doi.org/10.1007/s11663-015-0488-6)
80. N.C. Savita, M. Punita, V.K. Singh and M.M. Singh, Fruit extract as green inhibitor for copper corrosion in Nitric acid solution, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Tech*, 2015, 4, 4545–4553
81. B. Aicha, H. Mustapha, B. Lahcen, E. Souad and Z. Hanene, Study of Copper Corrosion Inhibition by the Mineralization of the Red Alga Gellidium in Nitric Acid Investigated by Chemical and Spectroscopic Techniques, *Amer. J. Innov. Res. Appl. Sci.*, 2018, 7, 159–168
82. V. Kouakcu, P.M. Niamien, A.J. Yapo, S. Diaby and A. Trokourey, Experimental and DFT Studies on the behavior of Caffeine as Effective Corrosion inhibitor of Copper in 1M HNO₃, *Orbital: Electro. J. Chem.*, 2016, 8, 66–79. doi: [10.17807/orbital.v8i2.804](https://doi.org/10.17807/orbital.v8i2.804)
83. A.S. Fouda, A.E. Mohamed and M.A. Khalid, Trigonella stellate extract as corrosion inhibitor for copper in 1M HNO₃ solution, *J. Chem. Pharm. Res.* 2016, 8, 86–98
84. S. Savita, P. Mourya, N. Chaubey, S. Kumar, V.K. Singh and M. M. Singh, Strychnos nuxvomica, Piper longum and Mucuna pruriens seed extracts as eco-friendly corrosion inhibitors for copper in nitric acid, *RSC Adv*, 2016, 6, 95644–95655. doi: [10.1039/c6ra16481a](https://doi.org/10.1039/c6ra16481a)
85. F.Z. Al-Wediar, M.A. Qudah and G.M. Al-Mazaideh, Corrosion Inhibition of Copper by Capparis spinosa L. extract in Strong acid Medium: Experimental and Density Functional Theory, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, 12, 4664–4676. doi: [10.20964/2017.06.47](https://doi.org/10.20964/2017.06.47)
86. A.S. Fouda, S.H. Etaiw, D.M.A. El-Aziz and O.A. Elbaz, Synergistic effect of barium chloride on corrosion inhibition of copper by aqueous extract of lupine seeds in nitric acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, 12, 5934–5950. doi: [10.20964/2017.07.08](https://doi.org/10.20964/2017.07.08)
87. A.S. Fouda, A.A. Aal and E.A. Haleem, Calotropis Procera Extract (CPE) as Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Medium, *Bull. Fac. Sci., Zagazig Univ.*, 2017, 39, 204–227
88. A.S. Fouda, M.A. Elmorsi and B.S. Abou-Elmagd, Adsorption and inhibitive properties of Methanol extract of Euphorbia heterophylla for the corrosion of copper in 0.5 M nitric acid solutions, *Pol. J. Chem. Technol.*, 2017, 19, 95–103. doi: [10.1515/pjct-2017-0014](https://doi.org/10.1515/pjct-2017-0014)

89. A.S. Fouda and E.A. Haleem, Berry Leaves Extract as Green Effective Corrosion Inhibitor for Cu in Nitric Acid Solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2018, **54**, 498–507
90. A.S. Fouda and H.M. Elabbasy, Corrosion Inhibition Effect of Methanol Extract of Nerium Oleander on Copper in Nitric Acid Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, 6884–6901. doi: [10.20964/2019.07.31](https://doi.org/10.20964/2019.07.31)
91. M.M. Motavea, A. El-Hossiany and A.S. Fouda, Corrosion Control of Copper in Nitric Acid Solution Using Chenopodium Extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, 1372–1387. doi: [10.20964/2019.02.29](https://doi.org/10.20964/2019.02.29)
92. H.M. Elabbasy, Investigation of Withania somnifera Extract as Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, 5355–5372. doi: [10.20964/2019.06.23](https://doi.org/10.20964/2019.06.23)
93. S.Y. Al-Nami and A.S. Fouda, Corrosion Inhibition Effect and Adsorption Activities of methanolic myrrh extract for Cu in 2 M HNO₃, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, **15**, 1187–1205. doi: [10.20964/2020.02.23](https://doi.org/10.20964/2020.02.23)
94. A.A. Idress and A.S. Fouda, Investigation of the inhibition of copper and α -brass corrosion in nitric acid solutions by Pistacia atlantica extract, *The Third Int. Conf. Basic Sci. & Their Appl.*, June 2019, Omar Al-Mukhtar Univ, El-Beida-Libya. <https://doi.org/10.53555/eijas.v6i2.97>
95. a. O.C. Nkuzinna, M.C. Menkiti, O.D. Onukwuli, G.O. Mbah, B.I. Okolo, M.C. Egbujor and R.M. Government, Application of Factorial Design of Experiment for Optimization of Inhibition Effect of Acid Extract of Gnetum africana on Copper Corrosion, *Nat. Resour.*, 2014, **5**, 299–307. doi: [10.4236/nr.2014.57028](https://doi.org/10.4236/nr.2014.57028); b. J. Saka, O.N. Ahmed and A.S. Adekunle, On the use of factorial experiments for optimizing inhibition effect of acid extract of Gnetum Africana on copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 1, 284–299. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-1-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-18)
96. Abd El-Aziz Fouda, Abd-El Moneim, M. Ahmed, S.M. El-Danier and S.E. Badr, Fagonia arabica extract as a save-environment green corrosion inhibitor for Cu in HNO₃, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2021, **68**, 1445–1455. doi: [10.1002/jccs.202000571](https://doi.org/10.1002/jccs.202000571)
97. M.I. El-Tantawy, H.S. Gadow, I.G. Rashed, Abd El-Aziz and S. Fouda, Inhibition of Copper Corrosion by Rice Straw Extract in 2 M Solution of Nitric Acid, *Biointerface Res. App. Chem.*, 2022, **12**, 83–104. doi: [10.33263/BRIAC121.083104](https://doi.org/10.33263/BRIAC121.083104)
98. a. I. Kusumaningrum, R. Soenoko, E. Siswanto and F. Gapsari, Investigation of Artocarpus Heterophyllus peel extract as non –toxic corrosion inhibitor for pure copper protection in nitric acid, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 2022, **6**, 100223. doi: [10.1016/j.cscee.2022.100223](https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100223); b. J. He, Q. Xu, Q. Li, R. Marzouki and W. Li, Insight into the corrosion inhibition property of Artocarpus heterophyllus Lam leaves extract, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2021, **102**, 260–270. doi: [10.1016/j.jiec.2021.07.007](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.007)
99. M.F.A.de Alencar, R. da S.G. Alves, J.L. Cardoso and M.J.S. Maura, Evaluation of Sapindus saponaria L extract as an acid medium corrosion inhibitor, *Materia*, 2022, **27**. doi: [10.1590/S1517-707620220002.1378](https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1378)

100. B.A. Al Jahdaly, Rosmarinus officinalis extract as eco- friendly corrosion inhibitor for copper in 1 M nitric acid solution: Experimental and theoretical studies, *Arabian J. Chem.*, 2023, **16**, 104411. doi: [10.1016/j.arabjc.2022.104411](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104411)
101. N.S.M. Ramadan and Z.W. Ahmed, Effect of garlic extract as corrosion inhibitor for copper in acidic medium, *Eurasian Chem. Commun.*, 2023, **5**, 28–36. doi: [10.22034/ecc.2023.348732.1493](https://doi.org/10.22034/ecc.2023.348732.1493)
102. A. El-Asri, M.M. Rguiti, A. Jmiai, R. Oukhrib, H. Bourzi, Y. Lin and S. El Issami, Carissa macrocarpa extract (ECM) as a new efficient and ecologically friendly corrosion inhibitor for copper in nitric acid: Experimental and theoretical approach, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2023, **142**, 104633.

Abstract

One of the corrosion prevention methods is to add chemical compounds called inhibitors in corrosive environments. Inhibitors can be inorganic or organic compounds. However, these compounds are dangerous for human health and environment because of their toxicity effects. In addition to obtain them is difficult and expensive. For this reason, corrosion inhibitors that are non-toxic, biocompatible, not harmful to human health and the environment, and which can be obtained easily and cheaply, are the subject of many researches in recent years. Scientists have focused on a new class of inhibitors such as plant extracts, fruit and vegetable extracts and essential oils. Plant extracts are the most studied class of these inhibitors, called green inhibitors. The protection effects of plant extracts are due to the adsorption of their molecules on the metal surface. They provide the metal with a protective film by blocking the active sites. The formation of film provides the metal surface with a physical barrier from corrosive media, and supplies protection effects from corrosive attacks. Copper is noble metal and as a result of this property, it shows to resist against to corrosion. However, certain conditions can cause corrosion on copper, such as polluted air, oxidizing acids, oxidizing heavy metal salts, sulfur ammonia and some sulfur and ammonia compounds. Therefore, the investigation of copper corrosion is significant. In this review, studies are summarized with plant extracts, which have an inhibitory effect on the corrosion of copper.

Keywords: *corrosion, copper, inhibitor, plant extracts*

УДК 620.197.3

Защита меди и сплава МНЖ5-1 натриевой солью метилениантарной кислоты в водном хлоридном растворе

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

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

*E-mail: anarenen@gmail.com

Аннотация

Изучено защитное и пассивирующее действие натриевой соли метилениантарной кислоты (итаконовой) и её композиции с 2-меркаптобензотиазолом на окисленной поверхности меди и медного сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с добавлением 0,01 М NaCl. Измерения адсорбции итаконата натрия при $E = 0,0$ В показали более высокие величины свободной энергии адсорбции на меди ($-\Delta G_a^0 = 65,4$ кДж/моль, чем на сплаве МНЖ5-1 ($-\Delta G_a^0 = 58,3$ кДж/моль. Такие значения ($-\Delta G_a^0$) предполагают хемосорбционное взаимодействие этого органического аниона с окисленной поверхностью электрода. Коррозионные испытания меди и сплава в 0,01 М хлоридном растворе в течение 7 суток показали, что максимальная степень защиты ($Z = 90\text{--}100\%$) наблюдается для 3 ммоль/л композиции исследуемого дикарбоксилата с натриевой солью 2-меркаптобензотиазола.

Ключевые слова: медный сплав, дикарбоксилаты, адсорбция, эллипсометрия, изотерма Темкина, степень защиты.

Поступила в редакцию 17.07.24 г.; После доработки 23.07.2024 г.; Принята к публикации 25.07.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-68-81](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-68-81)

Введение

Медь и медные сплавы относятся к конструкционным материалам и активно используются во многих сферах промышленности: электротехнической, авиа-, машино-, приборо- и судостроении, при изготовлении пароводяной арматуры, художественных изделий, посуды. Высокая тепло- и электропроводность меди активно применяется в возобновляемых источниках энергии. Широкое применение медные сплавы находят в производстве ювелирных изделий, памятников и теплообменных аппаратах. Несмотря на относительно высокую коррозионную

стойкость меди и ее сплавов во многих средах и во влажной атмосфере, они корродируют, покрываясь патиной.

Поэтому разработка методов совершенствования защиты меди и ее сплавов от коррозии остается в настоящее время весьма актуальной. Одним из простых и доступных способов защиты любого металла от коррозии является внесение в среду, в которой он находится, органических ингибиторов коррозии (ОИК). Традиционно применяются на практике более полувека азолы – в частности, 1,2,3-бензотриазол (БТА), 5-толил-БТА или 5-галоген-БТА [1–4] или имидазолов 2-меркаптобензимидазол (2-МБТ).

Альтернативой азолам и их разнообразным производным, в качестве ОИК меди и её сплавов могут служить соли карбоновых кислот – монокарбоксилаты [5–10]. В экологическом плане последние более экономически выгодны и не оказывают сильного токсического воздействия на природу и живые организмы.

Ранее в работе [6] мы изучали натриевые соли олеиновой (ОЛН) и олеилсаркозиновой (ОЛС) кислот в качестве ОИК. Эти два соединения – ПАВы, активно используются в косметической и фармацевтической промышленности. Изучение адсорбции этих ОИК на меди при $E=0,0$ В показало, что величины свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) составляют 62 и 57 кДж/моль, соответственно для ОЛН и ОЛС. Эти энергии адсорбции в обоих случаях выше, чем у самого известного ОИК меди – БТА ($-\Delta G_a^0$) = 51 кДж/моль. Высокие значения ($-\Delta G_a^0$) говорят о достоверно доказанной хемосорбции анионов этих солей на электроде.

В последнее время появился интерес к исследованию ингибирующих свойств солей дикарбоновых кислот, как ОИК различных металлов в средах с рН близкому к нейтральному и при защите от атмосферной коррозии [11–18]. Наличие двух реакционноспособных карбоксильных групп в их молекулярных структурах и величина ($-\Delta G_a^0$) у дикарбоксилатов выше, чем у монокарбоксилатов. Исходя из этого, они способны к более высоким защитным и пассивирующим свойствам. В работе [16] исследовали 2,3-пирозиндикарбоновую кислоту (ПКК) отдельно и в смеси с йодидом калия как ОИК медных сплавов (90Cu–10Ni) и (70Cu–30Ni) в 2% растворе HCl. ПКК представляет собой ОИК смешанного типа с сильным анодным действием на сплав (70Cu–30Ni) и катодным на сплав (90Cu–10Ni). На основании гравиметрических измерений, электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации выявлена оптимальная концентрация ПКК (1,5 г/л). Для этой концентрации защита сплава (90Cu–10Ni) составляет 39%, а для сплава (70Cu–30Ni)–55%. Добавление 5 ммоль/л KI значительно повышает эффективность ПКК, для сплава (90Cu–10Ni) до 73% и для сплава (70Cu–30Ni) до 92%. Смесь ПКК+KI обладает синергетическим действием. Добавление KI к ПКК значительно усиливает адсорбцию органического иона. Синергетическое действие смеси также способствует компактности пассивных пленок на этих сплавах. Смесь

ПКК+KI существенно снижает микроструктурную деградацию поверхности сплавов Cu–Ni, усиливая это воздействие в большей степени на сплав (70Cu–30Ni), чем на (90Cu–10Ni).

В этой работе мы исследуем итаконат натрия. В своем составе эта соль содержит кратную связь, метиленовый заместитель $=CH_2$ и две карбоксильные группы, за счет которых происходит процесс связывания с поверхностью электрода. Ранее К. Арамаки выявлял петлевой вид дикарбоксилат-иона при его адсорбции за счет двух атомов кислорода карбоксигрупп на поверхности оксида железа [9]. Такая конфигурация в адсорбционном слое не позволяет сформировать плотно упакованный слой. Однако монокарбоксилаты способны формировать плотноупакованные слои при расположении своих алкилов почти перпендикулярно к поверхности. В результате этот адслой выступает в роли эффективного барьера для агрессивных компонентов среды.

Целью работы является изучение адсорбционных, пассивирующих и защитных свойств итаканата натрия $NaOOC-CH_2(C=CH_2)COONa$ на меди и медном сплаве МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с добавлением 0,01 М NaCl. Была составлена композиция итаконата натрия с 2-МБТ в соотношении компонентов 4:1, соответственно, и исследована при поляризационных и коррозионных испытаниях в 0,01 М растворах хлорида натрия.

Материалы и методы

Рабочие электроды изготовлены из меди М1 и сплава МНЖ5-1, содержащего в %: 90,6–93,7 Cu; 5,0–6,5 Ni+Co; 1,0–1,4 Fe; 0,3–0,8 Mn; $\leq 0,5$ Zn; $\leq 0,15$ Si; $\leq 0,1$ Sn; $\leq 0,04$ P; $\leq 0,01$ S [19].

В исследованиях использовали метиленацетарную кислоту (CAS Number 97-65-4, Acros Organics). Натриевую соль готовили реакцией нейтрализации её раствором гидроксида натрия. Для эллипсометрических измерений применяли растворы с $C_{инг} = 10^{-8} - 10^{-10}$ М, для электрохимических и коррозионных исследований – концентраты 0,05 М.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности меди и сплава проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный от потенциостата потенциал электрода E и измерять эллипсометрический угол сдвиг фаз Δ . Точность в определении угла $\pm 0,05^\circ$. Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод.

При толщине однородной пленки d менее 10 нм справедливо уравнение, которое позволяет перейти от изменений Δ к степени заполнения поверхности θ [20, 21]:

$$d = -\alpha(\Delta - \Delta_0), \quad (1),$$

где α – коэффициент пропорциональности, Δ_0 – значение угла для исходной поверхности, Δ – значение угла во время эксперимента.

Чтобы получить изотерму адсорбции соединения, в ячейку с боратным буфером pH 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого ОИК. Для каждой $C_{\text{инг}}$ угол Δ уменьшается во времени и через 60–80 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу углов ($-\delta\Delta$) для построения его зависимости от логарифма $C_{\text{инг}}$. Экспериментальная зависимость изменения угла Δ от $\log C_{\text{инг}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\theta = f(\ln C)$ и рассчитывается свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0$).

Адсорбция изученных соединений адекватно описывается полным уравнением Темкина:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + C \cdot B_{\max}}{1 + C \cdot B_{\min}} \quad (2),$$

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 B связана со свободной энергией адсорбции ($-\Delta G_a^0$) соотношением:

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

При определении ($-\Delta G_{a, \max}^0$) и ($-\Delta G_{a, \min}^0$), коэффициента f , $B_{\max}$, и $B_{\min}$ использовали методику, описанную ранее в [22].

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с добавлением 0,01 М NaCl и определенных концентраций ОИК. Их получали на электродах из меди и сплава МНЖ5-1 в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 180–1000 и обезжиривали ацетоном.

После удаления воздушнообразованной плёнки оксидов металлов на образце (выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E = -0,6$ В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор органических молекул ОИК, снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0,2 мВ/с.

Потенциал локальной депассивации металла – $E_{\text{пт}}$ хлорид-ионами определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой, с дальнейшей визуальной идентификацией питтинга на поверхности. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ составляет 0,01 В. Защитный эффект ОИК на меди и сплава оценивали по величине возрастания $E_{\text{пт}}$, вызванного введением его в фоновый раствор, т.е. $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{инг}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$.

Коррозионные исследования меди и сплава проводили в дистиллированной воде, содержащей 0,01 М NaCl и разной $C_{\text{инг}}$. Пластины металлов размерами 50×30×3 см перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 180 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Погрешность при взвешивании составляла 0,0005 г. Затем образцы помещали в хлоридные растворы с добавками дикарбоксилата различной $E_{\text{пт}}$ при комнатной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и естественной аэрации раствора. По истечении 7 суток пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии и снова взвешивали. По разнице масс пластины до и после испытаний рассчитывали скорости коррозии в фоновом (K_0) и ингибированном растворе ($K_{\text{инг}}$) и определяли степень защиты металла Z по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{инг}}}{K_0} \times 100\% \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

Адсорбционные исследования

Самопроизвольная пассивация меди и сплава МНЖ5-1 вызвана адсорбцией анионов ОИК на их поверхности. Оценка адсорбции нами была ранее проведена эллипсометрическим методом в чистом боратном буфере рН 7,4 при постоянном потенциале электрода $E = 0,0$ В [23]. В этих опытах при окислении электрода в течение 40–50 минут эллипсометрический угол сдвига фаз Δ перестает изменяться. Это позволяет при последующем введении в раствор итаконата натрия относить изменения Δ только к адсорбции его анионов на электроде.

На окисленной поверхности металла адсорбция итаконата натрия ($\log D = -6,25$), несмотря на их высокую гидрофильность (Таблица 1), протекает в области очень низких $C_{\text{инг}}$ (Рисунок 1, 1 и 2). На меди она начинается в области концентраций $C_{\text{инг}} = 0,1$ нмоль/л, а уже при 1 нмоль/л выходит на предельное заполнение поверхности. Значение свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) рассчитанное по ур. (2) составляет 65,4 кДж/моль (Таблица 2). На сплаве МНЖ5-1 адсорбция итаконата натрия снижается на порядок по сравнению с окисленной медью. Условное монослойное заполнение поверхности наступает при $C_{\text{инг}} = 10$ нмоль/л. Для адсорбции на окисленном сплаве в случае итаконата натрия

характерно полислоистое заполнение поверхности, показанное пунктирными линиями на Рисунке 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики дикарбоновых кислот: константы кислотной диссоциации pK_a , логарифма коэффициентов распределения ($\log P$). Величины pK_a , $\log D$ и $\log P$ получены с помощью ресурса chemicalize.com.

Дикарбоновая кислота	$\log P$	$\log D$	pK_a
Янтарная кислота $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	-0,40	-5,47	3,55; 5,69
Метиленянтарная кислота (итаконная) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	0,053	-6,25	3,56 4,37

Если в структуре метиленянтарной кислоты будет отсутствовать метиленовая группа, то получится янтарная кислота (Таблица 1). У последней коэффициент гидрофобности $\log P = -5,47$, отличается от метиленянтарной кислоты на 0,8. И уже этот фактор и отсутствие кратной связи с метиленовым радикалом сказывается на лучшей адсорбции сукцината натрия на меди и сплаве МНЖ5-1 при постоянном контролируемом потенциале $E = 0,0$ В.

Таблица 2. Адсорбционные характеристики изотерм для сукцината и итаконата натрия на поверхности меди и МНЖ5-1 при потенциале $E = 0,0$ В: максимальные и минимальные значения ($-\Delta G_a^0$) и фактора f .

Ингибитор	Металл	$-\Delta G_{a,\min}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{a,\max}^0$, кДж/моль	f
Сукцинат натрия	Медь	73,7	77,4	1,49
	МНЖ5-1	86,1	89,3	1,26
Итаконат натрия	Медь	61,0	65,4	1,76
	МНЖ5-1	54,7	58,3	1,43

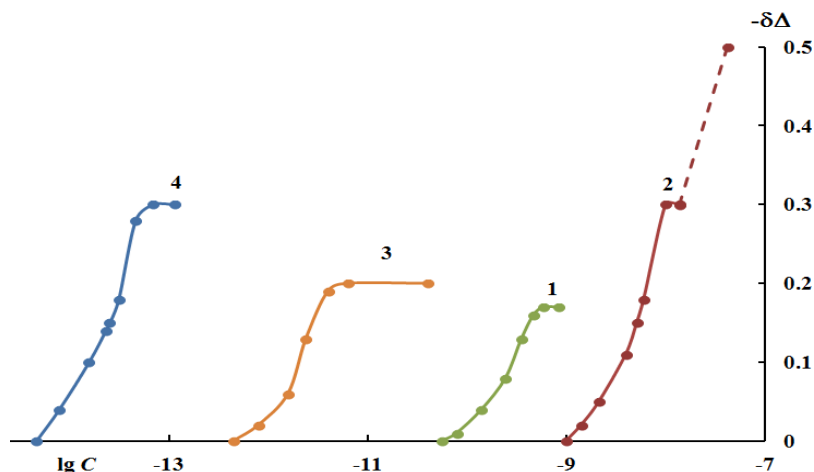


Рисунок 1. Зависимость изменения эллипсометрического угла (Δ) от логарифма $C_{\text{инг}}$ итаконата натрия на меди (1) и МНЖ5-1 (2), сукцината натрия на меди (3) и МНЖ5-1 (4) при $E=0,0$ В в боратном буфере pH 7,4. Рост комплексных соединений показан пунктиром.

На сплаве МНЖ5-1 адсорбция сукцинат-анионов начинается при $C_{\text{инг}}$ на 2,5 порядка меньших, чем на меди. Высокие значения $(-\Delta G_a^0)$ у сукцината натрия с окисленной поверхностью меди и сплава указывают на хемосорбцию этих соединений. Величины $(-\Delta G_a^0)$ исследованных анионов, рассчитанные по полной изотерме Темкина (уравнение 2) для сукцината натрия составляют, соответственно, 77,4 и 89,3 кДж/моль на меди и сплаве, соответственно. (Таблица 2). В этой таблице приведены свободные энергии адсорбции и для итаконата натрия.

Электрохимические исследования

Поляризационные измерения на меди показали, что с содержанием в рабочем растворе 0,25 ммоль/л итаконата натрия не происходит подавления пика анодного растворения меди i_p и $E_{\text{пт}}$ смещается в более отрицательную область [23]. Но при повышении $C_{\text{инг}}$ до 2 ммоль/л увеличивается $E_{\text{пт}}$ и i_p . Отсюда уже можно сделать вывод о формировании растворимых комплексов итаконат-анионов с Cu(I) .

Последующее увеличение $C_{\text{инг}}$ итаконата натрия приводило практически к подавлению пика анодного растворения и небольшому увеличению как $E_{\text{кор}}$ и $E_{\text{пт}}$ в сравнении с $C_{\text{инг}}=2$ ммоль/л.

Итаконат натрия при низкой $C_{\text{инг}}=0,13$ ммоль/л на сплаве повышает i_p первого пика в 2,5 раза по сравнению с фоновой кривой без облагораживания $E_{\text{пт}}$. Увеличение до $C_{\text{инг}}=0,25$ ммоль/л приводит к самопроизвольной пассивации электрода. Все последующие изучаемые $C_{\text{инг}}$ вплоть до 5 ммоль/л приводят к облагораживанию $E_{\text{пт}}$. Итаконат натрия в области концентраций $C_{\text{инг}}=0,13...2$ ммоль/л подавляет первый и второй пики анодного растворения, но

при $C_{\text{инг}} = 5$ ммоль/л присутствуют оба пика, аналогично тому, как это происходит при введении сукцината натрия той же концентрации. Этот факт снова подтверждает, что на сплаве итаконат анионы также формируют водорастворимые комплексы с катионами Cu(I) и Cu(II).

Поляризационные измерения на меди и медном сплаве, проведенные нами ранее в работе [23] показали, что при $C_{\text{инг}} = 0,5$ ммоль/л сукцината натрия снижается плотность тока анодной пассивации меди i_p и увеличивается $E_{\text{пт}}$ меди почти на 0,3 В. При возрастании $C_{\text{инг}}$ до 1,0 ммоль/л повышается i_p , а дальнейший рост $C_{\text{инг}}$ до 5,0 ммоль/л, хотя и улучшает способность сукцината натрия стабилизировать пассивное состояние меди, но i_p достигает 120 мкА/см². Это свидетельствует об образовании его анионами растворимых комплексов с Cu(I), препятствующих пассивации электрода. В отличие от меди, на сплаве МНЖ5-1 при $C_{\text{инг}} = 0,25$ ммоль/л происходит его самопроизвольная пассивация в области первого пика в присутствии сукцината натрия. При увеличении $C_{\text{инг}}$ до 1,5 ммоль/л величина $E_{\text{пт}}$ достигает 0,91 В. Но при $C_{\text{инг}} = 2$ ммоль/л она уменьшается до 0,69 В.

Можно предположить, что при повышении $C_{\text{инг}}$ сукцинат-анионы начинают образовывать водорастворимые комплексы с катионами металла, входящего в состав сплава. Это снижает их способность стабилизировать пассивное состояние МНЖ5-1. При этом самопроизвольная пассивация сплава не нарушается, второй пик плотности анодного тока немного увеличивается. Это говорит о том, что растворимые комплексы образуются не с катионами Cu(I). При возрастании до 5 ммоль/л не происходит уменьшения $E_{\text{пт}}$ в отличие от 2 ммоль/л, но существенно возрастает i_p первого пика анодного растворения, что подтверждает образование комплексов сукцинат-ионов с Cu(I).

При изучении композиции итаконата натрия с 2-МБТ на меди и сплаве в хлоридном буферном растворе проводили сравнение защитных и пассивирующих свойств смеси и индивидуального соединения.

При содержании итаконата натрия $C_{\text{инг}} = 0,25$ ммоль/л на меди не происходит подавления пика ее анодного растворения и $E_{\text{пт}}$ смещается в более отрицательную область. При повышении $C_{\text{инг}}$ до 2 ммоль/л $E_{\text{пт}}$ увеличивается, но при этом растет и i_p , из чего можно сделать вывод об образовании растворимых комплексов с Cu(I). Похожая ситуация наблюдалась и при увеличении $C_{\text{инг}}$ сукцината натрия до 5 ммоль/л.

Однако дальнейшее увеличение $C_{\text{инг}}$ итаконата натрия приводит практически к полному подавлению пика анодного растворения и небольшому увеличению как $E_{\text{кор}}$, так и $E_{\text{пт}}$ по сравнению с $C_{\text{инг}} = 2$ ммоль/л. Защитный эффект при $C_{\text{инг}} = 2$ ммоль/л составляет 0,08 В [23].

На Рисунке 2 приведены анодные поляризационные кривые меди для композиции итаконата натрия с 2-МБТ (4:1) на меди. При 0,5 ммоль/л подавляются

оба пика активного растворения и $E_{пт}$ смещается к 0,68 В. Дальнейшее увеличение $C_{инг}$ до 2 ммоль/л наблюдается защитный эффект.

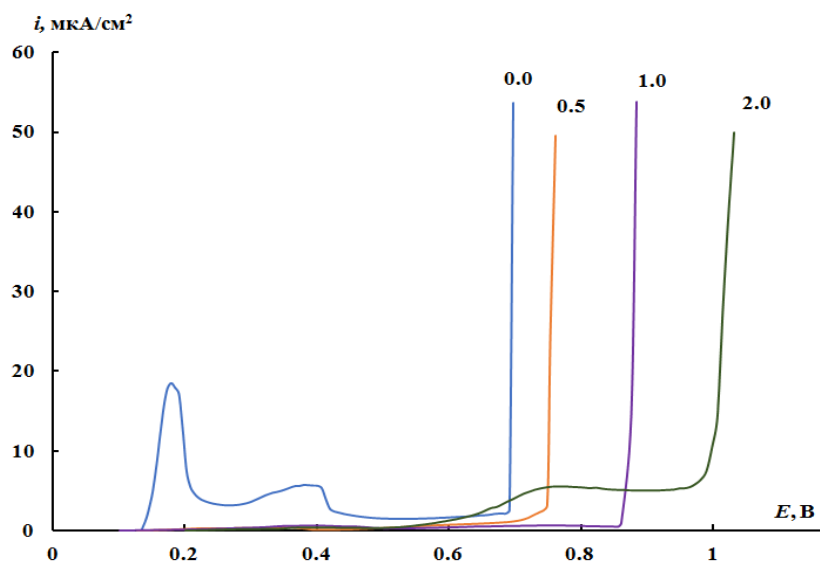


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl без (1) и с добавкой при $C_{инг}$ композиции итаконата натрия + 2-МБТ (4:1) (указаны значения около кривых в ммоль/л).

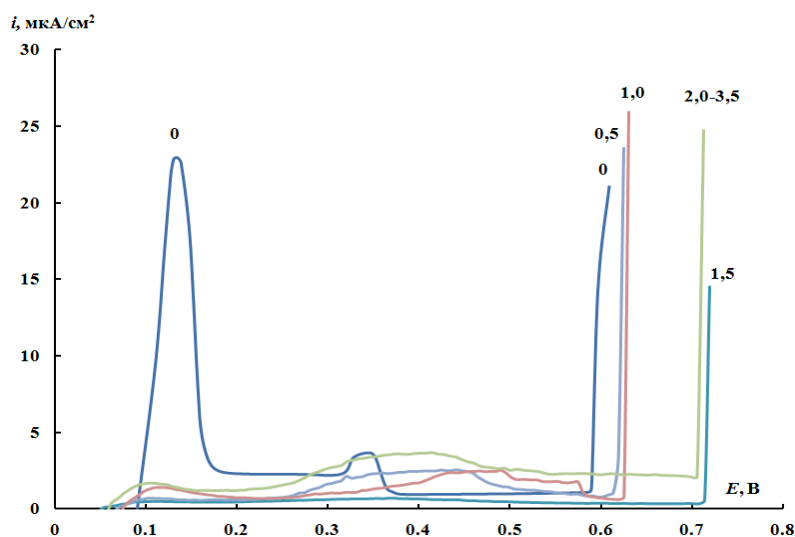


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl без (1) и с добавкой при $C_{инг}$ композиции итаконата натрия + 2-МБТ (4:1) (указаны значения около кривых в ммоль/л).

Поляризационные исследования композиции итаконата натрия и 2-МБТ (4:1) на сплаве в хлоридном буферном растворе представлены на Рисунке 3. При введении $C_{инг} = 0,5$ ммоль/л смеси происходит самопроизвольный переход в пассивное состояние в области первого пика активного растворения с одновременным

облагораживанием $E_{\text{пт}}$ на 0,02 В. При этой же $C_{\text{инг}}$ итаконата натрия сплав также пассивен, но $E_{\text{пт}}$ не меняется в сравнении с фоновой кривой. При увеличении $C_{\text{инг}}$ до 1,5 ммоль/л приводит к смещению $E_{\text{пт}}$ к 0,72 В, с величиной защитного эффекта $\Delta E = 0,14$ В. Это в 2 раза выше, чем для самого итаконата натрия. При переходе к $C_{\text{инг}} > 1,5$ ммоль/л облагораживания $E_{\text{пт}}$ не наблюдается, но при высоких $C_{\text{инг}}$ происходит незначительное возрастание плотности тока в области второго пика активного растворения. Этот факт снова подтверждает, что итаконат-ионы также формируют водорастворимые комплексы с катионами Cu(II) .

Анализируя результаты электрохимических исследований, можно отметить, что наблюдается взаимоусиление защитных свойств между итаконатом натрия и 2-МБТ в их смеси.

Возникает задача оценить защитную способность натриевой соли метилентартарной кислоты, а также ее композиции с 2-МБТ (4:1) по отношению к меди и сплаву МНЖ5-1 при коррозионных испытаниях в 0,01 М водном растворе хлорида натрия.

Рассмотрим ингибирующие свойства добавок итаконата натрия для защиты меди и ее сплава в растворе с содержанием 0,01 М NaCl (Таблица 3). Уже при введении 0,2 ммоль/л итаконата натрия в агрессивный раствор с пластинами меди, наблюдается ее защита $Z = 34\%$. Однако, при дальнейшем увеличении $C_{\text{инг}}$ до 3 ммоль/л улучшения защиты, не происходит. На сплаве МНЖ5-1 во всем исследованном диапазоне концентраций (0,5–3,0 ммоль/л) не удалось получить защиту металла. Во всех случаях массовые потери выше, чем в отсутствии ингибитора.

Таблица 3. Коррозионные испытания меди и сплава МНЖ5-1 в растворе 0,01 М NaCl в течение 7 суток при естественной аэрации раствора при указанных $C_{\text{инг}}$.

$C_{\text{инг}}$, ммоль/л	Медь, Z, % Итаконат натрия	Медь, Z, % Итаконат натрия + 2-МБТ(4:1)	МНЖ5-1, Z, % Итаконат натрия + 2-МБТ(4:1)
0,20	34	–	–
0,50	27	34	65
1,0	21	52	74
1,5	22	68	89
2,0	22	78	90
3,0	–	90	96
4,0	–	94	100

Для композиции итаконата натрия с 2-МБТ (4:1) степени защиты исследуемых металлов уже выше, чем для самого индивидуального вещества. На меди при введении 0,5 ммоль/л композиции наблюдается $Z=34\%$, а при повышении $C_{\text{инг}}$ в 2 раза Z возрастает до 52%. Дальнейшее увеличение $C_{\text{инг}}$ монотонно повышает степень защиты Z до 90% для $C_{\text{инг}}=3$ ммоль/л.

В случае сплава МНЖ5-1, находящегося в 0,01 М растворе хлорида натрия (Таблица 3), использование композиции итаконата натрия с 2-МБТ (4:1) обеспечивает высокую степень защиты: она достигает 74% для $C_{\text{инг}}=1$ ммоль/л. При возрастании $C_{\text{инг}}=3$ ммоль/л степень защиты составляет 96%. Это максимальное значение степени защиты сплава, которое удалось получить для исследуемой композиции.

Выводы

1. Адсорбция натриевой соли метилентартарной кислоты на окисленной поверхности меди и сплава МНЖ5-1 в нейтральном буферном растворе pH 7,4 описывается полным уравнением Темкина со значениями свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$), превышающей 58 кДж/моль. Это свидетельствует о химической природе адсорбционного процесса итаконата натрия с поверхностью металла.
2. Анионы итаконата натрия и его композиция с 2-МБТ (4:1) способны пассивировать медь и ее сплав МНЖ5-1 в хлоридном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl и повышать потенциал локальной депассивации вплоть до области выделения кислорода на электроде.
3. Коррозионные испытания меди и сплава в хлоридном растворе с содержанием хлорида натрия 0,01 М в течение 7 суток показали, что можно повысить защитные свойства итаконата натрия, используя его совместно с 2-МБТ. Эта ингибирующая смесь способна почти полностью подавить коррозию меди в 0,01 М растворе NaCl при $C_{\text{инг}}=4$ ммоль/л $Z=94\%$ и обеспечить полную степень защиты сплава МНЖ5-1 $Z=100\%$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
2. M. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, no. 2, 1027–1053. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)

3. M.M. Antonijević and M.B. Petrović, Copper corrosion inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, **3**, no. 1, 1–28. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
4. I. Merimi, A. Bitari, Y. Kaddouri, N. Rezki, M. Mounir, R. Touzani and B. Hammouti, Metal Corrosion Inhibition by Triazoles: A Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 524–540. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-4)
5. 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: [10.1016/S0022-0728\(01\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00384-9)
6. 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. A*, 2015, **89**, no. 6, 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)
7. 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**, no. 22, 11281–11288. doi: [10.1021/la701434e](https://doi.org/10.1021/la701434e)
8. 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**, no. 8, 657–667. doi: [10.5006/1.3290298](https://doi.org/10.5006/1.3290298)
9. K. Aramaki and T. Shimura, Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, no. 2, 313–328. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00156-2)
10. G. Žerjav and I. Milošev, Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, **9**, no. 5, 2696–2715. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)07957-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07957-9)
11. 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: [10.1016/j.corsci.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.033)
12. 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: [10.1016/j.corsci.2011.06.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.023)
13. 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**, no. 6, 463–471. doi: [10.1179/1743278212Y.0000000030](https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000030)
14. R.C. Pemberton, A.D. Mercer, E.J. Wright and J.G.N. Thomas, Sodium sebacate-benzotriazole mixtures as inhibitors in neutral solutions, in: *Proceedings of the Sixth European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 1985, 1241–1254.
15. Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov and D.B. Vershok, Copper corrosion protection in neutral media by dicarboxylic acid salts, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 1022–1034. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-13)

-
16. I.C. Ukaga, P.C. Okafor, I.B. Onyeachu, A.I. Ikeuba and D.I. Njoku, The inhibitive performance of 2,3-pyrazine dicarboxylic acid and synergistic impact of KI during acid corrosion of 70/30 and 90/10 copper-nickel alloys, *Mater. Chem. Phys.*, 2023, **296**, 127313. doi: [10.1016/j.matchemphys.2023.127313](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127313)
 17. U. Rammelt, S. Koehler and G. Reinhard, Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 11, 3515–3520. doi: [10.1016/j.corsci.2011.06.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.023)
 18. V.N. Esenin and L.I. Denisovich, Comparative assessment of the effect of dicarboxylic acid salts on the contact corrosion of metals in an aqueous-glycolic solution, *Rus. J. Appl. Chem.*, 2009, **82**, no. 9, 1558–1564. doi: [10.1134/s1070427209090109](https://doi.org/10.1134/s1070427209090109)
 19. ГОСТ 492–2006, Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.
 20. R.M. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977, 529 p.
 21. P. Silva-Bermudez, S.E. Rodil and S. Muhl, Albumin adsorption on oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**, 1711–1718. doi: [10.1016/j.apsusc.2011.10.020](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.020)
 22. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 8, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 23. Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина, Защита меди и сплава МНЖ5-1 от коррозии солями янтарной и алкенилянтарных кислот в хлоридном растворе, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, no. 4, 114–130. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130)

Protection of copper and MNZh5-1 alloy by sodium salt of methylenesuccinic acid in an aqueous chloride solution

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

The adsorption, protective and passivating effect of the sodium salt of methylenesuccinic acid and its composition with 2-mercaptobenzothiazole on the oxidized surface of copper and copper alloy MNZh5-1 in a neutral solution has been studied. Adsorption measurements show a higher free energy of adsorption ($-\Delta G_a^0$) = 65,4 kJ/mol on copper than on the MNZh5-1 alloy ($-\Delta G_a^0$) = 58,3 kJ/mol at $E = 0,0$ V. These values ($-\Delta G_a^0$) indicate the chemisorption interaction of the organic anion with the oxidized electrode surface. Corrosion tests in a chloride solution of copper and its alloy for 7 days showed that the maximum degree of protection ($Z = 90-100\%$) is observed for a 3 mmol/L composition of the investigated dicarboxylate with the sodium salt of 2-mercaptobenzothiazole.

Keywords: copper alloy, dicarboxylates, adsorption, ellipsometry, Temkin isotherm, degree of protection.

УДК 620.193.2:620.193.7

Повышение коррозионной стойкости оксидно-керамических композитов методом циклической анодной поляризации

С.М. Решетников,^{1,2} А.В. Тюкалов,^{1*} Ф.З. Гильмутдинов,²
Е.В. Харанжевский,¹ А.Р. Газизянова,¹ А.С. Широбокова¹ и
А.И. Чукавин²

¹ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», ул. Университетская, 1,
Ижевск, 426034 Россия

²Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*E-mail: teentyk@mail.ru

Аннотация

Исследовано влияние циклической электрохимической поляризации на коррозионные свойства оксидно-керамических покрытий, состоящих из оксидов переходных металлов, карбида и нитрида бора. Покрытия наносили методом лазерного сплавления порошковых смесей на поверхности низкоуглеродистой нелегированной стали с помощью оптоволоконного лазера. Полученные покрытия обладают улучшенными триботехническими свойствами. Исследованы состав, состояние поверхности и устойчивость образцов к электрохимической коррозии. Вольтамперные кривые были сняты в нейтральном буферном растворе. Показано, что нитрид бора в составе покрытий приводит к депассивации поверхности стали. Установлена принципиальная возможность повышения коррозионной стойкости образцов с покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ путем циклической поляризации.

Ключевые слова: оксидно-керамические покрытия, карбид бора, оксиды переходных металлов, антикоррозионные свойства.

Поступила в редакцию 25.07.2024 г. После доработки 10.08.2024 г.; Принята к публикации 13.08.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-82-94](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-82-94)

1. Введение

В связи с развитием промышленности актуальной задачей является создание таких материалов, которые обладают новым набором свойств. В настоящее время в машиностроении наибольшее распространение получили детали, изготавливаемые на основе сплавов железа. Замена материала для изготовления данных деталей

невозможна по ряду причин, поэтому для того, чтобы сталь обладала заданными свойствами, ее дополнительно подвергают физической или физико-химической обработке [1, 2]. В отличие от большинства сталей, оксидно-керамические материалы обладают одновременно высокой твердостью и низким коэффициентом трения скольжения [3]. Данные свойства главным образом определяются состоянием поверхности. Поэтому для придания стальным деталям указанных свойств достаточно нанести оксидно-керамическое покрытие на поверхность стали [4, 5]. Для нанесения данных покрытий применяют, в частности, метод лазерной наплавки [6–8]. Однако, при нанесении таких покрытий возможно изменение коррозионно-электрохимических свойств получаемого материала. Это связано с тем, что полученные покрытия являются пористыми, а материал подложки может контактировать с такими частицами оксидно-керамических покрытий, которые способны ускорить частную катодную реакцию и тем самым снижать коррозионную стойкость получаемого композита в целом. Влияние карбидных и оксидных фаз на электрохимические свойства сталей изучено в работах [9–14], авторами установлено, что наличие этих частиц заметно изменяет электрохимические свойства, среди которых может быть ухудшение коррозионной стойкости материала. В то же время отмечены случаи, когда ускорение катодного процесса может привести к переходу композитного материала в пассивное состояние.

При эксплуатации композитных материалов в узлах трения во время стоянки, регламентных работ по обслуживанию механизмов возможно попадание влаги на поверхность данных покрытий. В результате будут созданы условия для протекания электрохимической коррозии. Главным образом коррозии подвергается металлическая фаза подложки, на которую нанесено покрытие. Это может стать причиной отслоения оксидно-керамической фазы с поверхности металла и потери заданных свойств у композита. В связи с этим возникает дополнительная задача – повышение коррозионной стойкости металлокерамических материалов. Ранее нами было установлено, что повысить коррозионную стойкость данных материалов к электрохимической коррозии можно путем ингибиторной обработки [12–15]. Однако есть риск того, что защитные свойства ингибиторной обработки могут утратиться вследствие смывания ингибитора с поверхности материала или термической деструкции ингибиторов из-за повышенной температуры в узле трения. Поэтому актуальной задачей является поиск альтернативных способов повышения коррозионной стойкости материалов. Одним из таких способов может быть пассивация стали путем циклической электрохимической поляризации.

В данной работе изучены коррозионно-электрохимические свойства образцов с нанесенными оксидно-керамическими покрытиями различного состава, состоящих из оксидов переходных металлов, карбида и нитрида бора на подложке из стали 10. Образцы с исследуемыми покрытиями обладают улучшенными трибологическими свойствами [4, 8]. Исследовано влияние электрохимической циклической

поляризации в среде боратного буферного раствора (ББР) при $\text{pH} = 7,4$, в условиях естественной аэрации, на состояние поверхности и химический состав металлокерамических композитов.

2. Методика эксперимента

Оксидно-керамические покрытия синтезировали методом высокоскоростной лазерной обработки смеси порошков различного состава на поверхности стали. В качестве подложки использовались пластины из стали 10 размерами $10 \times 10 \times 1$ мм. Для равномерного нанесения и предварительной фиксации порошков на поверхности стали порошковые смеси наносились в виде суспензии в 5% растворе канифоли в этаноле. Составы оксидно-керамических покрытий представлены в таблице 1. Параметры лазерного излучения для обработки материалов подбирались с использованием методики, описанной в работе [16].

Таблица 1. Составы оксидно-керамических покрытий.

Оксидно-керамическое покрытие	Состав (масс. %)
$\text{B}_4\text{C}-\text{FeO}$	$\text{B}_4\text{C} - 90, \text{FeO} - 10$
MnO_2	$\text{MnO}_2 - 100$
$\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_2 - 80, \text{Bi}_2\text{O}_3 - 20$
$\text{B}_4\text{C}-\text{BN}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$	$\text{B}_4\text{C} - 60, \text{BN} - 14, \text{Bi}_2\text{O}_3 - 13, \text{MnO}_2 - 13$

Для наплавления оксидно-керамических покрытий использовалась экспериментальная установка, состоящая из короткоимпульсного волоконного иттербиевого лазера (коммерчески доступный короткоимпульсный лазер LDesigner F1 с максимальной мощностью 50 Вт, $\lambda = 1,065$ мкм, $\tau = 40$ нс) и камеры нанесения. Камера нанесения представляла собой сосуд, через который пропусклся аргон высокой чистоты. Лазерная наплавка смеси порошков на поверхность стали осуществлялась за один проход путем сканирования лазерным лучом по поверхности образца. Более подробная методика получения покрытий описана в работах [14, 15]. Полученные оксидно-керамические слои имели толщину 5 мкм.

Для определения структурно-фазового состава, состояния поверхности и химического состава образцов применялись методы рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Co-K}\alpha$ излучении по точкам в диапазоне брэгговских углов $20-130^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ и временем набора импульсов в точке 5 с. Состояние поверхности и элементный состав образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI INSPECT S50 с системой рентгеновского дисперсионного анализа. Исследование поверхности образцов методом РФЭС

проводили на электронном спектрометре SPECS с использованием возбуждающего $MgK\alpha$ -излучения в режиме постоянной энергии пропускания 15 эВ энергоанализатора Phoibos-150 (оборудование ЦКП УдмФИЦ УрО РАН).

Коррозионно-электрохимические характеристики образцов изучали методом циклической поляризации в потенциодинамических условиях по методике, которая подробнее изложена в работах [12, 13]. Для изоляции нерабочей поверхности образцов она покрывалась неэлектропроводным лаком. Линейная развертка потенциала проводилась со скоростью 1 мВ/с в диапазоне потенциалов $-700 \dots +1100$ мВ. Использовали потенциостат модели Ipc-Pro L и стандартную ячейку ЯСЭ-2 при температуре окружающей среды $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В качестве модельного электролита использовали боратный буферный раствор с рН 7,4 (ББР 7,4). Электролит данного состава выбран на основании индифферентности борат-ионов по отношению к синтезированным покрытиям и стали подложки, т.е. электролит не будет способствовать переходу материала в пассивное или активное состояние. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, относительно которого приведены значения электродных потенциалов (E , мВ) поляризуемых образцов. Ток I измерялся в мкА и относился к 1 см^2 поверхности электрода.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Результаты лазерной обработки

На рисунке 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа синтезированных покрытий состава MnO_2 и $Bi_2O_3-MnO_2$. Результаты структурного анализа покрытий B_4C-FeO и $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ приведены в наших предыдущих работах [14, 15]. Общей чертой всех рентгенограмм является наличие пиков, отвечающих железу подложки. В образце с покрытием B_4C-FeO обнаружены фазы карбида бора, оксида и карбоборида железа. В образце с покрытием MnO_2 отсутствуют линии, отвечающие диоксиду марганца, при этом имеются линии, соответствующие оксидам марганца состава MnO и Mn_3O_4 , из чего можно сделать вывод, что диоксид марганца претерпевает разложение в ходе лазерной обработки. В образцах с покрытиями $Bi_2O_3-MnO_2$ и $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ помимо восстановления оксидов марганца, восстанавливается и оксид висмута до металлического состояния. В состав смеси порошка, из которого был синтезирован образец $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$, входили нитрид и карбид бора, однако на дифрактограмме не обнаружено пиков соединений бора. В данном образце карбид бора существует в виде аморфной фазы карбида бора с включением частиц нитрида бора размером 1–10 нм [4].

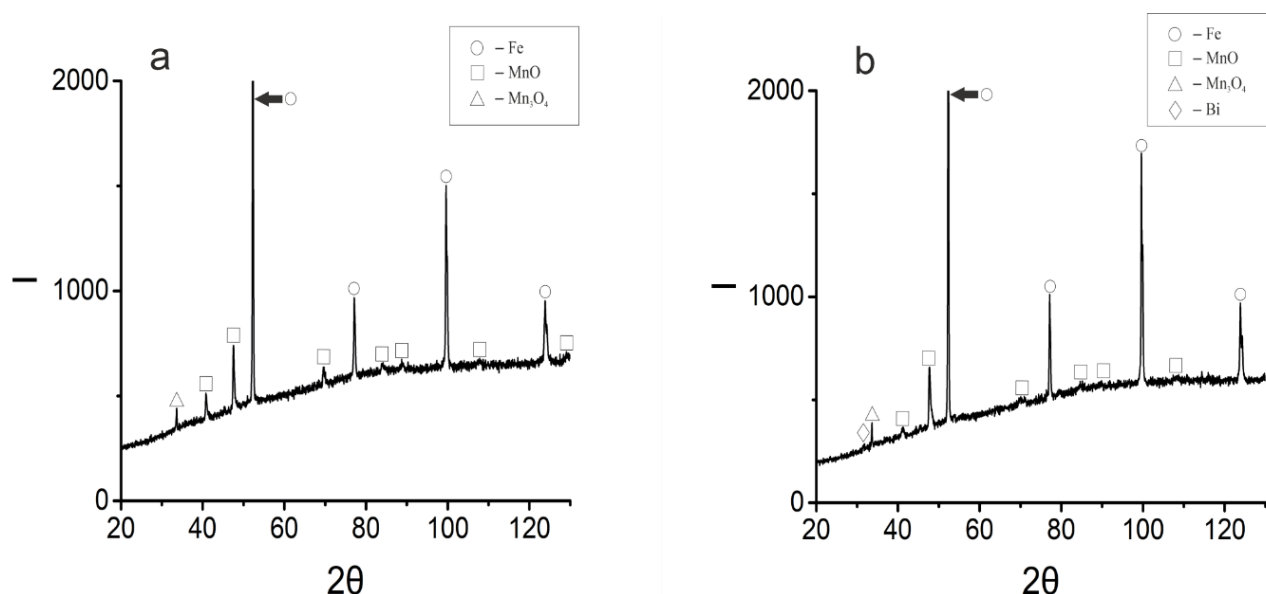


Рисунок 1. Результаты рентгеноструктурного анализа покрытий: MnO_2 (a); $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (b).
Условные знаки в верхней части рисунков соответствуют составу фаз на спектре.

3.2. Коррозионно-электрохимическое поведение

Анодные потенциодинамические кривые исследуемых образцов из стали 10 с оксидно-керамическими покрытиями представлены на рисунке 2. По кривой анодной поляризации стали 10 видно, что материал легко пассивируется в нейтральном боратном буферном растворе при $\text{pH}=7,4$. Нанесение оксидно-керамических покрытий на сталь 10 меняет вид кривых анодной поляризации. При нанесении покрытий составов $\text{V}_4\text{C-FeO}$, MnO_2 и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ наблюдаются незначительные уменьшение тока в пассивном состоянии и увеличения потенциала перепассивации (Таблица 2). Нанесение оксидно-керамического покрытия состава $\text{V}_4\text{C-BN-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ приводит к некоторому уменьшению потенциала перепассивации и значительному увеличению тока анодного растворения при потенциале +400 мВ. Это согласуется с нашими предыдущими работами: нанесение покрытий, состоящих из оксидов металлов повышает коррозионную стойкость материала [2], а добавка нитрида бора приводит к снижению коррозионной стойкости [13].

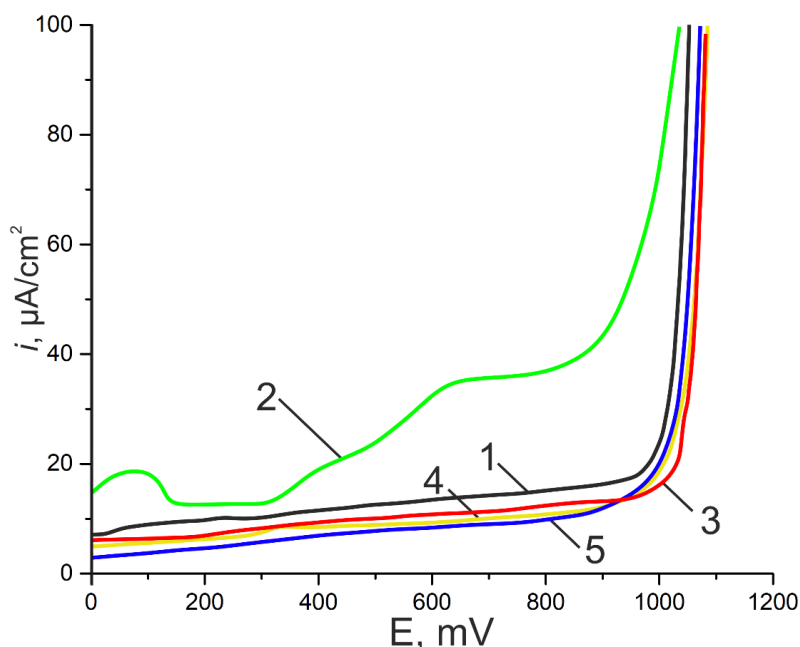


Рисунок 2. Кривые анодной потенциодинамической поляризации: 1 – сталь 10; 2 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$; 3 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием V_4C-FeO ; 4 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $Bi_2O_3-MnO_2$; 5 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием MnO_2 .

Также в наших работах [2] показано, что увеличить коррозионную стойкость можно путем окисления поверхности материала. В результате анодной поляризации на поверхности образцов возможно течение необратимого процесса образования оксидов металлов. При этом возможна пассивация поверхности металла, вследствие чего будет повышаться коррозионная стойкость материала. На рисунке 3. представлены циклические вольтамперные кривые образцов стали 10 с оксидно-керамическими покрытиями. Сделать вывод о переходе материала в пассивное состояние можно при сравнении анодных кривых первого и второго цикла. При их сравнении видно, что кривые анодной поляризации второго цикла имеют меньшее значение плотности тока при равных потенциалах. Можно также видеть, что значительное уменьшение плотности тока наблюдается у образцов стали 10 и стали 10 со всеми исследованными оксидно-керамическими покрытиями. На кривых анодной поляризации образцов с оксидно-керамическими покрытиями V_4C-FeO , MnO_2 и $Bi_2O_3-MnO_2$ фиксируются практически одинаковые значения плотностей токов при равных потенциалах. Это дает основание для вывода, что при нанесении покрытий такого состава поверхность стали переходит в пассивное состояние.

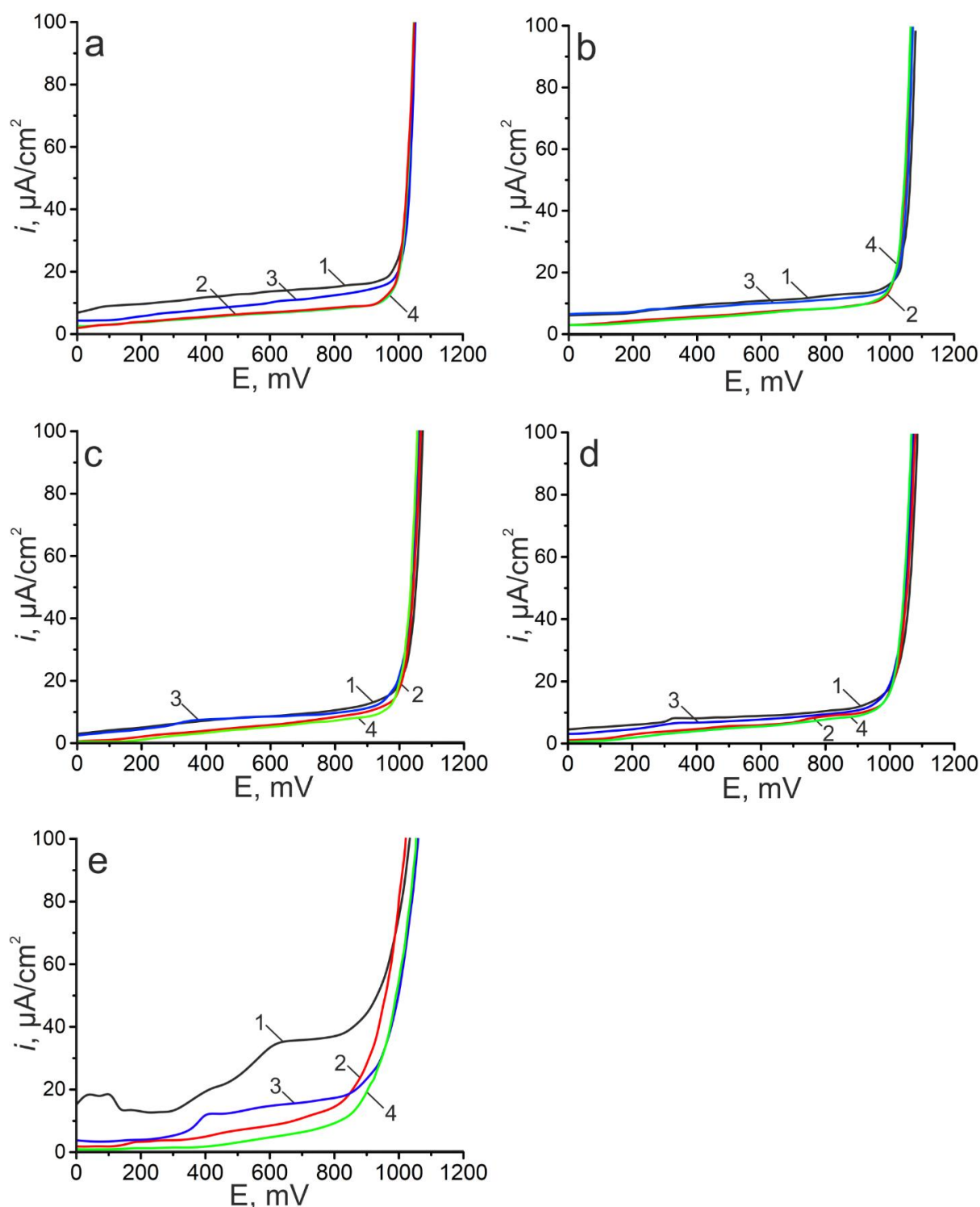


Рисунок 3. Циклические вольтамперные кривые: а – сталь 10; б – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием FeO-V₄C; в – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием MnO₂; д – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием Bi₂O₃-MnO₂; е – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием V₄C-VN-Bi₂O₃-MnO₂; 1 – анодная кривая первого цикла; 2 – катодная кривая первого цикла; 3 – анодная кривая второго цикла; 4 – катодная кривая второго цикла.

Численные значения токов в области пассивного состояния и потенциалов перепассивации приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значение тока в области пассивного состояния и потенциала перепассивации образцов с различными оксидно-керамическими покрытиями.

Оксидно-керамическое покрытие	Ток в области пассивного состояния (при $E = +600$ мВ), мкА		Потенциал перепассивации, мВ	
	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 1	Цикл 2
без покрытия	13	9	1004	1008
FeO-B ₄ C	10	9	1024	1024
MnO ₂	9	8	1020	1020
Bi ₂ O ₃ -MnO ₂	9	8	1021	1021
B ₄ C-BN-Bi ₂ O ₃ -MnO ₂	32	15	954	960

Некоторое уменьшение анодного тока в области пассивации наблюдается в ходе второго цикла поляризации для всех исследованных образцов, включая исходный образец без покрытия. Однако наибольший эффект торможения анодного растворения наблюдается композита B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂. Для установления причин повышения коррозионной стойкости после электрохимической обработки поверхность данных образцов дополнительно исследовалась методами электронной микроскопии и РФЭС.

В результате анодной поляризации возможно изменение состояния поверхности. На рисунке 4 представлено изображение поверхности оксидно-керамического композита B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. Одним из основных достоинств таких покрытий – это их неоднородность, что позволяет совмещать в материале такие свойства как высокую твердость карбида и нитрида бора и низкий коэффициент трения благодаря наличию оксидных фаз. После анодной поляризации поверхность материала не претерпевает особых изменений (Рисунки 4b, 4c), за исключением уменьшения количества светлых включений. Это дает основание для вывода о том, что электрохимической коррозии подвергается главным образом стальная подложка. На основе EDX-анализа показано, что светлые включения на поверхности материала состоят преимущественно из диоксида марганца. Это связано с низкой температурой плавления диоксида марганца 535°C, который в результате затвердевания образует сферические включения. Диоксид марганца слабо влияет на триботехнические свойства [4], поэтому удаление его с поверхности материала не влияет на эксплуатационные характеристики материала.

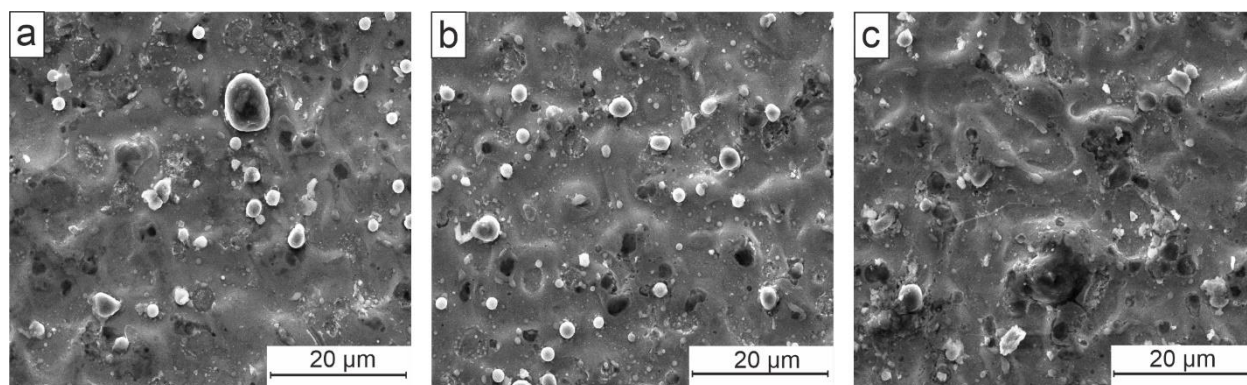


Рисунок 4. СЭМ-изображение поверхности образцов с оксидно-керамическим покрытием состава $\text{V}_4\text{C-BN-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$: до электрохимических испытаний (а); после одного полуцикла электрохимической поляризации (б); после трех полуциклов электрохимической поляризации (с).

По данным рентгеновского дифракционного анализа полученные оксидно-керамические покрытия образованы главным образом химическими соединениями следующих элементов: железо, кислород, алюминий, марганец, кремний, висмут. Для данного метода существуют ограничения – невозможно определение элементов, атомный вес которых меньше, чем у азота. Сравнительная характеристика элементного состава образцов после анодной поляризации приведена в таблице 3. После анодной поляризации наблюдается увеличение атомной доли кислорода и уменьшение атомных долей других элементов, что также может говорить об образовании оксидов на поверхности материала, участвующих в создании пассивационного слоя.

Таблица 3. Элементный состав поверхностных слоев образцов с оксидно-керамическим покрытием $\text{V}_4\text{C-BN-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$.

Образец	Содержание химического элемента в образце, ат. %					
	Fe	O	Al	Mn	Si	Bi
До анодной поляризации	87,63	7,13	2,00	1,73	1,30	0,21
После одного полуцикла анодной поляризации	87,09	8,43	1,50	1,63	1,21	0,15
После трех полуциклов анодной поляризации	76,66	19,93	1,28	1,18	0,85	0,10

На рисунке 5 в качестве примера представлены результаты РФЭС-анализа образцов с оксидно-керамическим покрытием состава $\text{V}_4\text{C-BN-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$. В процессе электрохимической поляризации наблюдается появление новой характерной линии, соответствующей железу подложки Fe(II) и Fe(III) ($\text{Fe}2\text{p}$). В области спектра $\text{Fe}2\text{p}$ образца, который не подвергался электрохимическим испытаниям, отсутствуют компоненты, характерные для железа. Обнаружено, что интенсивность линии окисленного железа у образца, подвергнутого трем полуциклам электрохимической обработки, выше по сравнению с образцом, подвергнутым одному полуциклу. Полученные данные свидетельствуют о том, что окислению подвергается железо подложки, данный процесс электрохимически необратим и способствует образованию пассивного слоя. Аналогичное влияние анодной поляризации, свидетельствующее об образовании оксидов железа на поверхности композита, характерно и для других исследованных образцов. Однако окисление стальной подложки выражено в меньшей степени, с чем и связано более низкое торможение анодного процесса.

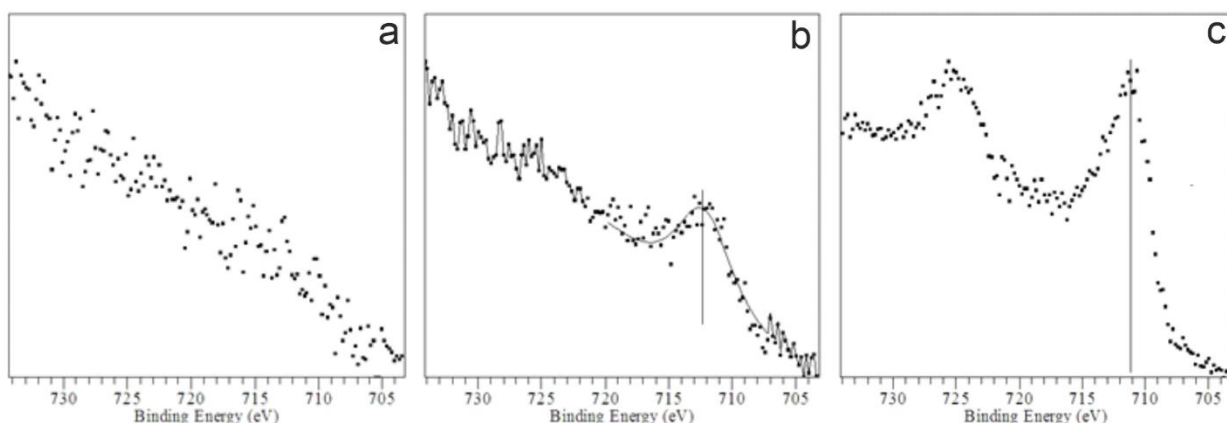


Рисунок 5. РФЭС-спектры железа $\text{Fe}2\text{p}$ образцов с оксидно-керамическим покрытием состава $\text{V}_4\text{C-BN-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$: до электрохимических испытаний (а); после одного полуцикла электрохимической поляризации (б); после трех полуциклов электрохимической поляризации (с). Вертикальной линией отмечен пик $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ окисленного железа на спектре $\text{Fe}2\text{p}$.

Выводы

1. Показано влияние нанесения оксидно-керамических покрытий на коррозионно-электрохимические свойства стали 10 в среде нейтрального боратного буферного раствора при $\text{pH}=7,4$. Покрытия с составами $\text{V}_4\text{C-FeO}$, MnO_2 и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ повышают коррозионную стойкость, а покрытие состава $\text{V}_4\text{C-BN-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ понижает коррозионную стойкость стали 10 в данных условиях.
2. Исследовано влияние циклической электрохимической поляризации на свойства оксидно-керамических покрытий. В результате такой обработки происходит повышение коррозионной стойкости образцов стали 10 и стали 10 с покрытием $\text{V}_4\text{C-}$

BN-Bi₂O₃-MnO₂. Влияние циклической электрохимической поляризации в значительно меньшей степени влияет на коррозионную стойкость образцов с покрытиями B₄C-FeO, MnO₂ и Bi₂O₃-MnO₂.

3. Повышение коррозионной стойкости стали 10 с покрытием B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ вызвано пассивацией материала подложки. Переход материала в пассивное состояние вызван необратимым процессом образования оксидов железа, наличие которых установлено методами электронной микроскопии и РФЭС.

Благодарности:

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект №19-79-20012).

Список литературы:

1. S.M. Reshetnikov, E.V. Kharanzhevskii and M.D. Krivilev, Corrosion-electrochemical behavior of composite layers produced by laser sintering of nanoscale iron-nickel powders, *Prot Met Phys Chem. Surf.*, 2012, **48**, 729–734. doi: [10.1134/S207020511207012X](https://doi.org/10.1134/S207020511207012X)
2. И.О. Башкова, С.М. Решетников, Ф.З. Гильмутдинов, Е.В. Харанжевский, Физико-химические свойства наноразмерных оксидных покрытий, получаемых на сплаве циркония высокоскоростным лазерным синтезом, *Химическая физика и мезоскопия*, **20**, № 1, 85–95.
3. D.B. Miracle, Metal matrix composites—from science to technological significance // *Compos. Sci. Technol.*, 2005, **65**, no. 15–16, 2526–2540. doi: [10.1016/j.compscitech.2005.05.027](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027)
4. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov and F.Z. Gil'mutdinov, Towards eliminating friction and wear in plain bearings operating without lubrication, *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 17362. doi: [10.1038/s41598-023-44702-6](https://doi.org/10.1038/s41598-023-44702-6)
5. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Effect of oxygen in surface layers formed during sliding wear of Ni-ZrO₂ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, **434**, 128174. doi: [10.1016/j.surfcoat.2022.128174](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128174)
6. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Tribological performance of boron-based superhard coatings sliding against different materials, *Wear*, 2021, **477**, 203835. doi: [10.1016/j.wear.2021.203835](https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203835)
7. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Ultralow friction behaviour of B₄C-BN-MeO composite ceramic coatings deposited on steel, *J. Surf. and Coat. Technol.*, 2020, **390**, 125664. doi: [10.1016/j.surfcoat.2020.125664](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125664)

-
8. A.G. Ipatov, E.V. Kharanzhevskiy, S.N. Shmykov and K.G. Volkov, Tribotechnical Properties of Ceramic Antifriction Coatings Based on Iron Oxide and Boron Oxide, *J. Frict. Wear*, 2023, **44**, no. 5, 286–290. doi: [10.3103/S1068366623050045](https://doi.org/10.3103/S1068366623050045)
 9. V.A. Katkar, G. Gunasekaran, A.G. Rao and P.M. Koli, Effect of the reinforced boron carbide particulate content of AA6061 alloy on formation of the passive film in seawater, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 9, 2700–2712. doi: [10.1016/j.corsci.2011.04.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.023)
 10. Ya.M. Kolotyrkin and V.M. Knyazheva, Properties of carbide phases and corrosion resistance of stainless steels, *Itogi Nauki i Tekh., Ser.: Elektrokimiya*, Moscow, VINITI, 1974, **3**, 5–83 (in Russian).
 11. P. Linhardt, Twenty years of experience with corrosion failures caused by manganese oxidizing microorganisms, *Mater. Corros.*, 2010, **61**, no. 12, 1034–1039. doi: [10.1002/maco.201005769](https://doi.org/10.1002/maco.201005769)
 12. A.V. Efimov, E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov, T.A. Pisareva and M.G. Gotsuk, Effect of inhibitors on the electrochemical corrosion of heat-resistant ceramic coatings deposited on non-alloy steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 2, 838–850. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-2-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-22)
 13. E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov, A.V. Efimov, F.Z. Gil'mutdinov and M.D. Krivilev, Application of some inhibitors for improving the corrosion resistance of ceramic coatings deposited on non-alloy steel by short-pulse laser treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 1, 44–55. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-1-3](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-3)
 14. S.M. Reshetnikov, A.V. Tyukalov and E.V. Kharanzhevskiy, Effect of octanoic acid-based inhibitors on the corrosion and electrochemical properties of oxide-ceramic coatings B₄C–BN–Bi₂O₃–MnO₂ on unalloyed steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 1, 357–366. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-1-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-1-18)
 15. E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov and A.V. Tyukalov, Effect of inhibitors on the corrosion and electrochemical properties of B₄C–FeO oxide-ceramic coatings on steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 771–782. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-21](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-21)
 16. M.D. Krivilev, E.V. Kharanzhevskii, V.G. Lebedev, D.A. Danilov, E.V. Danilova and P.K. Galenko, Synthesis of Composite Coatings using Rapid Laser Sintering of Metallic Powder Mixtures, *Phys. Met. Metallogr.*, 2013, **114**, no. 10, 799–820. doi: [10.1134/S0031918X13080073](https://doi.org/10.1134/S0031918X13080073)

Enhancing the corrosion resistance of oxide-ceramic composites by the cyclic anodic polarization technique

S.M. Reshetnikov,^{1,2} A.V. Tyukalov,^{1*} F.Z. Gil'mutdinov,² E.V. Kharanzhevskii,¹ A.R. Gazizyanova,¹ A.S. Shirobokova¹ and A.I. Chukavin²

¹Udmurt State University, Universitetskaya str., 1, 426034 Izhevsk, Russian Federation

²Udmurt Federal Research Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Barmazina str., 34, 426067 Izhevsk, Russian Federation

*E-mail: teentyk@mail.ru

Abstract

The effect of cyclic electrochemical polarization on the corrosion properties of oxide-ceramic coatings consisting of transition metal oxides, boron carbide, and boron nitride was studied. The coatings were applied by laser melting of powder mixtures on the surface of low-carbon unalloyed steel using a fiber-optic laser. The resulting coatings feature enhanced tribological properties. The composition, surface condition, and resistance of samples to electrochemical corrosion were studied. Voltammetric curves were recorded in a neutral buffer solution. It was shown that the presence of boron nitride in the coating composition leads to depassivation of the steel surface. The conceptual possibility of enhancing the corrosion resistance of samples coated with B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ by cyclic polarization was shown.

Keywords: oxide-ceramic coatings, boron carbide, transition metal oxides, anticorrosion properties.

УДК 620.197.3

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНТАКТНОЙ И КАМЕРНОЙ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ. 2. ОКСИДИРОВАННЫЙ МАГНИЙ

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

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

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

doi: [10.61852/2949-3412-2023-2-3-95-110](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-2-3-95-110)

Аннотация

Комбинирование конверсионного покрытия с последующим нанесением ингибиторной пленки – эффективный и активно применяемый способ повышения коррозионной стойкости металлоизделий. В данной работе проведено сравнение строения и защитных свойств пленок олеиновой кислоты, формируемых на оксидированной поверхности магния Mg90 из спиртовых растворов и из горячих паров кислоты. Методом эллипсометрии показано, что оба способа приводят к формированию на поверхности тонких, (до 100 нм) слоев, повышающих защитные свойства оксидного покрытия. Максимальный защитный эффект проявила пленка, полученная путем часовой обработки в спиртовом растворе, содержащем 8 мМ кислоты. Вольтамперометрические исследования показали, что такая пленка подавляет анодное растворение. С помощью спектроскопии электрохимического импеданса был определен смешанный блокировочно-активационный механизм защитного действия.

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

1. Введение

Магний – перспективный конструкционный материал. Однако низкая коррозионная стойкость в атмосферных условиях препятствует широкому применению изделий из него [1, 2].

Существует много способов противокоррозионной защиты металлов от атмосферной коррозии. Среди них важное место занимает использование ингибиторов. Они могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с другими методами.

Выделяют два основных вида ингибиторов атмосферной коррозии – контактные и парофазные.

– контактные ингибиторы, наносятся в виде активного вещества или растворов непосредственно на защищаемую поверхность. Консервация ими часто осуществляется методом погружения (иммерсионная обработка, ИО) [3–6].

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

В качестве ЛИК используются ингибиторы с высоким давлением паров. Их применение целесообразно, когда имеется возможность герметизации защищаемого объема на весь срок консервации. Испаряясь при естественной температуре, ЛИК насыщают упаковку, в виде паров достигают металла и адсорбируются на нем, формируя защитные слои. Теоретическим и практическим аспектам их действия посвящено множество работ [7–9]. Они могут защищать как черные, так и цветные металлы. Однако приходится констатировать, что на рынке средств временной защиты металлов эффективные летучие ингибиторы коррозии магния отсутствуют.

Новым направлением парофазной защиты является использование КИН. Консервация ими (камерная обработка, КО) сводится к кратковременному действию на поверхность металла горячих паров органических соединений (малолетучих при комнатной температуре) в специальных камерах. В процессе КО на металле формируются защитные адсорбционные пленки, устойчивые после извлечения металла из камеры. Этот метод позволяет получить защитные пленки в т.ч. на магнии и его сплавах [10].

Некоторые соединения, например олеиновая кислота (ОлК), могут использоваться как в виде контактных ингибиторов, так и как КИН [11, 12]. При этом эффективность защиты зависит от технологии применения ингибитора и состояния поверхности металла.

В [13] изучено строение и защитные свойств поверхностных пленок, формируемых на воздушно окисленном магнии Mg90 из спиртовых растворов и горячих паров ОлК. Установлено, что лучшим защитным действием обладают пленки, полученные при КО. Они в десятки раз повышают коррозионную стойкость магния.

В промышленности часто используют химически оксидированный магний (ОМ). Образующиеся на нем при обработке в щелочи поверхностные пленки, сами по себе обладают защитным действием. Однако, оно не велико и разработка методов повышения антикоррозионных свойств химически ОМ – актуальная задача.

Очевидно, наличие плотной окисной пленки на поверхности металла может изменить эффективность ингибиторной защиты. Целью данной работы, являющейся продолжением [13], было исследование защитных свойств олеиновой кислоты в отношении ОМ при использовании ее как контактного и камерного ингибитора коррозии, т.е. при иммерсионной и камерной обработках.

2. Материалы и методика исследований

Использованные в работе материалы, а также методы исследования (ускоренные коррозионные испытания в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на образцах, атомно-силовая микроскопия, эллипсометрия, вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса,) аналогичны описанным в [13]. Перед ингибиторной обработкой магниевых образцов их оксидировали, погружая на 1,5 часа в 5 М раствор NaOH. ОМ промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

При расчёте параметров электрохимического импеданса использовали эквивалентную схему (Рисунок 1), широко применяемую для различных металлов и сплавов [11, 12]:

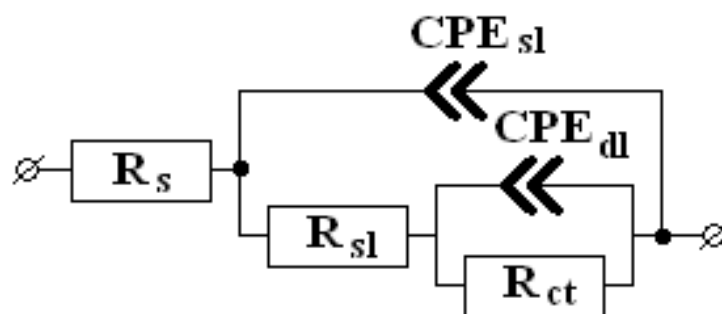


Рисунок 1. Эквивалентная схема, использованная для описания данных спектров электрохимического импеданса.

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

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

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

Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы “Dummy Circuits Solver version 2.1” [10]. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

Степень защиты стального электрода вычисляли по формуле:

$$Z = \frac{(R_{\text{инг}} - R^{\text{фон}})}{R_{\text{инг}} \times 100\%}$$

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

В работе также используются следующие обозначения, введенные в [13]: $\tau_{\text{защ}}$ – время до появления на образцах первых признаков коррозии; i – плотность тока; E – потенциал; E_0 – начальный потенциал, $E_{\text{по}}$ – потенциал питтингообразования; ΔE ($E_{\text{по}} - E_0$) – протяженность пассивной области (противопиттинговый базис); γ – коэффициент защиты.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Ускоренные коррозионные испытания в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на образцах

В ходе этих испытаний определяли, в первую очередь, оптимальные условия формирования пленок ОлК при иммерсионной и камерной обработках. Для ИО ключевые факторы – концентрация ингибитора в растворе изопропилового спирта и время обработки, а для КО – ее продолжительность и температура.

ОМ существенно превосходил по коррозионной стойкости магний без покрытия. Время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{\text{защ}}$) на нем в условиях опыта составляло 20 часов, тогда как на магнии в исходном состоянии (ИС) – всего 0,5 ч. Коррозия в обоих случаях имела вид черных точек и пятен.

3.1.1. Иммерсионная обработка

Обработка ОМ чистым изопропиловым спиртом на коррозионной стойкости металла не сказывалась.

ИО в спиртовых растворах ингибитора повышала $\tau_{\text{защ}}$ окисленного магния. Так, покрытие, сформированное в 2 мМ растворе обеспечивало защиту ОМ на протяжении 50 часов (Таблица 1). С ростом концентрации ОлК до 8 мМ защитное действие поверхностных пленок увеличивалось. Повышение концентрации кислоты до 16 и 32 мМ не вело к росту $\tau_{\text{защ}}$. Защитный слой, сформированный в 64 мМ растворе, был

даже менее эффективен по сравнению с пленкой, полученной в 2 мМ растворе. При этом на поверхности образцов, обработанных в спиртовых растворах с концентрацией 16 мМ и более, невооруженным взглядом можно было видеть капли ОлК. Возможно, снижение защиты обусловлено растворением в ней защитных пленок. Характер коррозии при этом не менялся, однако стоит отметить, что первые ее очаги возникали в местах дислокации капель кислоты.

Таблица 1. Защитное действие адсорбционных пленок, формируемых при обработке ОМ в растворах ОлК различной концентрации. Продолжительность ИО – 1 час.

Концентрация ОлК, мМ	0	2	4	8	16	32	64
$\tau_{\text{заш}}$, час	20	50	52	96	96	92	47

Таким образом, при ИО лучшим защитным действием обладал 8 мМ раствор ОлК. Результаты исследования влияния продолжительности ИО в таком растворе на коррозионную стойкость образцов приведены в таблице 2. Оптимальное время обработки составило 60 мин. Меньшее время обработки приводило к формированию пленок с худшим защитным действием, а повышение времени до 90 и более минут не обеспечивало рост антикоррозионных свойств пленок и, поэтому, не было целесообразно.

Таблица 2. Защитное действие адсорбционных пленок, формируемых при различной продолжительности обработки ОМ в растворах ОлК. Концентрация раствора – 8 мМ.

Продолжительность ИО, мин.	0	5	15	30	60	90	120
$\tau_{\text{заш}}$, час	0,5	50	65	82	96	96	96

Таким образом, при ИО оксидированного магния в 8 мМ растворе олеиновой кислоты лучшие антикоррозионные свойства поверхностных пленок достигались при продолжительности обработки 1 час.

Отметим, что оптимальные условия ИО оксидированного магния (концентрация ингибитора – 8 мМ, продолжительность 1 час) совпадают с оптимальными условиями обработки неоксидированных образцов [13].

3.1.2. Камерная обработка

Термообработка ОМ на воздухе в интервале температур от комнатной до 150°C ростом защитных свойств поверхностных пленок не сопровождалась. Первые коррозионные поражения на образцах в условиях опыта появлялись за 20 часов.

При КО образцов защитное действие адсорбционных пленок увеличивалось с ростом температуры от комнатной до 140°C (Таблица 3). Дальнейший нагрев камеры повышением $\tau_{\text{защ}}$ не сопровождался. Отметим, что при температуре 140°C на поверхности образцов формировалась твердая матовая пленка, которая может состоять из олеатов магния и/или продуктов полимеризации ОлК.

Таблица 3. Защитное действие адсорбционных пленок, формируемых при различной температуре КО оксидированного магния ОлК. Время обработки – 1 ч.

Температура КО, °C	25	40	60	80	100	120	140	150
$\tau_{\text{защ}}$, час	20	24	30	30	35	42	72	72

Приведенные в таблице 4, данные свидетельствуют, что максимальную эффективность защиты ОМ обеспечивают поверхностные пленки, формируемые в течении 15 минут КО. Дальнейшее возрастание времени КО не приводило к изменениям $\tau_{\text{защ}}$.

Таблица 4. Защитное действие адсорбционных пленок, формируемых при различной продолжительности КО оксидированного магния ОлК. Температура обработки 140°C.

Продолжительность КО, мин	5	15	30	60	90
$\tau_{\text{защ}}$, час	56	72	72	72	72

Таким образом, оптимальные условия КО оксидированного магния: температура 140°C и продолжительность 15 минут. Отметим, что они, как и в случае ИО, совпадают с оптимальными условиями обработки неоксидированных образцов [12].

В случае неоксидированного магния КО обеспечивала более эффективную защиту образцов [12]. Для химически оксидированного магния, напротив, ИО лучше защищала металл. Причем коррозионная стойкость ОМ, обработанного в оптимальных условиях раствором ингибитора ($\tau_{\text{защ}} = 96$ часов), была ниже, чем у неоксидированного металла после КО также в оптимальных условиях ($\tau_{\text{защ}} = 120$ часов).

Для удобства обсуждения данных атомно-силовой микроскопии, эллипсометрии, вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса введем обозначения различных условий обработки магния (Таблица 5).

Таблица 5. Обозначения условий обработки магния.

Обозначение	Условие обработки
ИС	Исходное состояние
А	Оксидированный магний (фон для ИО) ¹
Б	Оксидированный магний, обработка 1 час в 8 мМ растворе ОлК (оптимальные условия ИО)
В	Оксидированный магний, термообработка 15 мин при 140°C без ОлК (фон для КО)
Г	КО 15 мин при 140°C с ОлК (оптимальные условия для КО)

3.2. Атомно-силовая микроскопия

Данный метод позволяет исследовать топографию поверхности. На изображении поверхности магния в исходном состоянии видны следы зачистки, а также зерна высотой до 17 нм (Рисунок 2, ИС). Шероховатость поверхности составляла 7 ± 1 нм.

Химическое окисление магния приводило к существенному изменению топографии поверхности. В процессе окисления сформировались столбчатые структуры, состоящие, предположительно, из оксида/гидроксида магния (Рисунок 2А). Такие столбчатые структуры достигали величины 200 нм. А средняя шероховатость поверхности возрастала до 48 ± 13 нм.

Адсорбция ОлК при оптимальных условиях ИО приводила к кардинальному изменению поверхности: на ней формировались округлые структуры, различного размера, полностью закрывавшие рельеф подложки (Рисунок 2Б). Столбики, характерные для окисленной поверхности полностью скрыты под сформированной пленкой. Шероховатость поверхности при этом значительно уменьшалась, достигая значений 22 ± 2 нм.

Термообработка поверхности ОМ не приводила к видимому изменению топографии поверхности, что хорошо видно на рисунке 2В. Столбчатые структуры на поверхности образца практически идентичны таковым на магнии после оксидирования. Шероховатость поверхности при этом также не менялась.

КО при оптимальных условиях приводила к формированию на поверхности различных структур ОлК (Рисунок 2Г, похожих на структуры, сформированные при ИО в оптимальных условиях. Только при условиях Г их существенно меньше, они больше по размерам. Шероховатость поверхности несколько меньше, чем после ИО и

¹ Обработка ОМ чистым изопропиловым спиртом не влияла ни на коррозионно-электрохимическое поведение металла, ни на строение поверхностных пленок на нем. В этой связи условия обработки А использовались во всех описанных ниже экспериментах по ИО магния в качестве «фоновых».

составляет 16 ± 3 нм. Сформированные КО пленки были видны даже невооруженным взглядом.

АСМ исследования показали, что при различных методах формирования, в оптимальных условиях, образуются довольно толстые пленки, отличающиеся по своему строению, полностью закрывающие развитую поверхность ОМ.

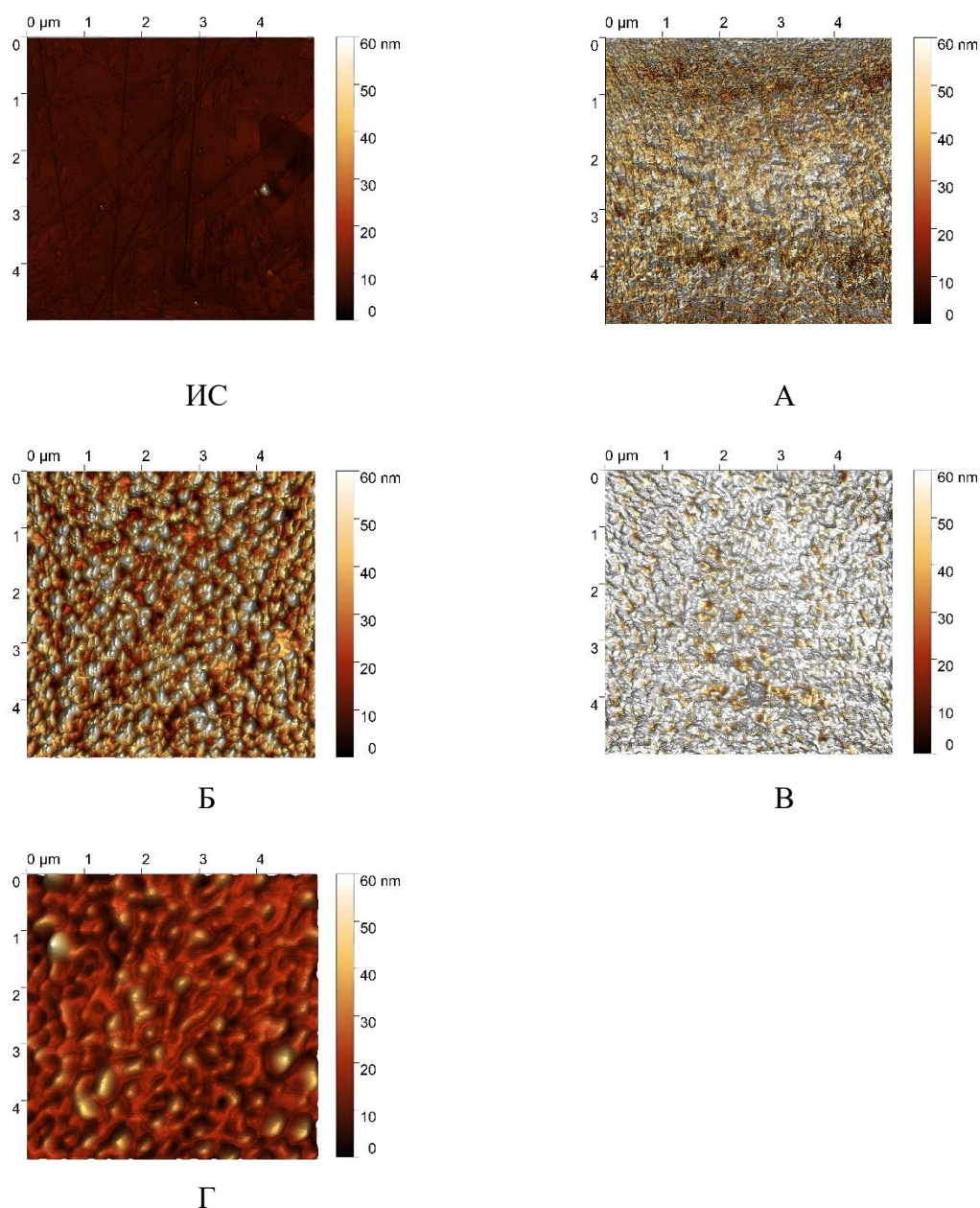


Рисунок 2. Топография поверхности магния при различных вариантах его обработки.

3.3. Эллипсометрия

Используя метод отражательной эллипсометрии, были оценены толщины поверхностных слоев, формируемых при химическом оксидировании магния

(обработка А) оптимальных условиях его ИО (Б) и КО (Г). При обработке по варианту А поверхность воздушнообразованного оксида нарастает окисная пленка толщиной около 75 нм. При ингибиторной обработке ОМ ее толщина не меняется. При обработке образцов ОлК поверхность оксида формируются пленки ингибитора толщиной 65 нм при ИО и 100 нм при КО, менее эффективной в коррозионных опытах. Этот факт указывает на то, что в рассматриваемом эксперименте толщина покрытия не является фактором, определяющим защитные свойства.

3.4. Вольтамперометрические исследования

Результаты вольтамперометрических исследований приведены на рисунке 3 и в таблице 6.

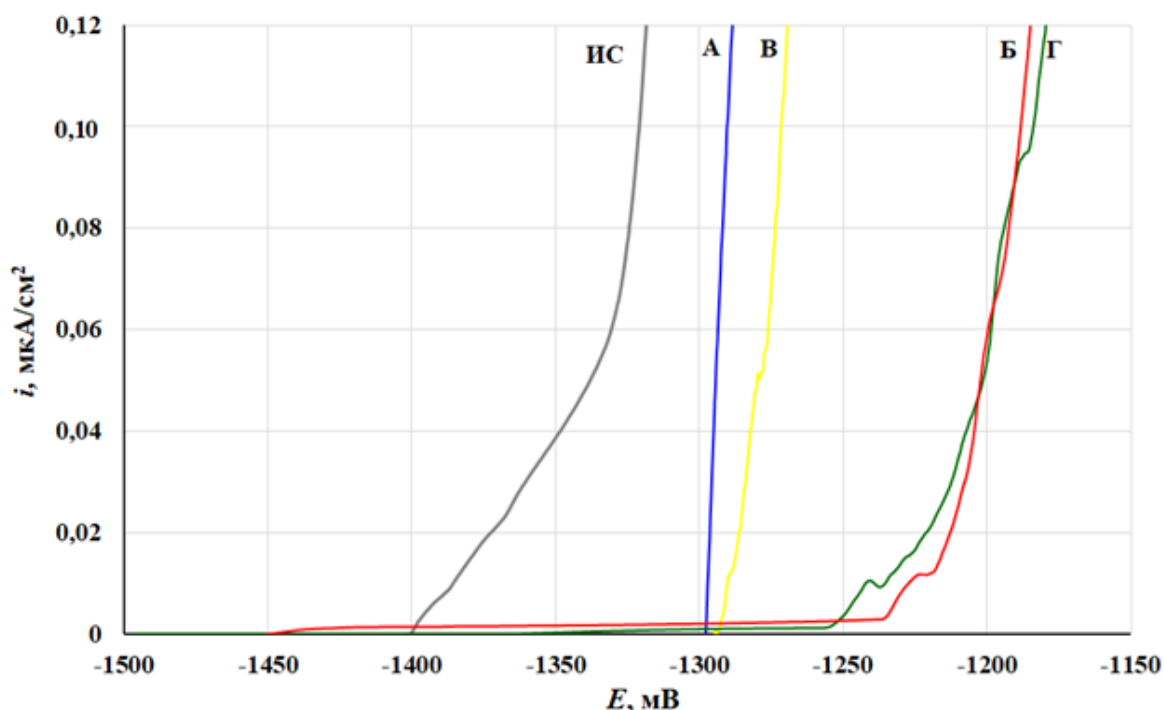


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые ОМ при различных вариантах его обработки.

После погружения магния в ИС в электролит на нем устанавливался $E_0 = -1,40$ В. При анодной поляризации электрода плотность тока растворения металла увеличивалась. Зона пассивности металла отсутствовала на поляризационных кривых, хотя их начальный участок характеризовался меньшим наклоном « $i-E$ » зависимостей, чем участок с $E > 1,33$ В. Поверхность электродов после извлечения их из электролита по окончании поляризации была матовой.

Оксидирование магния (кривая А) приводило к заметному (на 0,1 В) облагораживанию E_0 . При этом форма поляризационных зависимостей менялась. На них — исчезал участок, плавного роста i . Электрод становился, фактически,

неполяризуем, что характерно для питтингового растворения металла. Можно предположить, что питтингообразование протекает в дефектах оксидного слоя. Это подтверждается при осмотре образцов после опыта. На их поверхности были заметны черные точки.

Термообработка ОМ практически не меняла формы и локализации кривой. Зависимости А и В были близки по форме и характеристическим значениям. Их различия укладывались в разброс данных, наблюдаемый в экспериментах.

ИО и КО магния в оптимальных условиях (кривые Б и Г, соответственно) смещали значения E_0 в катодную область. При этом на поляризационных кривых присутствовали выраженные пассивные области протяженностью более 0,2 В, которые оканчивались резким ростом i , обусловленным питтингообразованием. Судя по характеристическим величинам E оба варианта ингибиторной обработки металла близки по эффективности, хотя ИО чуть превосходит КО. Это согласуется с результатами ускоренных коррозионных испытаний, описанных выше. Существенно, что защитное действие ОЛК связано с пассивацией оксидированного магния.

Таблица 6. Характеристики анодных поляризационных кривых электродов из ОМ с различными вариантами обработки поверхности.

Обработка	E_0 , В	$E_{по}$, В	ΔE , В
ИС	–1,405	–	–
А	–1,300	–1,300	–
Б	–1,450	–1,230	0,220
В	–1,295	–1,295	–
Г	–1,495	–1,255	0,240

3.5. Спектроскопия электрохимического импеданса

Данный метод позволяет получить дополнительную информацию о влиянии пленок на коррозионный процесс и определить механизм действия ингибитора. Диаграммы Найквиста электродов при различных вариантах обработки представлены на рисунке 4.

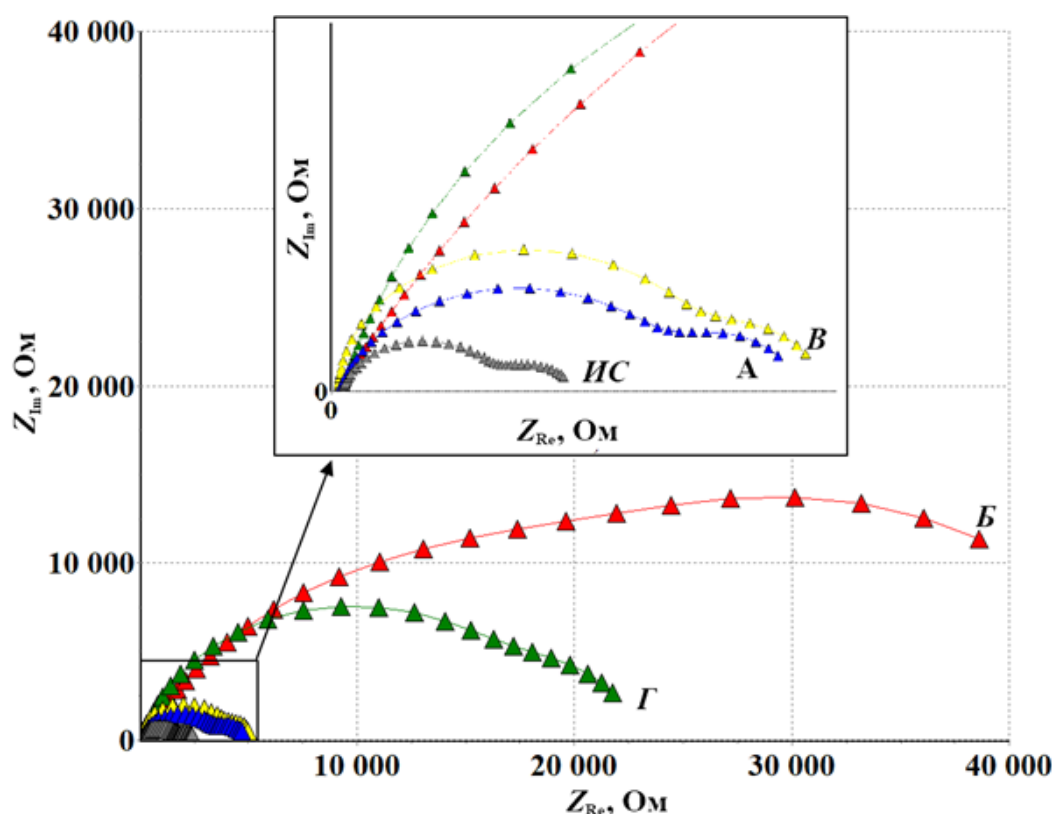


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста магниевых электродов при различных вариантах их обработки.

Диаграмма Найквиста магниевых электродов в ИС образца имела две хорошо различимые емкостные петли. В соответствии с [11, 12], первая, находящаяся в области высоких и средних частот, относится к поверхностным оксидно-гидроксидным слоям. Вторая с меньшим радиусом была локализована в области низких частот. Она характеризует процессы, протекающие в двойном слое. Согласно результатам моделирования экспериментальных данных схемой, приведенной на рисунке 1, (Таблица 7) основной вклад в сопротивление переноса заряда через границу металл-раствор обеспечивала поверхностная оксидно-гидроксидная пленка: величина R_{sl} в 2 раза превосходит R_{ct} . Величина n_{sl} указывала на однородность оксидно-гидроксидной пленки, а n_{dl} — на то, что электродные процессы в двойном слое практически не осложнены диффузией. Абсолютные величины CPE_{sl} и CPE_{dl} характеризовали начальное состояние поверхности магния и служили, наряду со значениями R_{sl} и R_{ct} , отправной точкой для оценки изменения его свойств после различных способов обработки металла.

Обработка магния по вариантам А, Б, В и Г не влияла на форму годографов, чего нельзя сказать о номиналах моделирующих их эквивалентных схем.

Химическое окисление магниевых электродов (диаграмма А) приводило более чем к двукратному росту величины R_{sl} , связанному с утолщением оксидно-

гидроксидных слоев (Таблица 7). При этом в 1,5 раза увеличивалось и значение R_{ct} , видимо, вследствие блокировки части поверхности. Величины CPE_{sl} и CPE_{dl} были близки к таковым для магния в ИС.

При химическом оксидировании поверхность магния становилась более неоднородной. Это также подтверждается снижением величины n_{sl} по сравнению с ИС магния. n_{dl} близок к 1, что говорит об отсутствии неоднородных или осложненных диффузией процессов в двойном слое.

Таблица 7. Параметры эквивалентной схемы при различных условиях обработки электродов из ОМ.

	R_r , кОм	CPE_{sl} , Ss ⁿ	n_{sl}	R_{sl} , кОм	CPE_{dl} , Ss ⁿ	n_{dl}	R_{ct} , кОм	Z, %	S, %
ИС	0,1	$8,72 \cdot 10^{-6}$	0,88	1,69	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,85	0,75	-	2,21
А	0,1	$1,11 \cdot 10^{-5}$	0,73	3,75	$5,32 \cdot 10^{-4}$	1	1,1	49,51	4,36
Б	0,1	$7,77 \cdot 10^{-6}$	0,82	35,21	$4,90 \cdot 10^{-5}$	1	12,71	94,91	1,90
В	0,1	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,76	3,96	$5,06 \cdot 10^{-4}$	1	1,12	52,01	3,51
Г	0,1	$4,70 \cdot 10^{-6}$	0,73	18,92	$1,61 \cdot 10^{-4}$	1	3,8	89,27	3,99

ИО магния в оптимальных условиях (вариант Б) в 9 и 12 раз соответственно увеличивала значения R_{sl} и R_{ct} относительно ОМ, не подвергавшегося воздействию ингибитора (вариант А). Относительно магния в ИС, рост R_{sl} и R_{ct} составил соответственно в 20 и 17 раз. Степень защиты металла, рассчитанная на основании этих данных, достигала 94,9%. При этом наблюдали снижение величины CPE_{sl} по сравнению с магнием, в состоянии А. Согласно величине n_{sl} , при ИО обработке электродов в оптимальных условиях (Б) снижается неоднородность поверхностной оксидно-ингибиторной пленки. Величина CPE_{dl} свидетельствует о снижении электрохимически активной поверхности металла в 11 раз по сравнению с ОМ, не подвергавшимся обработке ОлК (А).

Термическая обработка ОМ (вариант обработки В) практически не влияла на форму годографа и величины рассчитанных номиналов (сравнение данных, относящихся к вариантам обработки А и В).

КО в оптимальных условиях (Г) приводила к значительному (пятикратному) росту R_{sl} и менее выраженному (трехкратному) увеличению R_{ct} по сравнению магнием, обработанным по варианту А. Сформированные в процессе КО пленки были неоднородны, величины CPE_{sl} и CPE_{dl} менялись не слишком сильно – приблизительно в 2 и 5 раз соответственно. О неоднородности сформированных пленок свидетельствовала величина n_{sl} . Примечательно, что пленка, полученная при

оптимальных условиях КО существенно уступала по защитным свойствам пленке, сформированной при ИО, опять же в оптимальных условиях.

Результаты моделирования опытов при помощи эквивалентной схемы, как и [13], позволяют численно оценить вклад различных механизмов, обеспечивающих ингибирующий эффект ОлК, и определить частные коэффициенты торможения коррозии.

Значения $\gamma_{\text{бл}}$ и $\gamma_{\text{акт}}$ для ингибиторной обработки Б рассчитывали по формулам:

$$\gamma_{\text{бл}} = R_{\text{сл Б}} / R_{\text{сл А}}$$

и

$$\gamma_{\text{акт}} = R_{\text{кт Б}} / R_{\text{кт А}},$$

а для обработки Г:

$$\gamma_{\text{бл}} = R_{\text{сл Г}} / R_{\text{сл В}}$$

и

$$\gamma_{\text{акт}} = R_{\text{кт Г}} / R_{\text{кт В}}.$$

Полученные величины (Таблица 8) свидетельствуют о смешанном бокировочно-активационном механизме ингибиторного действия ОлК при обоих (ИО и КО) схемах обработки оксидированного магния.

Таблица 8. Коэффициенты торможения коррозии за счет активационного и блокировочного механизмов при различных вариантах обработки ОМ.

Условия обработки	$\gamma_{\text{бл}}$	$\gamma_{\text{акт}}$
Б	9,4	11,55
Г	4,78	3,39

Выводы

1. Как иммерсионная, так и камерная обработки химически оксидированного магния олеиновой кислотой ведут к повышению коррозионной стойкости металла и торможению его анодного растворения. Иммерсионная обработка чуть более эффективна по сравнению камерной.
2. Коррозионная стойкость окисленного магния, обработанного в оптимальных условиях раствором олеиновой кислоты, ниже, чем у неоксидированного металла после камерной обработки олеиновой кислотой в оптимальных условиях.
3. При обоих вариантах обработки магния ОлК формирует на поверхности защитные пленки близких толщин, имеющие, тем не менее, разную структуру. При окунании магния в раствор ОлК на нем формируются почти сливающиеся друг с другом

округлые агломераты. В случае КО поверхностные пленки состоят из более крупных структур и имеют большую толщину.

4. Защитное действие олеиновой кислоты связано с пассивацией химически оксидированного магния.
5. Как иммерсионное, так и камерное ингибирование коррозии оксидированного магния олеиновой кислотой характеризуются смешанным блокировочно – активационным механизмом.

Конфликт интересов: авторы заявляют о отсутствии конфликта интересов

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

Список литературы:

1. S. Narayanan, I.-S. Park, M.-H. Lee. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Prog. Mater. Sci.*, 2014, **60**, 1–71. doi: [10.1016/j.pmatsci.2013.08.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.08.002)
2. L. Zhao, C. Cui, Q. Wang and S. Bu, Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 7, 2228–2234. doi: [10.1016/j.corsci.2010.03.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.008)
3. P. Shi, W.F. Ng, M.H. Wong and F.T. Cheng, Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks' solution by microarc oxidation with sol–gel TiO₂ sealing, *J. Alloys Compd.*, 2009, **469**, 286–292. doi: [10.1016/j.jallcom.2008.01.102](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.102)
4. J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou, W. Liu and T. Xu, Effects of NaAlO₂ on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate–KOH electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **199**, 121–126. doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.03.020](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.020)
5. F. Zhu, J. Wang, S. Li and J. Zhang, Preparation and characterization of anodic films on AZ31B Mg alloy formed in the silicate electrolytes with ethylene glycol oligomers as additives, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 8985–8990. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.05.135](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.135)
6. A.A. Chirkunov, A.G. Rakoch, E.P. Monakhova, A.A. Gladkova, Z.V. Khabibullina, V.A. Ogorodnikova, M. Serdechnova, Yu.I. Kuznetsov and M.L. Zheludkevich, Corrosion protection of magnesium alloy by PEO-coatings containing sodium oleate, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 1170–1188. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-22)
7. K.R. Ansari, A. Singh, A.K. Alanazi and M.A. Quraishi, CHAPTER 9 – Vapor inhibitors for corrosion protection. Eds: L. Guo, C. Verma and D. Zhang, *Eco-Friendly Corrosion Inhibitors*, 2022, 127–136. doi: [10.1016/B978-0-323-91176-4.00012-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91176-4.00012-X)

-
8. Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and A.I. Marshakov, Physicochemical Aspects of Metal Corrosion Inhibition, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, **94**, 505–515. doi: [10.1134/S0036024420030152](https://doi.org/10.1134/S0036024420030152)
 9. F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso and M.A. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 2, 126–150. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2)
 10. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.N. Senchikhin, Yu.B. Makarychev, V.A. Luchkina, O.V. Dement'eva, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Structuring of Surface Films Formed on Magnesium in Hot Chlorobenzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, **15**, 6625. doi: [10.3390/ma15196625](https://doi.org/10.3390/ma15196625)
 11. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov and S.S. Vesely, Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 3, 568–599. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-9)
 12. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, The effect of oxide and adsorption layers formed in 5-Chlorobenzotriazole vapors on the corrosion resistance of copper, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2020, **117**, 231–241. doi: [10.1016/j.jtice.2020.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.005)
 13. A.Yu. Luchkin, V.A. Luchkina, I.A. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Structure and properties of protective oleic acid films on magnesium formed upon contact treatment and chamber treatment, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, **2**, no. 1, 23–40. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-23-40](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-23-40)

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PROTECTIVE FILMS OF OLEIC ACID FOR CONTACT AND CHAMBER PROTECTION OF METALS. 2. OXIDIZED MAGNESIUM

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

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

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

Abstract

Combining a conversion coating with subsequent application of an inhibitor film is an effective and widely used method for increasing the corrosion resistance of metal products. This work compares the structure and protective properties of oleic acid films formed on the oxidized surface of magnesium Mg90 from alcohol solutions and from hot acid vapors. Using the ellipsometry method, it was shown that both methods lead to the formation of thin (up to 100 nm) layers on the surface, increasing the protective properties of the oxide coating. The maximum protective effect was demonstrated by the film obtained by one-hour treatment in an alcohol solution containing 8 mM acid. Voltammetric studies have shown that such a film suppresses anodic dissolution. Using electrochemical impedance spectroscopy, a mixed blocking-activation mechanism of protective action was determined.

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

УДК 620.193

Влияние знакопеременной поляризации на коррозию и наводороживание углеродистой стали в хлоридных растворах с рН близким к нейтральному

А.А. Рыбкина,* К.В. Мизитов и А.И. Маршаков

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

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

Аннотация

Значительные флуктуации потенциала катодной защиты под действием блуждающих токов приводят к образованию локальных видов коррозии стальных сооружений, эксплуатирующихся в грунтах и морской воде. Флуктуации потенциала, индуцированные источниками как переменного, так и постоянного тока, могут моделироваться циклированием прямоугольной ступени потенциала. В данной работе изучено влияние знакопеременной циклической поляризации (ЦИП) на общую и локальную коррозию углеродистой стали в 3,5% растворе NaCl с боратным буфером (рН 6.7) и без него. Уменьшение потенциала катодного полупериода ($E_{\text{кат}}$) ЦИП тормозит общую коррозию и ускоряет локальную коррозию стали в обоих растворах, что связано с увеличением количества водорода в металле. Увеличение продолжительности катодного полупериода ЦИП увеличивает плотность и суммарную площадь питтингов при менее отрицательных значениях $E_{\text{кат}}$. При более отрицательных $E_{\text{кат}}$ увеличение продолжительности катодной поляризации снижает интенсивность локальной коррозии стали в небуферированном хлоридном растворе. Этот эффект объяснен блокированием центров зарождения питтингов на поверхности металла слоем продуктов растворения стали, образующихся в приэлектродном слое электролита с высоким рН.

Ключевые слова: малоуглеродистая сталь, знакопеременная поляризация, питтинговая коррозия, наводороживание металла.

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.; После доработки 23.06.2024 г.; Принята к публикации 25.06.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-111-130](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-111-130)

Введение

Одной из основных причин разрушения стальных конструкций, эксплуатирующихся в грунтах или в морской воде, является коррозия металла под действием блуждающих токов. Катодная защита сооружений не всегда может препятствовать развитию этого вида коррозии. Значительные флуктуации потенциала катодной защиты под действием блуждающих токов приводят к образованию локальных видов коррозии сталей: питтингов [1–5] и, возможно, коррозионных трещин [6–10]. При наличии блуждающих токов улучшение качества изоляционного покрытия также не является гарантией сохранности металлических конструкций, поскольку уменьшение числа и размеров сквозных дефектов покрытия приводит к увеличению плотности тока, протекающего через границу металл/электролит, и это может ускорять рост коррозионного дефекта.

Как правило, различают действие блуждающих токов от источников постоянного напряжения (DC коррозия) и токов, индуцированных источниками переменного напряжения, прежде всего, высоковольтными линиями электропередач (AC коррозия) [11]. Вместе с тем, величина и полярность блуждающего тока от источников постоянного напряжения может изменяться во времени, что при катодной защите конструкции приводит к флуктуациям потенциала, и его мгновенное значение может становиться как положительнее, так и отрицательнее потенциала свободной коррозии стали [12, 13]. В связи с этим, флуктуации потенциала во времени, индуцированные источниками как переменного, так и постоянного тока, моделировались прямоугольными импульсами потенциала. Данный метод моделирования блуждающих токов применялся в различных вариантах и, соответственно, получил различные названия: anodic transient test after cathodic protection [14–16], square wave polarization (SWP) [17–22], циклирование импульса потенциала (ЦИП) [23]. ЦИП является вариантом SWP, в котором скачок потенциала происходит между его катодным и анодным значениями.

Моделирование блуждающих токов прямоугольными импульсами потенциала позволяет не учитывать нефарадеевские емкостные токи, доля которых в общем токе в случае синусоидального изменения тока (или напряжения) может быть весьма значительна. Следовательно, можно получить однозначную связь между амплитудой импульса потенциала и алгебраической суммой скоростей фарадеевских процессов, протекающих на электроде. При этом необходимо учитывать квазиёмкостные токи, которые связаны с окислением металла в анодном импульсе потенциала и восстановлением оксида – в катодном импульсе. Однако квазиёмкостные токи появляются и при синусоидальном изменении потенциала электрода [24].

При прямоугольных импульсах потенциала так же, как при действии переменного тока, наблюдается образование питтингов [14–23]. Локальный характер коррозии сталей может быть объяснен значительным увеличением рН приэлектродного слоя раствора при протекании катодного тока. В щелочной среде

при наложении анодного потенциала может происходить пассивация металла. Если амплитуда скачка потенциала и продолжительность анодного транзистента превышают критические значения, то происходит пробой пассивной пленки и сталь растворяется локально [14–17]. Данные представления согласуются с механизмом АС коррозии трубных сталей в грунте [1, 11]. Однако питтинги образуются по поверхности трубной стали при циклировании потенциала между его значениями значительно меньшими, чем потенциал питтингообразования [18–23]. Кроме того, питтинги образуются и в смеси модельного грунтового электролита с буферным раствором [24]. Эти эффекты показывают, что объяснение образования питтингов на пассивной поверхности стали в анодный полупериод SWP не является универсальным.

Локальное растворение трубной стали в модельном грунтовом электролите под действием SWP было объяснено сдвигом потенциала двойного электрического слоя в положительную сторону [21–23]. Было показано, что плотность питтингов увеличивается с ростом частоты [22] и амплитуды [23] SWP. Большинство коррозионных питтингов образуется в стальной матрице, а не во включениях, поскольку при флуктуации E стальная матрица является анодом, а на неметаллических включениях может протекать катодная реакция [21–23]. Надо отметить, что данные представления не учитывают возможность появления питтингов в результате абсорбции атомов водорода и образования очагов высокого давления в стальной матрице [26]. Было показано, что плотность питтингов возрастает при увеличении продолжительности катодного полупериода циклического импульса потенциала и при введении в электролит промотора абсорбции водорода (тиомочевина) [24]. Анодный ток, появляющийся после переключения потенциала с катодного на анодное значение, может определяться скоростью экстракции и ионизации водорода из железа [27], и интенсивность локальной коррозии стали коррелируют с величиной анодного тока при SWP [24].

Вместе с тем, абсорбированный металлом водород может тормозить анодное растворение железа [27, 28]. По-видимому, атомы водорода, переходя из абсорбированного состояния в адсорбированное, блокируют центры растворения металла подобно атомам кислорода, галогенид-ионам и различным органическим ингибиторам. Следовательно, адсорбированный водород может оказывать двойное действие на растворение железа и сталей: способствовать образованию питтингов, но тормозить активное растворение металла.

Таким образом, скорость коррозии сталей при SWP может зависеть от ряда эффектов: 1) увеличения приэлектродного pH и пассивации электрода, 2) неравновесного состояния двойного электрического слоя, 3) количества абсорбированного металлом водорода. Несомненный интерес представляет определить: какой из этих эффектов является преобладающим при различных режимах поляризации металла и различном составе раствора.

Цель настоящей работы – изучить влияние знакопеременной поляризации на общую и локальную коррозию низкоуглеродистой стали, а также на скорость внедрения водорода в металл, в буферированном и небуферированном хлоридных растворах с рН, близким к нейтральному.

Материалы и методы

В работе использовали образцы, изготовленные из тонкого листа стального проката марки 08кп. Химический состав стали представлен в Таблице 1. Размер образца $20 \times 25 \times 0.1$ мм. Токоподводом к электроду служила полоса фольги из той же марки стали. Электрический контакт осуществлялся путем соединения электрода и токоподвода в зажиме из инертного материала, который полностью погружался в раствор, чтобы избежать коррозионных потерь электрода на границе с воздухом. Поверхность электрода зачищали наждачной бумагой марки «0» (зернистость Р600), отмывали в ультразвуковой ванне «Сапфир – 0,8 ТЦ» в смеси $C_2H_5OH:C_7H_8O = 1:1$ в течение 10 мин, затем промывали дистиллированной водой и сушили. После погружения в раствор электролита электрод поляризовали при $E = -0,65$ В (н.в.э.) в течение 10 мин для удаления поверхностной воздушно-оксидной пленки.

Таблица 1. Химический состав стали 08кп.

Легирующий элемент	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As	Fe
мас. %	0,05	0,03	0,25	0,25	0,04	0,035	0,1	0,25	0,08	баланс

Рабочими растворами были 3,5% мас. водный раствор NaCl (раствор NaCl) и раствор с той же концентрацией NaCl, приготовленный на фоне боратного буфера с рН 6,7 (раствор NaCl+ББ). Состав боратного буфера: 0,4 М $H_3BO_3 + 5,5$ мМ $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Поляризационные кривые, полученные в данном растворе на железе и углеродистой стали, ранее описаны [26, 29]. Все растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистилляте. Опыты проводили при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ C$.

Поляризацию электрода проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными анодными и катодными пространствами с помощью потенциостата IPC Pro MF (Вольта, Санкт-Петербург, Россия). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод и хлорсеребряный электрод как электрод сравнения. Все потенциалы в работе даны относительно нормального водородного электрода. Время отработки потенциала с точностью 1 мВ не более $5 \cdot 10^{-4}$ с. Потенциал анодного полупериода ЦИП (E_a) был всегда равен $-0,3$ В, потенциал катодного полупериода ($E_{кат}$) был $-0,6$, $-0,8$, $-1,05$ и $-1,15$ В. Продолжительность катодного полупериода ЦИП ($\tau_{кат}$) составляла 10, 33, 100 или 1000 мс. Продолжительность анодного полупериода (τ_a) – 10 мс. Число циклов ЦИП во всех

опытах было одинаковым (10^6 циклов) и, следовательно, суммарная продолжительность анодной поляризации электрода была 10^4 с.

Полученные при ЦИП результаты сравнивались с данными, полученными при потенциостатической ($-0,3$ В) поляризации электрода, продолжительность которой также была 10^4 с. Потенциал коррозии стали ($E_{\text{кор}}$) в небуферированном и буферированном растворах NaCl составляет -0.46 ± 0.01 В и -0.42 ± 0.01 В, соответственно. Принципиальная схема изменения потенциала в рамках ЦИП показана на Рисунке 1.

Потерю массы образцов при ЦИП ($K_{\text{имп}}$) и при потенциостатической поляризации образца ($K_{\text{стац}}$) определяли гравиметрическим методом, используя аналитические весы AF-R220CE (SHINKO DENSHI Co. Ltd. (Vibra) Япония). Продукты коррозии с образца после испытаний удаляли раствором HCl (1:1) с добавкой уротропина (0,5% $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), затем образец промывали в дистиллированной воде, высушивали фильтровальной бумагой. Вычисляли потерю массы образцов на единицу площади по уравнению (1):

$$K_{\text{имп}}(K_{\text{стац}}) = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (1)$$

где m_0 – масса образца до испытаний, m_1 – масса образца после удаления продуктов коррозии, S – площадь поверхности образца.

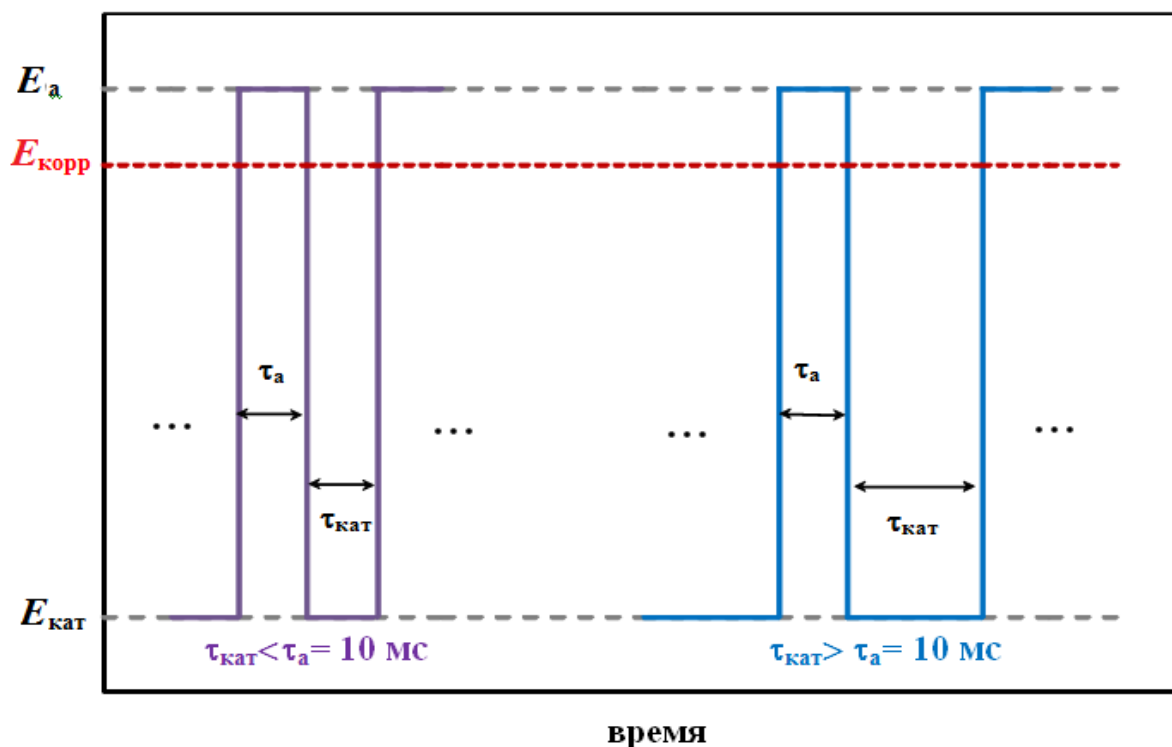


Рисунок 1. Схема симметричной и несимметричной ступени потенциала при циклической импульсной поляризации, где E_a и $E_{\text{кат}}$ – значения потенциала в течение анодного и катодного

полупериодов, $E_{\text{кор}}$ – потенциал свободной коррозии стали, а τ_a и $\tau_{\text{кат}}$ – продолжительность анодного и катодного полупериодов.

Поверхность образца после испытаний фотографировали с помощью оптического микроскопа БиомедПР–3 (ООО «БИОМЕД СЕРВИС», Россия) и подключенной к его окуляру цифровой видеокамеры АС–300 (Амоуса, Ho Chi Minh City, Vietnam). Разрешение камеры в пикселях составляло 2048×1536 . Данные с камеры передавали на персональный компьютер и обрабатывали в программе ScorePhoto 3.0 для определения количества питтингов (N) и площади поверхности образца, занятой каждым питтингом (S_i). Первоначально определение N и S_i проводилось на изображениях поверхности с увеличением $5\times$, а затем уточнялось на изображениях, полученных с большим увеличением (Рисунок 2).

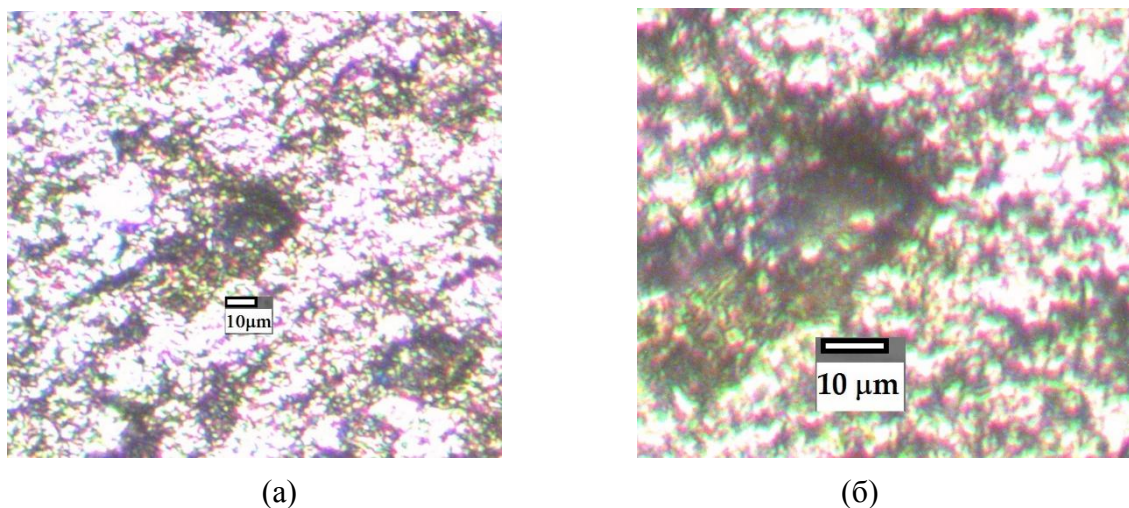


Рисунок 2. Фотографии поверхности образца после ЦИП ($E_a = -0,3$ В, $\tau_a = 10$ мс, $E_{\text{кат}} = -0,6$ В, $\tau_{\text{кат}} = 33$ мс) в 3,5% растворе NaCl. Увеличение (а) $10\times$; (б) $20\times$.

Плотность заполнения дефектами поверхности образца (ρ) определялась уравнению (2):

$$\rho = \frac{N}{S} \quad (2)$$

суммарную площадь поверхности образца ($S_{\text{питт}}$), занятой питтингами, по уравнению (3)

$$S_{\text{питт}} = \sum S_i / S, \quad (3)$$

где S – видимая площадь образца (1 мм^2).

Погрешность в значениях $S_{\text{питт}}$ и ρ , полученных на разных участках площади рабочей поверхности (1 мм^2), не превышала 15% от средних значений.

Диаметр питтинга (d_i) определялся при предположении, что питтинг имеет полусферическую форму. Определяли количество питтингов с d_i меньше 5 мкм, от 5 до 10 мкм, и более 10 мкм. d_i питтингов на поверхности электрода после SACР обычно не превышал 20 мкм.

Измерение тока проникновения водорода через стальную мембрану при SACР и при катодной поляризации проводили в разработанной Деватханом и Стахурским ячейке [3]. Диаметр мембраны 3,5 см, толщина 0,1 мм, площадь поверхности, контактирующей с электролитом 3 см². На диффузионную сторону мембраны наносился слой палладия, как описано в [31]. Диффузионную часть ячейки заполняли 0,1 М NaOH, а мембрану поляризовали при $E = 0,45$ В. Поток водорода через мембрану измерялся с учетом фоновой плотности тока $i_H = i - i_{\text{фон}}$, которая не превышала $5 \cdot 10^{-3}$ А·м⁻². Подготовка рабочей стороны мембран была такая же, как поверхности образцов при проведении вышеописанных опытов. Продолжительность опытов при ЦИП была 600 с.

Результаты и их обсуждение

На Рисунке 3 показано влияние величины потенциала катодного полупериода ($E_{\text{кат}}$) ЦИП на потерю массы стали ($K_{\text{имп}}$) в растворах NaCl (кривая 1) и NaCl+ББ (кривая 2). Массопотеря стали при постоянном потенциале $E = -0,3$ В ($K_{\text{стац}}$) показаны на Рисунке 1 пунктиром и штрихпунктиром в растворах NaCl и NaCl+ББ, соответственно. Величина $K_{\text{стац}}$ определялась за время 10^4 с, которое равно суммарной продолжительности анодной поляризации стали при ЦИП. Как видно, с уменьшением величины $E_{\text{кат}}$ происходит существенное торможение растворения стали в обоих растворах, но степень торможения различная. При $E_{\text{кат}} = -1,05$ В отношение $K_{\text{стац}}/K_{\text{имп}}$ растворах NaCl и NaCl+ББ составляло 30 и 3,6, соответственно.

Эффект уменьшения скорости растворения железа при наложении ЦИП наблюдался в чистом боратном буфере (рН 7) и был объяснен влиянием адсорбированного водорода [26]. Ранее показано, что увеличение степени заполнения водородом поверхности железа тормозит его анодное растворение при постоянном потенциале в кислых электролитах [32, 33] или на начальной стадии его растворения в нейтральном электролите [27].

Уменьшение $E_{\text{кат}}$ должно ускорять разряд ионов H^+ и, соответственно, увеличивать степень заполнения поверхности металла водородом. Об увеличении количества адсорбированного водорода на железе или стали можно судить по скорости проникновения водорода через металлическую мембрану i_H [34, 35]. На Рисунке 4 показаны зависимости i_H от $E_{\text{кат}}$ при ЦИП в растворах NaCl и NaCl+ББ. В растворе NaCl i_H возрастает при уменьшении $E_{\text{кат}}$ в большей степени, чем в растворе NaCl+ББ, что качественно согласуется с более резким снижением $K_{\text{имп}}$ при уменьшении $E_{\text{кат}}$.

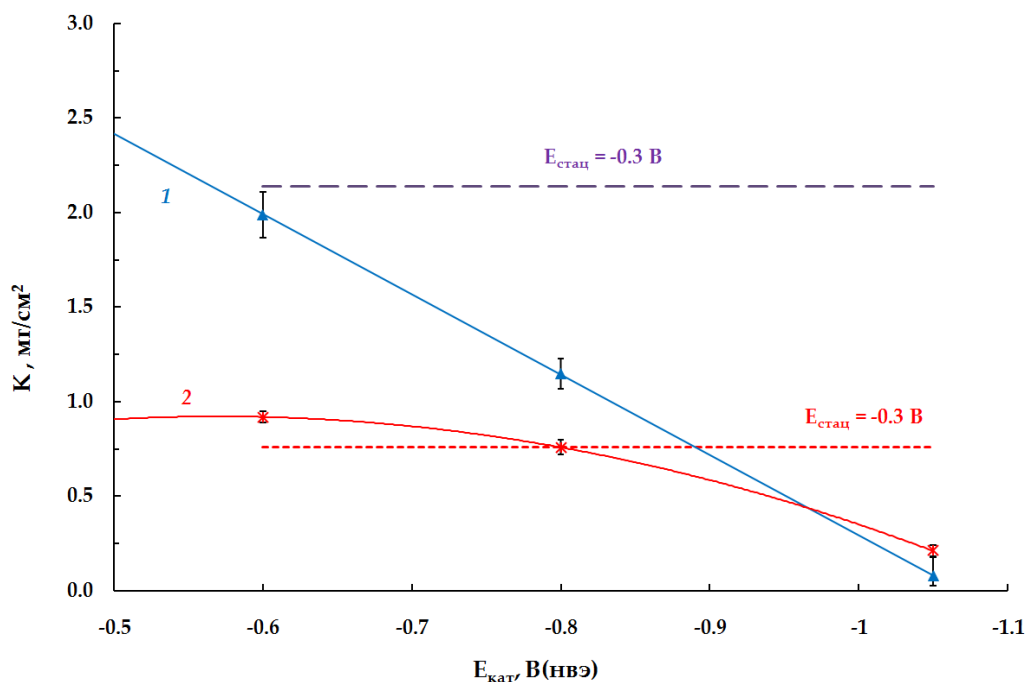


Рисунок 3. Зависимость потери массы стали от потенциала катодного полупериода ЦИП ($E_a = 0.3$ В, $\tau_a = \tau_{кат} = 10$ мс) в растворах NaCl (1) и NaCl+ББ (2). Количество циклов 10^6 . Пунктир и штрихпунктир – пояснения в тексте.

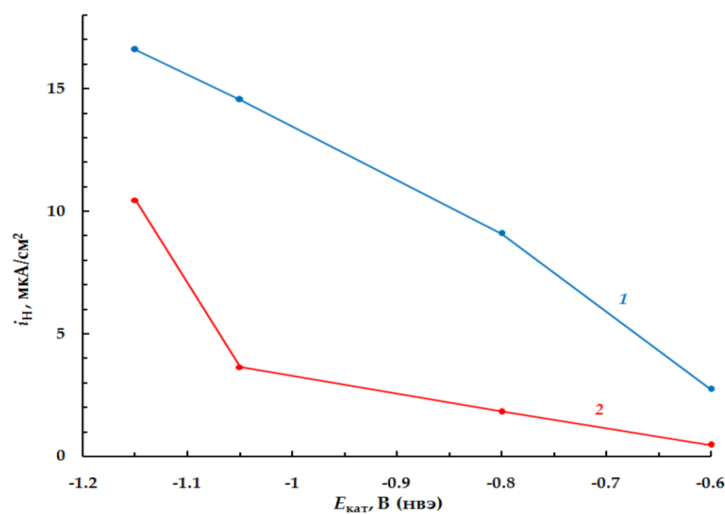


Рисунок 4. Изменение скорости внедрения водорода в сталь от потенциала катодного полупериода ЦИП ($E_a = 0.3$ В, $\tau_a = \tau_c = 10$ мс) в растворах NaCl (1) и NaCl+ББ (2). Количество циклов 10^6 .

Надо отметить, что в растворе NaCl+ББ величина $K_{имп}$ при $E_{кат} = -0,6$ В незначительно превышает $K_{стац}$ (Рисунок 4, кривая 2). По-видимому, это связано с тем, что в нейтральном боратном растворе при E так называемого активного растворения железа на его поверхности существуют первичная пассивная пленка [28, 36–38]. Методом электрохимического нановзвешивания на кварцевом кристалле

EQCN показано, что при $E = -0,3$ В средняя толщина этой пленки достигает нескольких монослоев оксидных/гидроксидных соединений [28]. Атомарный водород восстанавливает эти соединения, ускоряя растворение железа или углеродистой стали в нейтральных электролитах [25]. Таким образом, в растворе NaCl+ББ при действии ЦИП должна наблюдаться суперпозиция двух эффектов: ускорение растворения металла за счет восстановления оксидной пленки и торможение его растворения из-за адсорбции атомов водорода на поверхности чистого металла. В результате, $K_{\text{имп}}$ больше $K_{\text{стац}}$ при менее отрицательных $E_{\text{кат}}$, но $K_{\text{имп}}$ становится меньше $K_{\text{стац}}$ при уменьшении $E_{\text{кат}}$.

Одновременно с определением массопотерь стали, было изучено влияние ЦИП на интенсивность ее локальной коррозии, а именно, на плотность питтингов (ρ) и их суммарную площадь (S). На Рисунке 5а показано изменение плотности питтингов при уменьшении $E_{\text{кат}}$ (значения ρ в условиях растворения стали при постоянном потенциале показаны на рисунке при $E_{\text{кат}} = E_a = -0,3$ В). В растворе NaCl величина ρ возрастает от 12 шт/мм² при постоянном потенциале $-0,3$ В до 195 шт/мм² при ЦИП с $E_{\text{кат}} = -1,05$ В (кривая 1). В растворе NaCl+ББ величина ρ возрастает в несколько большей степени: от 9 до 240 шт/мм² при $E_a = -0,3$ В и $E_{\text{кат}} = -1,05$ В, соответственно (кривая 2). Увеличение плотности питтингов в буферном растворе показывает, что увеличение приэлектродного pH при ЦИП не является главной причиной образования питтингов на стали.

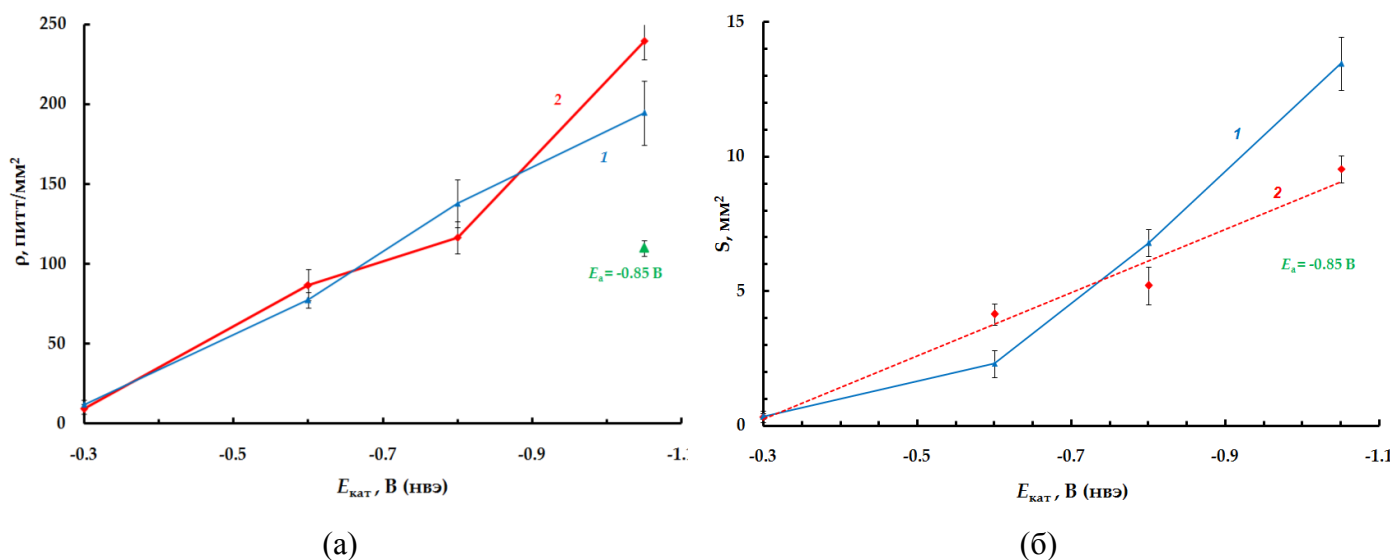


Рисунок 5. Изменение плотности ρ (а) и общей площади S (б) питтингов в зависимости от $E_{\text{кат}}$ ЦИП ($E_a = 0.3$ В, $\tau_a = \tau_c = 10$ мс) в растворах NaCl (1) и NaCl+ББ (2). Количество циклов 10^6 .

Общая площадь питтингов также увеличивается при уменьшении $E_{\text{кат}}$ в обоих растворах (Рисунок 5б), при этом рост S связан не только с увеличением ρ , но и с

увеличением размеров питтингов. На Рисунке 6 показано изменение количества питтингов с диаметром до 5 мкм, от 5 до 10 мкм и более 10 мкм в зависимости от значения $E_{\text{кат}}$. Как видно, в растворе NaCl при более отрицательных значениях $E_{\text{кат}}$ (–0,8 и –1,05 В) на поверхности стали появляются питтинги диаметром более 10 мкм (Рисунок 6а). При тех же значениях $E_{\text{кат}}$ на стали в растворе NaCl+ББ образуются питтинги меньшего диаметра (Рисунок 6б).

Полученные данные (Рисунки 3–6) согласуются с представлениями о различном влиянии атомарного водорода на скорости анодного растворения железа и локальной коррозии стали. Атомы H, адсорбированные на поверхности металла, тормозят его равномерное растворение при постоянном потенциале [26–28]. Абсорбированные металлом атомы H способствуют зарождению питтингов [24, 25]. Поскольку существует обмен атомами водорода между поверхностью и фазой металла [34, 35], то эти два эффекта могут наблюдаться одновременно при увеличении концентрации водорода в металле.

Вместе с тем, скорость внедрения водорода в сталь не является единственным фактором, который влияет на интенсивность локальной коррозии при ЦИП. Рост питтинга ускоряется анионами-активаторами анодного растворения железа, в частности, ионами Cl^- [24]. Борат-ион тормозит растворение железа [24] и, следовательно, может препятствовать образованию более крупных питтингов (Рисунок 6б).

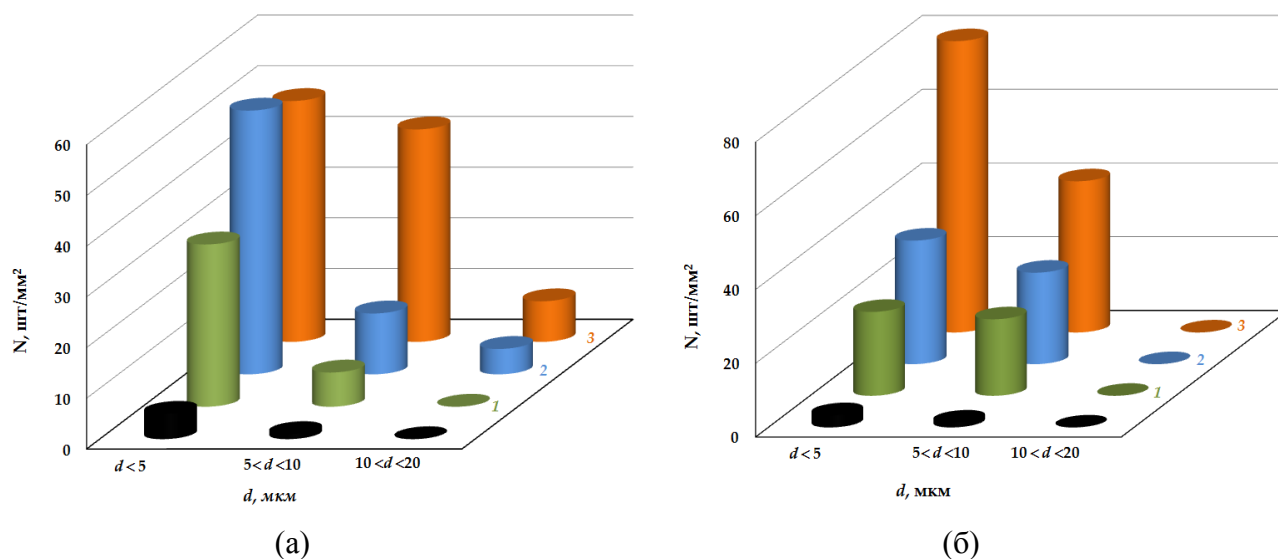


Рисунок 6. Количество питтингов N с диаметром d менее 5 мкм, от 5 до 10 мкм и больше 10 мкм при различных $E_{\text{кат}}$ ЦИП ($E_a = 0.3 \text{ В}$, $\tau_a = \tau_{\text{кат}} = 10 \text{ мс}$) в растворах NaCl (а) и NaCl+ББ (б). Количество питтингов при постоянном анодном потенциале –0,3 В показано черными цилиндрами. Количество циклов 10^6 .

Несмотря на некоторые различия в коррозионном поведении стали при ЦИП в буферированном и небуферированном растворах, основные эффекты одинаковые в обоих растворах, а именно, общая коррозия стали под действием ЦИП уменьшается, а интенсивность локальной коррозии возрастает. Следовательно, увеличение pH приэлектродного слоя не является главной причиной коррозии стали под действием ЦИП. В связи с этим, дальнейшие исследования проводили только в растворе NaCl.

Увеличение продолжительности катодного полупериода ($\tau_{\text{кат}}$) ЦИП должно привести к накоплению абсорбированного водорода в стали и, соответственно, к увеличению как степени заполнения водородом поверхности электрода, так и концентрации атомов H в фазе металла. В результате, общая скорость растворения стали должна уменьшаться. Действительно, в растворе NaCl при ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,6$ В) увеличение $\tau_{\text{кат}}$ от 10 мс до 1 с приводит к уменьшению потери массы стали в 1,6 раза: 0,69 и 0,43 мА/см², соответственно. При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,8$ В) увеличение $\tau_{\text{кат}}$ от 10 мс до 33 мс резко уменьшает скорость растворения стали: с 0,41 до 0,08 мА/см². Напомним, что суммарная продолжительность анодного полупериода ЦИП во всех опытах остается постоянной.

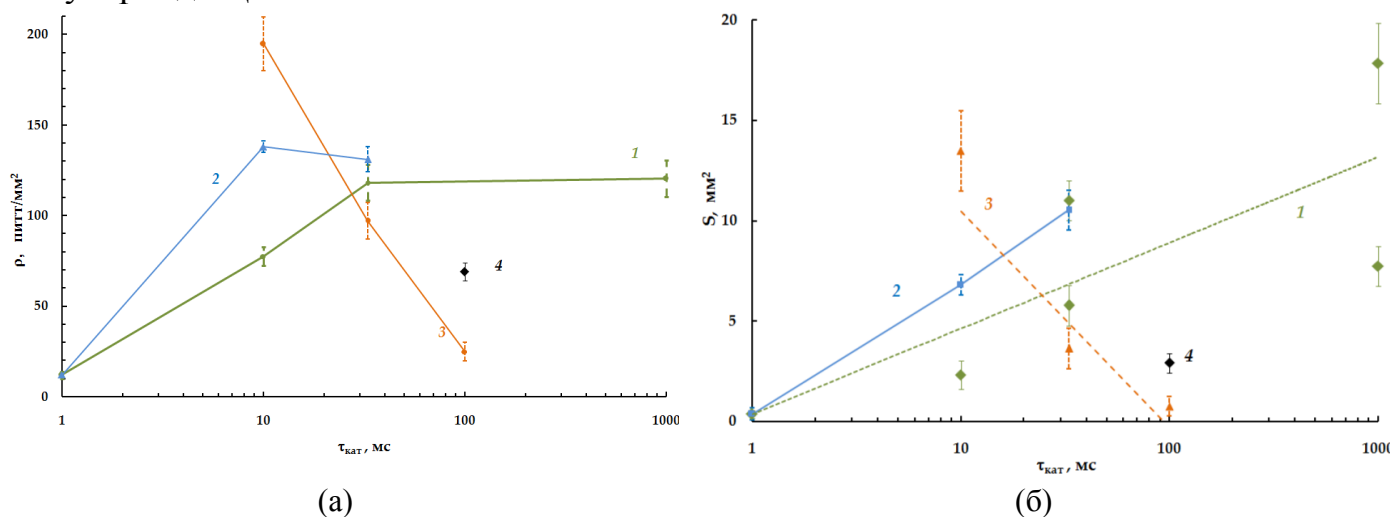


Рисунок 7. Изменение плотности ρ (а) и общей площади S (б) питтингов в зависимости от продолжительности катодного полупериода $\tau_{\text{кат}}$ при $E_{\text{кат}}$, В: $-0,6$ (1), $-0,8$ (2), $-1,05$ (3) и $-1,15$ (точка 4). Точка 4 при $E_{\text{кат}} = -1,15$ В. Количество циклов 10^6 при $E_{\text{а}} = 0,3$ В и $\tau_{\text{а}} = 10$ мс. Раствор NaCl.

Увеличение $\tau_{\text{кат}}$ при $E_{\text{кат}} = -0,6$ и $-0,8$ В способствует более интенсивному протеканию локальной коррозии стали (Рисунок 7, кривые 1 и 2). Плотность питтингов (Рисунок 7а) и их суммарная площадь (Рисунок 7б) показана на рисунках при $\tau_{\text{кат}} = 0$. Видно, что при ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,6$ В) плотность питтингов возрастает при увеличении $\tau_{\text{кат}}$ до 33 мс, а затем остается постоянной (Рисунок 7а, кривая 1). Их общая площадь продолжает расти при увеличении продолжительности катодного полупериода (Рисунок 7б, кривая 1), что связано с образованием более крупных

питтингов (Рисунок 8а). При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,8$ В) наибольшее значение ρ наблюдается при $\tau_{\text{кат}} = 10$ мс (Рисунок 7а, кривая 2), но их суммарная площадь возрастает при $\tau_{\text{кат}} = 33$ мс (Рисунок 7а, кривая 2) за счет появления более крупных питтингов.

При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -1,05$ В) увеличение продолжительности катодного полупериода оказывает качественно другое влияние на интенсивность локальной коррозии, чем при менее отрицательных $E_{\text{кат}}$. При увеличении $\tau_{\text{кат}}$ от 10 мс до 1 с уменьшается как плотность питтингов (Рисунок 7а, кривая 3), так и их суммарная площадь (Рисунок 7б, кривая 3), при этом крупные дефекты не образуются (Рисунок 8б).

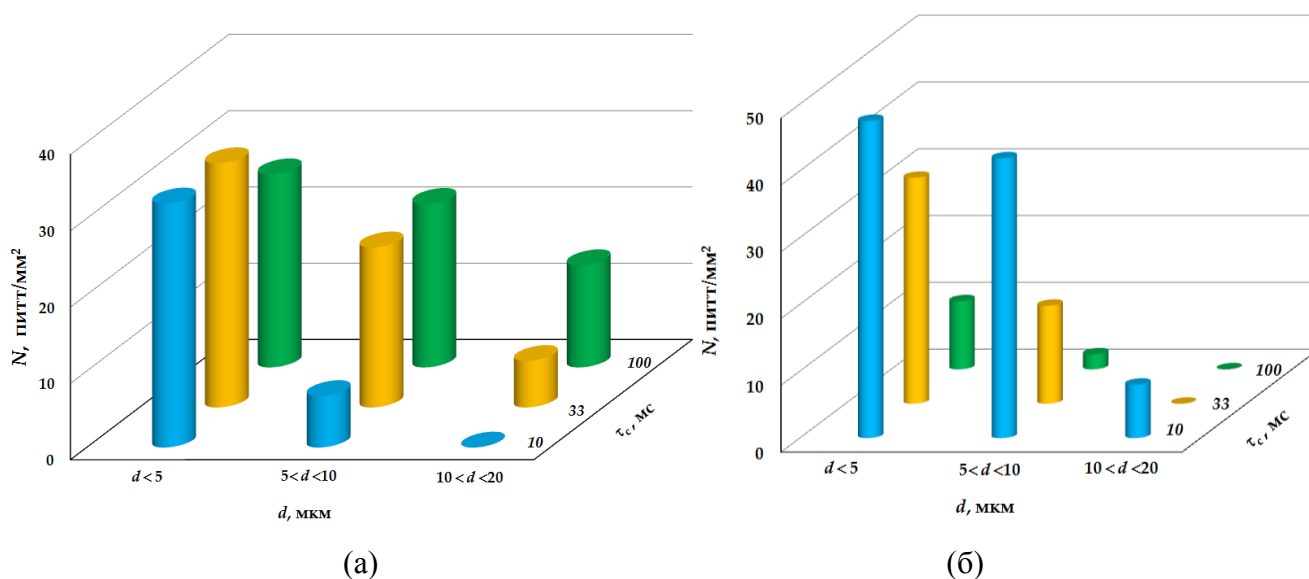


Рисунок 8. Количество питтингов N с диаметром d менее 5 мкм, от 5 до 10 мкм и больше 10 мкм при различных $\tau_{\text{кат}}$ и $E_{\text{кат}} = -0,6$ В (а) и $-1,05$ В (б). Количество циклов 10^6 при $E_{\text{а}} = 0,3$ В и $\tau_{\text{а}} = 10$ мс. Раствор NaCl.

Чтобы понять возможные причины различного влияния продолжительности катодного полупериода ЦИП при различных $E_{\text{кат}}$ на интенсивность локальной коррозии стали, рассмотрим, как при этом изменяется отношение:

$$k = i_{\text{Н}}/i_{\text{Н.стац}}, \quad (4)$$

где $i_{\text{Н}}$ и $i_{\text{Н.стац}}$ – скорости проникновения водорода в сталь при ЦИП и в потенциостатических условиях при потенциале равном $E_{\text{кат}}$, соответственно.

Поскольку при постоянном катодном потенциале на поверхности стали практически отсутствуют коррозионные дефекты, то $i_{\text{Н.стац}}$ отвечает внедрению водорода на всей поверхности электрода. При этом могут существовать места преимущественного внедрения водорода, связанные с межзеренными границами, включениями, дислокациями и другими дефектами кристаллической решетки. Если

при анодном потенциале ЦИП скорость внедрения в металл пренебрежимо мала и анодная поляризация электрода не влияет на условия внедрения водорода в катодный период, то

$$i_H = i_{H, \text{стац}} \tau_{\text{кат}} / (\tau_{\text{кат}} + \tau_a), \quad (5)$$

а из (4) и (5), получаем:

$$k^{\text{теор}} = \tau_{\text{кат}} / (\tau_{\text{кат}} + \tau_a). \quad (6)$$

Зависимость $k^{\text{теор}}$ от $\tau_{\text{кат}}$, рассчитанная по (6), т. е., при допущении об отсутствии влияния анодной поляризации на скорость проникновения водорода, показана на Рисунке 7 пунктиром. Однако неоднократно было показано, что катодное выделение и внедрение водорода в железо или сталь может протекать при анодной поляризации с большими скоростями, чем это следует из экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых, полученных при катодных потенциалах, например, [39, 40]. В этом случае величина i_H будет больше, чем рассчитанная по (5) и, следовательно, экспериментальное значение k больше, чем предсказывает (6). Действительно, при ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,6$ В) коэффициент k при всех $\tau_{\text{кат}}$ не только больше значения $k^{\text{теор}}$, но даже больше 1 (Рисунок 9, кривая 1). Возможной причиной этого эффекта является локальное подкисление электролита внутри питтинга, что должно приводить к ускорению процессов катодного выделения и внедрения водорода как в анодный, так и в катодный периоды ЦИП.

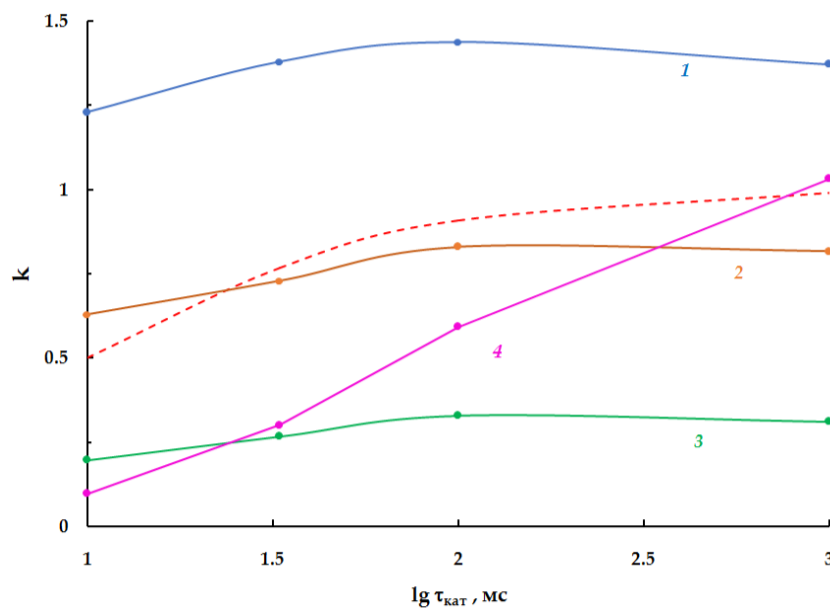


Рисунок 9. Изменение отношения k в зависимости от $\tau_{\text{кат}}$ при E_c , В: $-0,6$ (1), $-0,8$ (2), $-1,05$ (3) и $-1,15$. Количество циклов 10^4 при $E_a = -0,3$ В и $\tau_a = 10$ мс. Раствор NaCl. Пунктир – кривая, рассчитанная по уравнению (6), пояснения в тексте.

При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,8$ В) кривая $k-\tau_{\text{кат}}$ (Рисунок 9, кривая 2) близка к рассчитанной по уравнению (6) (Рисунок 9, пунктир), но при $\tau_{\text{кат}} = 10$ мс экспериментальная величина k превышает $k^{\text{теор}}$, а с ростом продолжительности катодного полупериода, например, при $\tau_{\text{кат}} = 1$ с, наблюдается обратный эффект. При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -1,05$ В) k значительно меньше $k^{\text{теор}}$ при всех $\tau_{\text{кат}}$ (Рисунок 9, кривая 3), то есть, величина $i_{\text{Н}}$ при ЦИП меньше, чем при потенциостатической поляризации электрода.

Очевидно, что в условиях циклической поляризации электрода, образующиеся в анодный период ионы железа переходят из внутреннего объема питтинга в приэлектродный слой электролита с высоким рН вне питтинга и образуют слой оксидно/гидроксидных продуктов растворения стали вокруг коррозионного дефекта. Эффект образования слоя нерастворимых продуктов коррозии на поверхности стали при действии знакопеременной поляризации наблюдался во многих работах, например, [15, 16]. По-видимому, этот слой блокирует центры абсорбции водорода на поверхности металла, в результате чего $k < k^{\text{теор}}$. Оксидно/гидроксидные соединения железа могут восстанавливаться при достаточно отрицательных потенциалах, но этот процесс не может протекать мгновенно. Действительно, при ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -1,15$ В) k растет с увеличением продолжительности полупериода катодной поляризации и при $\tau_{\text{кат}} = 1$ с приближается к расчетному значению $k^{\text{теор}}$ (Рисунок 9, кривая 4).

Можно предположить, что слой продуктов растворения стали блокирует наиболее активные центры абсорбции водорода и предупреждает образование питтингов в этих местах на поверхности металла. Тогда, восстановление оксидно/гидроксидных соединений железа должно способствовать более интенсивной локальной коррозии. Действительно, при одинаковой продолжительности (100 мс) катодного полупериода ЦИП при $E_{\text{кат}} = -1,15$ В плотность и суммарная площадь питтингов увеличивается по сравнению со значениями, наблюдаемыми при $E_{\text{кат}} = -1,05$ В (Рисунок 7, точки 4 и кривые 3).

Таким образом, увеличение продолжительности катодного полупериода ЦИП может как ускорять, так и тормозить локальную коррозию стали в хлоридном растворе. При менее отрицательных катодных потенциалах ($-0,6$ и $-0,8$ В) увеличение $\tau_{\text{кат}}$ способствует протеканию питтинговой коррозии, а при более отрицательном ($-1,05$ В) тормозит этот процесс. Полагаем, что последний эффект связан с образованием слоя нерастворимых соединений железа на поверхности стали, который блокирует центры абсорбции водорода и зарождения питтингов. Причиной образования этого слоя является увеличение рН приэлектродного слоя раствора, а увеличение продолжительности катодного полупериода ЦИП должно приводить к росту толщины слоя или площади поверхности электрода, занятой продуктами коррозии. При потенциале катодного полупериода, равном $-1,15$ В, происходит, по-

видимому, восстановление нерастворимых соединений железа и интенсивность локальной коррозии возрастает.

Выводы

1. При уменьшении потенциала катодного полупериода ($E_{\text{кат}}$) ЦИП скорость общей коррозии углеродистой стали, определенная гравиметрическим методом, снижается как в буферированном, так и в небуферированном 3,5% растворе NaCl. Уменьшение скорости общей коррозии под действием ЦИП коррелирует с увеличением количества абсорбированного водорода, определенного по скорости проникновения водорода через стальную мембрану, что согласуется с эффектом торможения анодного растворения железа при постоянном потенциале при увеличении степени заполнения водородом поверхности электрода [26–28, 32, 33].
2. При снижении $E_{\text{кат}}$ интенсивность локальной коррозии стали, а именно, плотность питтингов и их суммарная площадь, увеличивается как в буферированном, так и в небуферированном хлоридных растворах. Следовательно, увеличение приэлектродного pH раствора не является основной причиной питтинговой коррозии стали под действием ЦИП.
3. Увеличение продолжительности катодного полупериода увеличивает плотность и суммарную площадь питтингов при менее отрицательных значениях $E_{\text{кат}}$ (–0,6 и –0,8 В), что коррелирует с увеличением количества абсорбированного металлом водорода. При $E_{\text{кат}} = -1.05$ В наблюдается обратный эффект, возможным объяснением которого является осаждение на поверхность металла оксидно/гидроксидных соединений железа, нерастворимых в поверхностном слое электролита с высоким pH; в результате, слой продуктов растворения стали блокирует центры зарождения питтингов.
4. На основании совокупности полученных данных можно заключить, что абсорбция водорода металлом определяет коррозионное поведение углеродистой стали под действием ЦИП в хлоридных растворах, а именно, уменьшает скорость общей коррозии и увеличивает интенсивность питтинговой коррозии.

Список литературы

1. AC Corrosion State-of-the-Art: Corrosion Rate, Mechanism and Mitigation Requirements, NACE, 2010, TG-35110. <https://standards.globalspec.com/std/1243051/NACE%2035110>
2. D. Kuang and Y.F. Cheng, Understand the AC induced pitting corrosion on pipelines in both high pH and neutral pH carbonate/bicarbonate solutions, *Corros. Sci.*, 2014, **85**, 304–310. doi: [10.1016/j.corsci.2014.04.030](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.030)
3. А.И. Маршаков, Т.А. Ненашева и В.Э. Касаткин, Влияние переменного тока на скорость растворения углеродистой стали в хлоридном электролите. II. Катодные потенциалы, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **10**, 1–17.

-
4. J. Xu, Y.L. Bai, T.Q. Wu, M. Yan, Ch. Yu and Ch. Sun, Effect of elastic stress and alternating current on corrosion of X80 pipeline steel in simulated soil solution, *Eng. Failure Anal.*, 2019, **100**, 192–205. doi: [10.1016/j.engfailanal.2019.02.059](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.02.059)
 5. H.V. Shubina, A. Nazarov, F. Vucko, N. Larche and D. Thierry, Effect of Cathodic Polarisation Switch-Off on the Passivity and Stability to Crevice Corrosion of AISI 304L Stainless Steel, *Materials*, 2021, **14**, 2921. doi: [10.3390/ma14112921](https://doi.org/10.3390/ma14112921)
 6. H. Wan, D. Song, Z. Liu, C. Du, Z. Zeng, X. Yang and X. Li, Effect of alternating current on stress corrosion cracking behavior and mechanism of X80 pipeline steel in near-neutral solution, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2017, **38**, 458–465. doi: [10.1016/j.jngse.2017.01.008](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.01.008)
 7. W. Wu, Y. Pan, Z. Liu and C. Du, Electrochemical and Stress Corrosion Mechanism of Submarine Pipeline in Simulated Seawater in Presence of Different Alternating Current Densities, *Materials*, 2018, **11**, 1074. doi: [10.3390/ma11071074](https://doi.org/10.3390/ma11071074)
 8. H. Wan, D. Song, Y. Cai and C. Du, The AC corrosion and SCC mechanism of X80 pipeline steel in near-neutral pH solution, *Eng. Failure Anal.*, 2020, **118**, 104904. doi: [10.1016/j.engfailanal.2020.104904](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104904)
 9. T.A. Nenasheva, A.I. Marshakov and V.E. Ignatenko, The Influence of Alternating Current on Stress Corrosion Cracking of Grade X70 Pipe Steel, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, 1223–1231. doi: [10.1134/S2070205120070126](https://doi.org/10.1134/S2070205120070126)
 10. Z. Li, B. Sun, Q. Liu, Y. Yu and Z. Liu, Fundamentally understanding the effect of Non-stable cathodic potential on stress corrosion cracking of pipeline steel in Near-neutral pH solution, *Constr. Build. Mater.*, 2021, **288**, 123117. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.123117](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123117)
 11. Corrosion of Metals and Alloys. Determination of AC Corrosion. Protection Criteria. ISO 18086. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2019. <https://www.iso.org/standard/78148.html>
 12. A.W. Peabody, Peabody's Control of Pipeline Corrosion 2nd ed. NACE International the Corrosion Society: Houston, TX, USA, 2001, 226–231. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20013090552>
 13. W. Baeckmann and W. Schwenk, Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes. In Theorie und Praxis der Elektrochemischen Schutzverfahren, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1980, 15–61. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Handbuch+des+kathodischen+Korrosionsschutzes&author=Baekmann,+W.&author=Schwenk,+W.&publication_year=1980&pages=15-61
 14. Y. Huo, M.Y. Tan and M. Forsyth, Visualizing dynamic passivation and localized corrosion processes occurring on buried steel surfaces under the effect of anodic transients, *Electrochem. Commun.*, 2016, **66**, 21–24. doi: [10.1016/j.elecom.2016.02.015](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.015)

-
15. Y. Huo and M.Y. Tan, Measuring and understanding the critical duration and amplitude of anodic transients, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2017, **52**, 65–72. doi: [10.1080/1478422X.2017.1386017](https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1386017)
 16. Y. Huo and M.Y. Tan, Localized corrosion of cathodically protected pipeline steel under the effects of cyclic potential transients. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2018, **53**, 348–354. doi: [10.1080/1478422X.2018.1471250](https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1471250)
 17. R.K. Gupta, M.Y. Tan, J.S. Esquivel and M. Forsyth, Occurrence of anodic current and corrosion of steel in aqueous media under fluctuating cathodic protection potentials, *Corrosion*, 2016, **72**, 1243–1251. doi: [10.5006/1637](https://doi.org/10.5006/1637)
 18. Z.Y. Liu, X.G. Li, C.W. Du and Y.F. Cheng, Local additional potential model for effect of strain rate on SCC of pipeline steel in an acidic soil solution, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2863–2871. doi: [10.1016/j.corsci.2009.08.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.019)
 19. Z.Y. Liu, X.G. Li and Y.F. Cheng, Electrochemical state conversion model for occurrence of pitting corrosion on a cathodically polarized carbon steel in a near-neutral pH solution, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 4167–4175, doi: [10.1016/j.electacta.2011.01.100](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.100)
 20. Z.Y. Liu, X.G. Li and Y.F. Cheng, Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization, *Electrochim. Acta*, 2012, **60**, 259–263. doi: [10.1016/j.electacta.2011.11.051](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.051)
 21. L. Zhiyong, C. Zhongyu, L. Xiaogang, Du Cuiwei and X. Yunying, Mechanistic aspect of stress corrosion cracking of X80 pipeline steel under non-stable cathodic polarization, *Electrochem. Commun.*, 2014, **48**, 127–129. doi: [10.1016/j.elecom.2014.08.016](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.08.016)
 22. M. Dai, J. Liu, F. Huang and Y. Zhang, Effect of cathodic protection potential fluctuations on pitting corrosion of X100 pipeline steel in acidic soil environment, *Corros. Sci.*, 2018, **143**, 428–437. doi: [10.1016/j.corsci.2018.08.040](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.040)
 23. M. Dai, J. Liu, F. Huang, Q. Hu, Y. Frank Cheng and C. Cao, Derivation of the mechanistic relationship of pit initiation on pipelines resulting from cathodic protection potential fluctuation, *Corros. Sci.*, 2020, **163**, 108226. doi: [10.1016/j.corsci.2019.108226](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108226)
 24. A. Rybkina, N. Gladkikh, A. Marshakov, M. Petrunin and A. Nazarov, Effect of Sign Alternating Cyclic Polarisation and Hydrogen Uptake on the Localised Corrosion of X70 Pipeline Steel in Near Neutral Solutions, *Metals*, 2020, **10**, 245. doi: [10.3390/met10020245](https://doi.org/10.3390/met10020245)
 25. A.I. Marshakov and T.A. Nenasheva, The formation of corrosion defects upon cathodic polarization of X70 grade pipe steel, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, **51**, 1122–1132. doi: [10.1134/S2070205115070126](https://doi.org/10.1134/S2070205115070126)
 26. A.I. Marshakov and A.A. Rybkina, Dissolution of iron and ionization of hydrogen in borate buffer under cyclic pulse polarization, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, 9468–9481. doi: [10.20964/2019.10.04](https://doi.org/10.20964/2019.10.04)

-
27. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина, М.А. Малеева и А.А. Рыбкин, Влияние атомарного водорода на кинетику пассивации железа в нейтральных растворах, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, **50**, no. 3, 297–304.
28. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина, Л.Б. Максаева, М.А. Петрунин и А.П. Назаров, Изучение начальных стадий пассивации железа в нейтральных растворах методом кварцевого резонатора, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2016, **52**, no. 2, 543–553.
29. Т.А. Ненасхева и А.И. Маршаков, Кинетика растворения наводороженной углеродистой стали в электролитах с pH близким к нейтральному, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, **51**, no. 6, 664.
30. M.A.V. Devanathan and Z. Stahurski, The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 1962, **270**, 90–102. doi: [10.1098/rspa.1962.0205](https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205)
31. Y.G. Avdeev, T.A. Nenasheva, A.Y. Luchkin and A.I. Marshakov, Effect of Quaternary Ammonium Salts and 1,2,4-Triazole Derivatives on Hydrogen Absorption by Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Materials*, 2022, **15**, 6989. doi: [10.3390/ma15196989](https://doi.org/10.3390/ma15196989)
32. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина и Я.Б. Скуратник, Влияние абсорбированного водорода на растворение железа, *Электрохимия*, 2000, **36**, no. 10, 1245–1252.
33. A.A. Rybkina, M.A. Maleeva and A.I. Marshakov, The effect of hydrogen sorbed by iron on anodic dissolution of metal in sulfate electrolytes, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013, **49**, 805–810. doi: [10.1134/S2070205113070149](https://doi.org/10.1134/S2070205113070149)
34. M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **3**, 619–623. doi: [10.1149/1.2426195](https://doi.org/10.1149/1.2426195)
35. J.O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis, The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into α -Iron, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, 1025–1031.
36. S.P. Harrington, F. Wang and T.M. Devine, The structure and electronic properties of passive and prepassive films of iron in borate buffer, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 4092–4102. doi: [10.1016/j.electacta.2009.11.012](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.012)
37. H. Wrobleva, V. Brusica and J.O'M. Bockris, Ellipsometric investigations of anodic film growth on iron in neutral solution. Prepassivefilm, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 2823–2829. doi: [10.1021/j100687a019](https://doi.org/10.1021/j100687a019)
38. W.J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler and W. Wiesbeck, The Role of Low-Dimensional Systems in Electrochemical Phase Formation and Dissolution Processes, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, K47. doi: [10.1149/1.1519853](https://doi.org/10.1149/1.1519853)
39. А.И. Маршаков, Л.Б. Максаева и Ю.Н. Михайловский, Исследование разряда ионов H_3O^+ и проникновения водорода в железо при анодной поляризации, *Защита металлов*, 1993, **29**, 857–868.

-
40. Y.F. Cheng, Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 2661–2667. doi: [10.1016/j.electacta.2006.09.024](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.024)

The effect of cyclic potential pulse on corrosion and hydrogenation of carbon steel in chloride solutions with a pH close to neutral

A.A. Rybkina, K.V. Mizitov and A.I. Marshakov

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

*E-mail: aa_rybkina@mail.ru

Abstract

At more negative E_c values, an increase in the duration of cathodic polarization reduces the intensity of steel local corrosion in the unbuffered chloride solution. This effect is explained by blocking of the pit nucleation centers on the metal surface by a layer of steel dissolution products formed in the near-electrode electrolyte layer with a high pH. Significant fluctuations in the cathodic protection potential under the influence of stray currents lead to the formation of local types of corrosion of steel structures operating in soils and seawater. The potential fluctuations induced by both alternating and direct current sources can be modeled by cycling a square potential stage. In this paper, the effect of cyclic potential pulse (CIP) on the general and local corrosion of low-carbon steel in 3.5% NaCl solution with borate buffer (pH 6.7) and without it is studied. A decrease in the cathodic half-period potential (E_c) of the CIP inhibits general corrosion and accelerates local corrosion of steel in both solutions, which is associated with an increase in the amount of hydrogen in the metal. An increase in the duration of the cathodic half-period of the CIP increases the density and total area of the pitting at less negative values of the E_c . At more negative E_c values, an increase in the duration of cathodic polarization reduces the intensity of local.

Keywords: low-carbon steel, cyclic potential pulse, pitting corrosion, hydrogen absorption.

УДК 620.197.3

Ингибиторная защита низкоуглеродистой стали в сернокислых средах, содержащих соли железа (III)¹

А.В. Панова, Т.Э. Андреева и Я.Г. Авдеев*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Изучено влияние солей Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали в растворах серной и фосфорной кислот (20 и 60°C) ингибиторами коррозии (ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, катапин А, катапин БПВ, ПКУ-Э, Солинг м. 3, Солинг м. Л и NORUST CM 150 С). Все исследованные индивидуальные ингибиторы коррозии не могут обеспечить эффективной защиты стали в 2 М H₂SO₄ и 2 М H₃PO₄ в случае накопления в них существенных количеств солей Fe(III). В 2 М H₃PO₄, содержащей фосфат Fe(III), эффективную защиту стали можно получить, используя в качестве ингибитора коррозии композицию 2 г·л⁻¹ ВНПП-2+0,5 мМ KNCS+200 мМ уротропина. Эта же композиция защищает сталь в 1 М H₂SO₄+1 М H₃PO₄ (20 и 60°C) при накоплении в ней до 0,10 М катионов Fe(III). Растворы смеси H₂SO₄+H₃PO₄, ингибированные композицией 2 г·л⁻¹ ВНПП-2+0,5 мМ KNCS+200 мМ уротропина, могут стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальной H₂SO₄ в случае потенциального накопления в них сульфата Fe(III).

Ключевые слова: кислотная коррозия, ингибиторы коррозии, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, фосфорная кислота, сульфат железа (III), фосфат железа (III).

Поступила в редакцию 03.07.2024 г. После доработки 03.07.2024 г.; Принята к публикации 03.07.2024 г.

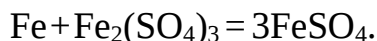
doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-131-142](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-131-142)

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

1. Введение

Серная кислота и ее растворы являются распространенными технологическими жидкостями, применяемыми на современных предприятиях [1–6]. Таких среды часто являются агрессивными в отношении контактирующих с ними металлов, вызывая их серьезные коррозионные разрушения. Технологические процессы очистки стальных изделий от окалины, ржавчины и других минеральных отложений с использованием растворов H_2SO_4 проводятся с применением ингибиторов коррозии (ИК), минимизирующих потери металла за счет его реакции с кислотой. Существующий ассортимент ИК сталей в кислых средах, включая растворы H_2SO_4 , рассмотрен в работах [7–15].

В ходе кислотной очистки поверхностей стальных изделий от минеральных загрязнений, содержащих соединения Fe(III) , происходит накопление в травильном растворе солей Fe(III) . Присутствие сульфата Fe(III) в растворе H_2SO_4 существенно меняет ее свойства. Появляется дополнительный окислитель – катион Fe(III) , повышающий агрессивность коррозионной среды в отношении металла за счет протекания реакции соли Fe(III) с железом:



Кроме этого, отмечается, что часто присутствие солей Fe(III) в растворах кислот делает неэффективной в них ингибиторную защиту сталей. Такой эффект в первую очередь обусловлен слабым торможением ингибиторами катодного восстановления катионов Fe(III) , протекающего на стали в растворе H_2SO_4 с диффузионным контролем [16].

С практической точки зрения важно понимать, как накопление в ходе различных технологических операций сульфата Fe(III) в растворах H_2SO_4 повлияет на защиту в них сталей промышленно выпускаемыми ИК. В случае низкой эффективности таких замедлителей коррозии в обсуждаемых средах следует рассмотреть возможность поиска путей повышения их защитного действия.

Перспективным направлением повышения эффективности промышленных ИК в растворах H_2SO_4 , содержащих соли Fe(III) , является переход от индивидуальной кислоты к ее смеси с H_3PO_4 . Кроме этого, для защиты стали в растворе смесей кислот, следует применять не индивидуальный ИК, а его композицию с уротропином и KNCS . В таких кислотных средах катионы Fe(III) связаны в комплексные соединения с фосфат анионами и молекулами уротропина, что понижает их окислительные свойства и подвижность [17, 18]. В конечном счете, такой эффект позволяет некоторым ИК сохранять эффективную защиту сталей даже в случае накопления в коррозионной среде солей Fe(III) . Например, в растворе травления, содержащем $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ($t \leq 80^\circ\text{C}$) с добавкой $5 \text{ mM ИФХАН-92} + 0,5 \text{ mM KCNS} + 200 \text{ mM}$ уротропина, скорость коррозии стали не превышает $3 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, при $C_{\text{Fe(III)}} \leq 0,1 \text{ M}$ [19]. Присутствие в травильном растворе H_3PO_4 также должно способствовать быстрому

удалению с металлов минеральных загрязнений, поскольку в ее присутствии высокая скорость растворения оксидов Fe [20]. Следует отметить [19], что создание ингибированных травильных растворов, устойчивых к накоплению солей Fe(III) возможно с применением индивидуальной H_3PO_4 . Такой путь не оправдан экономически, поскольку H_2SO_4 дешевле H_3PO_4 . Применение смесей кислот будет удешевлять травильный раствор.

Представляется целесообразным изучить влияние солей Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали в 2 М H_2SO_4 некоторыми производимыми в настоящее время (Солинг м. З, Солинг м. Л, ВПП-2, ИНВОЛ 2 м. А, NORUST CM 150 С, ПКУ-Э) и выпускавшимися в СССР (катапин А и катапин БПВ) ингибиторами коррозии. В случае неудовлетворительного результата, следует исследовать возможность эффективного применения рассматриваемых ИК для защиты стали в растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 . При положительном результате в растворе H_3PO_4 , соответствующие ИК будут изучены в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

2. Методика эксперимента

Скорость коррозии стали 08ПС (состав, в % по массе: С – 0,08; Мп – 0,5; Si – 0,11; Р – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,1; Ni – 0,25; Cu – 0,25; As – 0,08) в 2 М H_2SO_4 , 2 М H_3PO_4 , а также смеси 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М H_3PO_4 при $t = 20$ и 60°C определяли по потере массы образцов (≥ 3 -х на точку) размером 50 мм $\times$ 20 мм $\times$ 0,5 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном. Все исследуемые органические ИК в изучаемые среды вводили в виде этанольного раствора, при этом концентрация этанола в них составляла 0,24 моль/л.

Эффективность ИК оценивали по величинам коэффициента торможения $\gamma = k_0/k_{\text{ин}}$, где k_0 и $k_{\text{ин}}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах γ за фоновый принимался раствор кислоты, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

Для приготовления растворов использовали кислоты марки «х.ч.» (H_2SO_4 и H_3PO_4) и дистиллированную воду. Растворы кислот, содержащие соли Fe(III), получали реакцией $\text{Fe}(\text{OH})_3$, осажденного NaOH (х.ч.) из раствора FeCl_3 , с избытком соответствующей кислоты. Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Серная кислота

В фоновой 2 М H_2SO_4 (20°C) коррозия стали 08ПС происходит со скоростью $k_0 = 9,8 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Рисунок 1). Присутствие в ней 0,05 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ускоряет коррозию в 1,8 раза, обеспечивая увеличение k_0 стали, составляющее $8,2 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Рисунок 1).

Прирост коррозионных потерь за счет присутствия соли Fe(III) в общем коррозионном процессе составляет 46%.

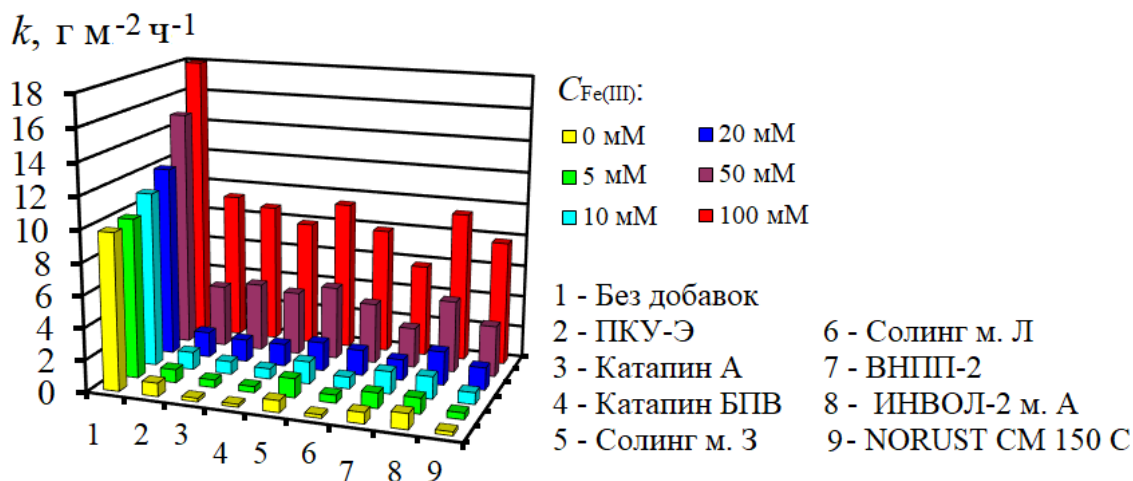


Рисунок 1. Скорости коррозии стали 08Пс в 2 М H_2SO_4 (20°C), содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, в присутствии $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ингибитора.

В холодной 2 М H_2SO_4 , не содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, все исследуемые ИК успешно замедляют коррозию стали, снижая ее в 10–54 раза. Присутствие в растворе соли Fe(III) существенно уменьшает защитное действие всех ИК. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,05 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 2 М H_2SO_4 с добавкой ИК ПКУ-Э составляет 91%, катапина А – 98%, катапина БПВ – 98%, Солинга м. 3 – 92%, Солинга м. Л – 97%, ВНПП-2 – 88%, ИНВОЛ-2 м. А – 90%, NORUST CM 150 С – 97%. При этом самый низкоэффективный ИК – ИНВОЛ-2 м. А – замедляет коррозию стали лишь в 1,9 раза, а самый эффективный – ВНПП-2 – в 3,1 раза.

Повышение температуры 2 М H_2SO_4 до 60°C увеличивает k стали в ней до $172 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Рисунок 2). Здесь добавка 0,05 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обеспечивает прирост коррозионных потерь в $32 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, что составляет 16% от общих потерь металла. Исследуемые ИК по-разному тормозят коррозию стали в 2 М H_2SO_4 (60°C). С добавкой ПКУ-Э, Солинг м. 3, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 С величина $k > 5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, а в случае катапина А, катапина БПВ, Солинга м. Л замедление коррозии стали выше, а $k < 5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Присутствие в растворе соли Fe(III) ослабляет эффект всех ИК. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,05 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 2 М H_2SO_4 (60°C) с добавкой ингибитора ПКУ-Э составляет 69%, катапина А – 97%, катапина БПВ – 94%, Солинг м. 3 – 59%, Солинг м. Л – 87%, ВНПП-2 – 13%, ИНВОЛ-2 м. А – 62%, NORUST CM 150 С – 61%, что ниже, чем при 20°C. В целом коррозионные потери стали в 2 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ М} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с добавкой ИК велики. Для самого низкоэффективного ИНВОЛ-2 м. А они составляют $34 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Наиболее существенно тормозит коррозию Солинг м. 3, но и в его присутствии $k = 13 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. При этом, для ПКУ-Э, катапина БПВ, Солинга м. 3, Солинга м. Л и

NORUST CM 150 С значение $\gamma > 10$, что лишь формально указывает на хорошее торможение коррозии стали в кислоте в их присутствии.

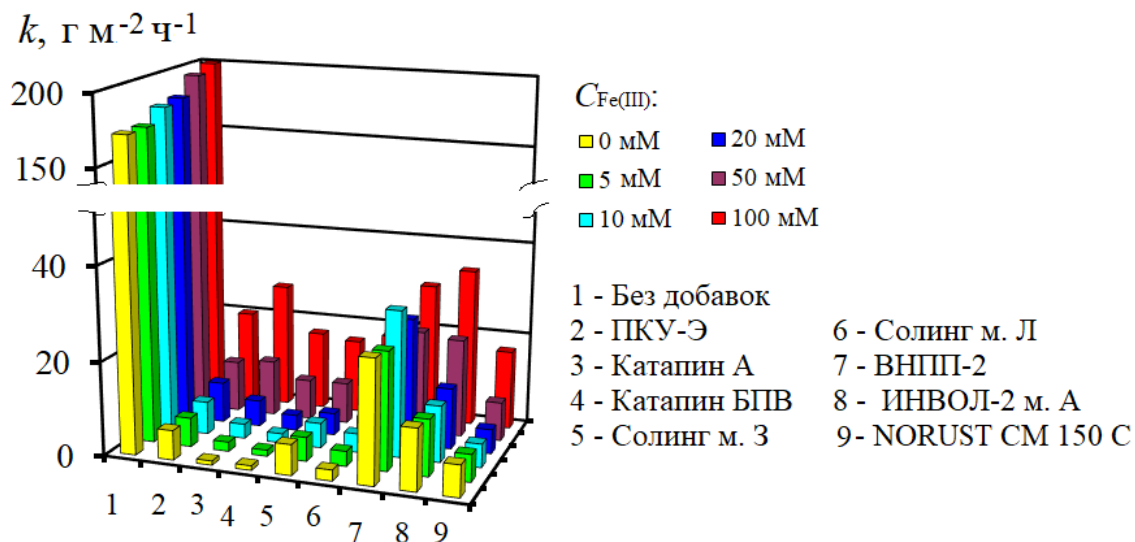


Рисунок 2. Скорости коррозии стали 08Пс в 2 М H_2SO_4 (60°C), содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, в присутствии $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ингибитора.

В растворах H_2SO_4 , содержащих исследуемые ингибиторы, добавка $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ускоряет коррозию. Несмотря на то, что некоторые из них имеют высокие величины $\gamma > 10$, наблюдающиеся потери металла остаются высокими. Поскольку исследуемые ИК не обеспечивают удовлетворительной защиты стали 08Пс в растворах H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, была рассмотрена возможность их применения в растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 .

3.2. Фосфорная кислота

В сравнении с раствором H_2SO_4 , значение k стали в 2 М H_3PO_4 (20°C) несколько ниже – $7,8 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Рисунок 3). В присутствии 0,10 М FePO_4 значение $k_0 = 9,7 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, а прирост коррозионных потерь за счет присутствия соли Fe(III) составляет только 20%. В фоновой 2 М H_3PO_4 слабую защиту стали ($\gamma < 10$) обеспечивают ПКУ-Э, Солинг м. 3, NORUST CM 150 С, более эффективны в защите металла катапин А, катапин БПВ, Солинг м. Л, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А. Наличие в растворах соли Fe(III) уменьшает защитное действие всех ИК. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М FePO_4 в 2 М H_3PO_4 с добавкой ингибитора ПКУ-Э составляет 77%, катапина А – 96%, катапина БПВ – 94%, Солинга м. 3 – 87%, Солинга м. Л – 91%, ВНПП-2 – 52%, ИНВОЛ-2 м. А – 81%, NORUST CM 150 С – 89%.

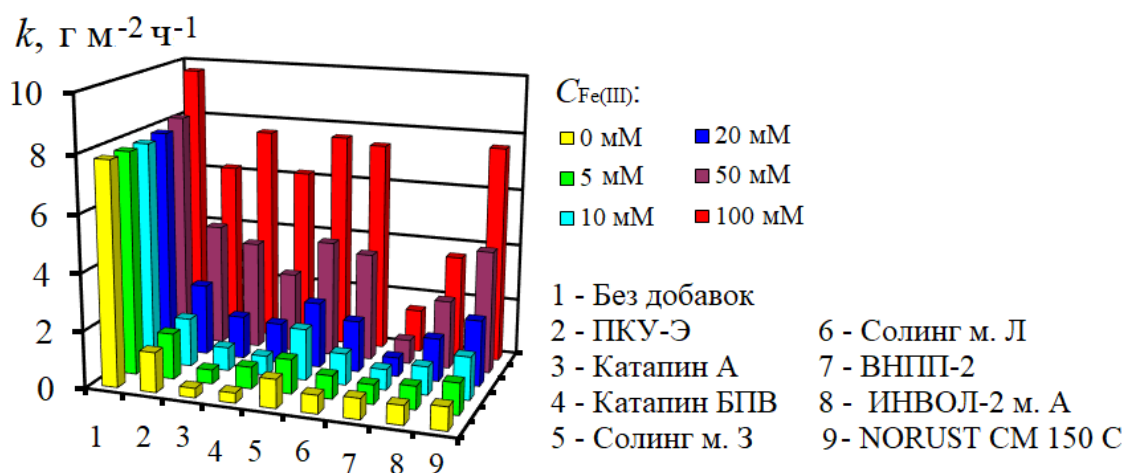


Рисунок 3. Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М Н₃РО₄ (20°С), содержащей FePO₄, в присутствии 2 г·л⁻¹ ингибитора.

В фоновой 2 М Н₃РО₄ (60°С), как и следовало ожидать, k_0 стали выше и составляет 105 г·м⁻²·ч⁻¹ (Рисунок 4). Присутствие в этой среде FePO₄ замедляет коррозию стали. При $C_{FePO_4} = 0,10$ М значение $k_0 = 71$ г·м⁻²·ч⁻¹. В фоновой 2 М Н₃РО₄ слабо защищают сталь ($\gamma < 10$) ПКУ-Э, Солинг м. 3, Солинг м. Л, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 С, а катапин А, катапин БПВ, напротив, более эффективны. Два последних ИК теряют защитное действие, если в кислоте присутствует FePO₄. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М FePO₄ в 2 М Н₃РО₄ с добавкой ингибитора катапина А – 95%, катапина БПВ – 77%. При этом значение k стали в присутствии катапина А и катапина БПВ составляет 22 г·м⁻²·ч⁻¹, что является самым низким значением.

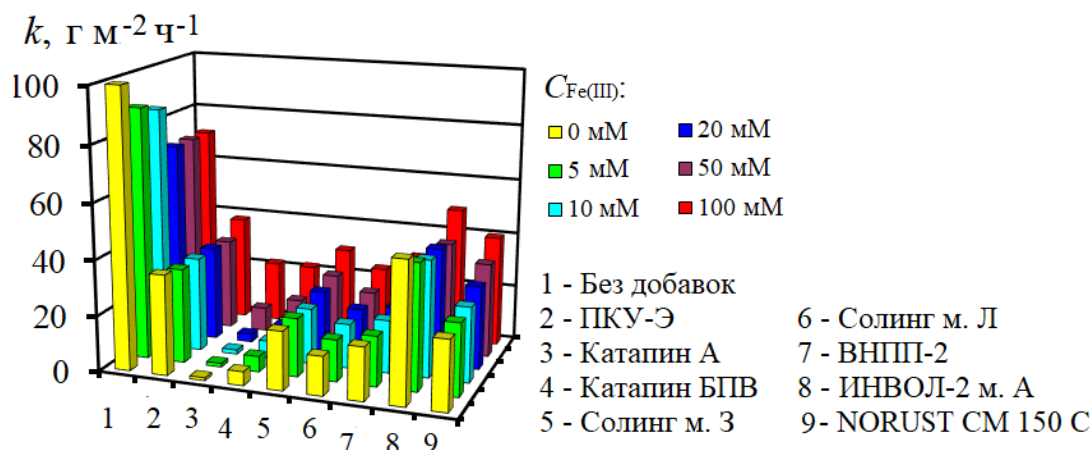


Рисунок 4. Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М Н₃РО₄ (60°С), содержащей FePO₄, в присутствии 2 г·л⁻¹ ингибитора.

Поскольку индивидуальные ИК не обеспечивают удовлетворительной защиты стали 08 ПС в 2 М Н₃РО₄, содержащей FePO₄, нами исследованы их трехкомпонентные композиции, дополнительно содержащие 0,5 мМ KNCS+200 мМ

уротропина. Как нами отмечалось выше, аналогичные смеси на основе ингибитора ИФХАН-92 способны существенно замедлять коррозию низкоуглеродистой стали в среде, содержащей H_3PO_4 , даже при наличии солей Fe(III) .

В холодной 2 М H_3PO_4 , не содержащей FePO_4 , все трехкомпонентные композиции ИК успешно замедляют коррозию стали, снижая ее в 10–65 раз (Рисунок 5). Присутствие в растворе соли Fe(III) уменьшает защитное действие всех композиционных ИК. При этом, за исключением смесей ПКУ-Э+KNCS+уротропин и Солинг м. 3+KNCS+уротропин, в присутствии композиционных ИК наблюдаются достаточно низкие k стали. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М FePO_4 в 2 М H_3PO_4 с добавкой композиции KNCS+уротропин и ингибитором ПКУ-Э составляет 95%, катапина А – 71%, катапина БПВ – 33%, Солинга м. 3 – 91%, Солинга м. Л – 81%, ВНПП-2 – 71%, ИНВОЛ-2 м. А – 89%, NORUST CM 150 С – 77%.

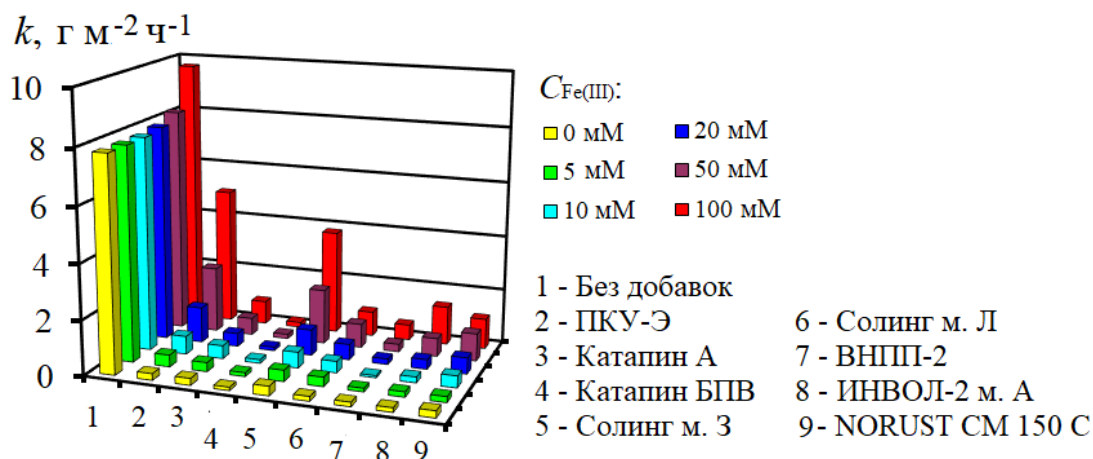


Рисунок 5. Скорости коррозии стали 08Пс в 2 М H_3PO_4 (20°C), содержащей FePO_4 , в присутствии 2 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ингибитора+0,5 мМ KNCS+200 мМ уротропина.

В фоновой 2 М H_3PO_4 (60°C) все трехкомпонентные композиции ИК успешно замедляют коррозию стали, снижая ее в 160–810 раз (Рисунок 6). Присутствие в растворе соли Fe(III) существенно уменьшает защитное действие композиционных ИК, за исключением композиции ВНПП-2+KNCS+уротропин. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М FePO_4 в 2 М H_3PO_4 с добавкой композиции KNCS+уротропин с ингибитором ПКУ-Э составляет 95%, катапина А – 96%, катапина БПВ – 98%, Солинга м. 3 – 98%, Солинга м. Л – 98%, ВНПП-2 – 48%, ИНВОЛ-2 м. А – 95%, NORUST CM 150 С – 98%.

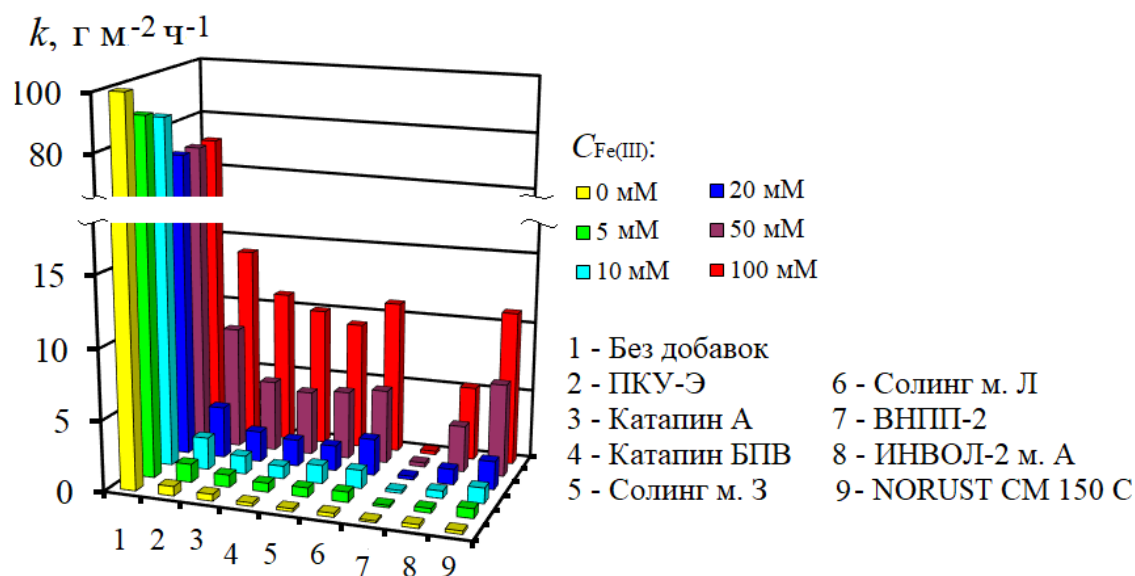


Рисунок 6. Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М H_3PO_4 (60°C), содержащей FePO_4 , в присутствии 2 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ингибитора + 0,5 mM KNCS + 200 mM уротропина.

Среди исследованных смесей ИК для дальнейшего исследования выбрана композиция ВНПП-2+KNCS+уротропин для которой $k \leq 0,25 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, что является перспективным результатом для дальнейших исследований. Вместе с ней изучим композицию ИНВОЛ-2 м. А+KNCS+уротропин, для которой попытаемся получить удовлетворительный эффект увеличив содержание компонентов.

3.3. Смесь серной и фосфорной кислот

В фоновой 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4 значения k стали составляют 8,5 и 143 $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при 20 и 60°C, соответственно (Таблица 1). Добавка в эту среду солей Fe(III) при 20°C ускоряет коррозию, а при 60°C, напротив, замедляет. При 20°C в присутствии 0,10 М Fe(III) приращение коррозионных потерь составляет 4,5 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ или 35% от общей скорости коррозии. При 60°C, напротив, замедление коррозии составляет 12 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Ингибирование этой среды композицией ВНПП-2+KNCS+уротропин замедляет коррозию стали при 20°C до 0,05–0,76 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, а при 60°C до 0,11–0,71 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. При 20°C приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М Fe(III) составляет 0,71 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ или 93%, а при 60°C – 0,60 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ или 85%. Напротив, композиции ИНВОЛ-2 м. А+KNCS+уротропин, в тех же условиях, уступают в защитном действии композиции ВНПП-2+KNCS+уротропин.

Все исследованные ИК в разной степени эффективны в торможении коррозии низкоуглеродистой стали в растворе холодной H_2SO_4 . При переходе к горячей H_2SO_4 слабо защищают сталь ингибитор ПКУ-Э, Солинг м. 3, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 С. В растворе H_3PO_4 при 20°C плохо тормозят коррозию ПКУ-Э, Солинг м. 3, NORUST CM 150 С, а при 60°C к ним присоединяются Солинг м. Л, ВНПП 2, ИНВОЛ 2 м. А. Для всех ИК, проявляющих высокие защитные эффекты в

кислотах, которые не содержат солей Fe(III), их присутствие приводит к существенной утрате защитного действия. При высоком содержании солей Fe(III) в кислотах оно во многом утрачивается, а скорость коррозии металла становится высокой.

Таблица 1. Скорости коррозии стали 08ПС (k , $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) в 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4 .

Температура	$C_{\text{Fe(III)}}, \text{мМ}$					
	0	5	10	20	50	100
Без добавок						
20°C	8,5	8,5	8,7	10	11	13
60°C	143	139	138	136	131	131
2 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ИНВОЛ-2 м. А + 0.5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина						
20°C	0,10	0,10	0,10	0,20	0,59	2,0
60°C	0,52	0,59	0,91	1,3	2,8	8,4
4 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ИНВОЛ-2 м. А + 1.0 мМ KNCS + 200 мМ уротропина						
60°C	1,0	1,0	0,86	1,9	2,9	5,2
2 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ВНПП-2 + 0.5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина						
20°C	0,05	0,01	0,08	0,15	0,36	0,76
60°C	0,11	0,10	0,25	0,23	0,29	0,71

Композиция ВНПП-2 + KNCS + уротропин, обеспечивает хорошую защиту стали в H_3PO_4 даже в случае накопления в ней до 0,1 М FePO_4 . Этот эффект важен, поскольку он сохраняется при замене в системе существенной части H_3PO_4 на H_2SO_4 . При $t \leq 60^\circ\text{C}$ в 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4 , содержащей 2 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ВНПП-2 + 0,5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина, скорость коррозии стали 08 ПС не превышает 0,76 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, что является выдающимся результатом.

Разработан новый ингибированный кислотный состав, на основе H_2SO_4 и H_3PO_4 , с низкой коррозионной агрессивностью в отношении низкоуглеродистых сталей, устойчивый к накоплению солей Fe(III). Эффективное замедление коррозии стали в такой среде достигается комплексным действием компонентов, входящих в его состав. Фосфорная кислота связывает катионы Fe(III) в комплексные соединения, снижая их окислительную способность и подвижность в коррозионной среде [17]. Кроме этого, добавка уротропина дополнительно связывает катионы Fe(III) в более сложные комплексные соединения, усиливая эффект H_3PO_4 [18]. По аналогии с ингибитором

ИФХАН-92 [19], можно предположить, что композиция ВНПП-2+KNCS+уротропин должна формировать на стали защитную пленку, способную эффективно замедлять восстановление катионов Fe(III), предотвращая коррозию.

Выводы

1. Ни один из восьми исследованных ИК не способен обеспечить эффективной защиты низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 в случае накопления в них существенных количеств солей Fe(III).
2. В растворах H_3PO_4 (20 и 60°C), содержащих $FePO_4$, эффективную защиту стали можно получить, используя в качестве ИК композицию ВНПП-2+KNCS+уротропин.
3. Композиция $2\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ВНПП-2+0,5 мМ KNCS+200 мМ уротропина позволяет защищать сталь в смеси $H_2SO_4 + H_3PO_4$ (20 и 60°C), содержащей соли Fe(III). Такой раствор может стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальной H_2SO_4 в случае потенциального накопления в ней сульфата Fe(III).

Список литературы:

1. В.В. Батраков, В.П. Батраков, Л.Н. Пивоваров и В.В. Соболев, *Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты. Справочное издание: В 2-х книгах. Кн. 2. Неорганические кислоты*, Под ред. В.В. Батракова, Москва, Интермет Инжиниринг, 2000, 320 с.
2. A. Ouarga, T. Zirari, S. Fashu, M. Lahcini, H.B. Youcef and V. Trabadelo, Corrosion of iron and nickel based alloys in sulphuric acid: Challenges and prevention strategies, *J. Mater. Res. Technol.*, 2023, **26**, 5105–5125. doi: [10.1016/j.jmrt.2023.08.198](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.198)
3. G. Pracht and N. Perschnick, A Material Challenge – Pumps in Sulphuric Acid Application, *Procedia Eng.*, 2016, **138**, 421–426. doi: [10.1016/j.proeng.2016.02.101](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.101)
4. J.A. Richardson, *Corrosion in Sulfuric Acid*, In: Shreir's Corrosion, Eds. S. Lyon, T. Richardson, B. Cottis, R. Lindsay, D. Scantlebury, H. Stott, M. Graham, Elsevier, 2010, 1226–1249.
5. J.A. Richardson and A.A. Abdullahi, *Corrosion in Sulfuric Acid*, In: Reference Module in Mater. Sci. Mater. Eng., Elsevier, 2017, 24 pp. doi: [10.1016/B978-0-12-803581-8.10517-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10517-X)
6. C. Verma, M.A. Quraishi and E.E. Ebenso, Corrosive electrolytes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 4, 1261–1276. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5)
7. А.И. Алцыбеева и С.З. Левин, *Ингибиторы коррозии металлов (Справочник)*, Ленинград, Химия, 1968, 264 с.
8. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев, Техніка, 1981, 183 с.
9. С.М. Решетников, *Ингибиторы кислотной коррозии металлов*, Ленинград, Химия, 1986, 144 с.

-
10. Е.С. Иванов, *Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник*, Москва, Металлургия, 1986, 175 с.
 11. G. Schmitt, Application of Inhibitors for Acid Media, *Br. Corros. J.*, 1984, **19**, no. 4, 165–176. doi: [10.1179/000705984798273100](https://doi.org/10.1179/000705984798273100)
 12. M. Finšgar and J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, *Corros. Sci.*, 2014, **86**, 17–41. doi: [10.1016/j.corsci.2014.04.044](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044)
 13. S.A. Umoren and M.M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **21**, 81–100. doi: [10.1016/j.jiec.2014.09.033](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033)
 14. M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma and E.E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review, *J. Mol. Liq.*, 2018, **256**, 565–573. doi: [10.1016/j.molliq.2018.02.045](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045)
 15. Я.Г. Авдеев и Ю.И. Кузнецов, Органические ингибиторы коррозии металлов в растворах кислот. II. Пути повышения защитного действия. Основные группы соединений, *Журнал физической химии*, 2023, **97**, № 4, 459–468. doi: [10.31857/S0044453723040052](https://doi.org/10.31857/S0044453723040052)
 16. Я.Г. Авдеев, А.В. Панова и Т.Э. Андреева, Роль конвективного фактора в коррозии низкоуглеродистой стали в растворе серной кислоты, содержащем сульфат железа(III), *Журнал физической химии*, 2023, **97**, № 5, 730–446. doi: [10.31857/S0044453723050059](https://doi.org/10.31857/S0044453723050059)
 17. Я.Г. Авдеев, Т.Э. Андреева и А.В. Панова, Некоторые термодинамические и кинетические свойства системы $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O--Fe(III)}$, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, № 12, 1–9. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-12-1-9](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-12-1-9)
 18. Я.Г. Авдеев, Т.Э. Андреева и А.В. Панова, Снижение окислительной способности растворов минеральных кислот, содержащих соли железа (III), добавками уротропина, *Коррозия: материалы, защита*, 2022, № 1, 19–28. doi: [10.31044/1813-7016-2022-0-1-19-28](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2022-0-1-19-28)
 19. Я.Г. Авдеев, О.А. Киреева, Д.С. Кузнецов и Ю.И. Кузнецов, Влияние уротропина на торможение коррозии низкоуглеродистой стали в смесях серной и фосфорной кислот, содержащих Fe(III), композицией ИФХАН-92 и KNCS, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, № 11, С. 32–38.
 20. А.В. Кузин, И.Г. Горичев и Ю.А. Лайнер, Особенности стимулирующего действия фосфат-ионов на кинетику растворения оксидов железа в кислой среде, *Металлы*, 2013, **5**, 24–29.

Inhibitory protection of low carbon steel in sulfuric acid environments containing iron (III) salts

A.V. Panova, T.E. Andreeva and Ya.G. Avdeev*

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

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

The effect of Fe(III) salts on the protection of low carbon steel in solutions of sulfuric and phosphoric acids (20 and 60°C) by corrosion inhibitors (VNPP-2, INVOL-2 m. A, Catapin A, Catapin BPV, PKU-E, Soling m. Z, Soling m. L and NORUST CM 150 C) has been studied. None of the individual corrosion inhibitors studied can provide efficient protection of steel in 2 M H₂SO₄ and 2 M H₃PO₄ if significant amounts of Fe(III) salts are accumulated in them. In 2 M H₃PO₄ containing Fe(III) phosphate, efficient protection of steel can be obtained by the formulation comprising 2 g·L⁻¹ VNPP-2+0.5 mM KNCS+200 mM urotropin as the corrosion inhibitor. The same formulation protects steel in 1 M H₂SO₄+1 M H₃PO₄ (20 and 60°C) with up to 0.10 M Fe(III) cations accumulated in it. Solutions of a H₂SO₄+H₃PO₄ mixture inhibited by the formulation of 2 g·L⁻¹ VNPP-2+0.5 mM KNCS+200 mM urotropin can be an alternative to inhibited solutions of individual H₂SO₄ in case of potential accumulation of Fe(III) sulfate in them.

Keywords: acid corrosion, corrosion inhibitors, low carbon steel, sulfuric acid, phosphoric acid, iron (III) sulfate, iron (III) phosphate.

УДК 620.193

Морфология и свойства катодно модифицированной и анодированной поверхности титана

И.В. Касаткина, В.Э. Касаткин, А.И. Щербаков, И.Г. Коростелева,*
Л.П. Корниенко и В.Н. Дорофеева

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

*E-mail: danab13@yandex.ru

Аннотация

Исследовано влияние поверхностной обработки титана на образование наноструктуры оксидного слоя. Данный слой формировали электрохимическим окислением в кислом растворе, содержащем фторид-ионы. Средствами спектроскопии электрохимического импеданса, циклической вольтамперометрии и атомной силовой микроскопии изучены структуры и свойства полученных на поверхности титана оксидов. Предварительное образование на поверхности титана подслоя гидрида не позволяет обеспечить формирования регулярной нанотрубчатой структуры оксида.

Ключевые слова: титан, нанооксид титана, гидрид титана, спектроскопия электрохимического импеданса, морфология поверхности.

Поступила в редакцию 18.06.2024 г.; После доработки 23.06.2024 г.; Принята к публикации 24.06.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-143-158](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-143-158)

Введение

Благодаря высокой удельной прочности титан и сплавы на его основе обладают выдающимися физико-химическими и механическими свойствами. К тому же, титан обладает хорошей коррозионной стойкостью, что делает этот металл и его сплавы привлекательными материалами для решения различных структурных и функциональных задач [1–8]. Сочетание таких свойств определяет широкое распространение титана в аэрокосмической промышленности, автомобилестроении и атомной энергетике [3–6]. Обладая биосовместимостью *in vivo*, сплавы металла становятся все более привлекательными для биомедицинских целей [2, 9]. Несмотря на то, что сам титан является термодинамически неустойчивым металлом, его высокую коррозионную стойкость обеспечивает защитный оксид, формирующийся

на его поверхности при взаимодействии со средой. Такой оксид обладает малой толщиной. Оксид произвольной толщины можно сформировать методом анодирования. Благодаря постоянному развитию способов получения новых материалов, технология анодирования привлекает большое внимание исследователей [10–12]. Пористые оксиды, сформированные анодированием титана и представляющие собой самоорганизованные и упорядоченные нанотрубки TiO_2 , изучаются и находят широкое применение во многих областях, например, в полупроводниковых наноматериалах, при фотолизе воды с получением водорода, при изготовлении солнечных батарей, суперконденсаторах и т. д. [13–18].

Особая область использования наноксидов титана – матрица носитель каталитически активных компонентов. Предложены разные способы наполнения пористого оксидного слоя активными компонентами: пропитка, напыление, электроосаждение. Все эти способы, как правило, требуют многостадийных манипуляций [19–26]. Метод электроосаждения привлекает своей относительной простотой и возможностью контролировать процесс, изменяя его параметры в широких пределах. Из-за полупроводниковых свойств оксидов титана, а также проблем, связанных с микрораспределением гальванического осадка в узких каналах, исследователи столкнулись со значительными затруднениями при попытках заполнения внутреннего объема нанотрубок каталитически активными металлами [27–32].

Очевидно, чтобы заполнить каталитически активным металлом внутренний объем нанопор гальваническим методом, желательно повысить проводимость дна трубок при поддержании их стенок в неактивном состоянии. Альтернативой является выращивание нанотрубчатого слоя на исходно активной поверхности. Такой активированной поверхностью может стать гидрид титана в силу его высокой проводимости в отличие от оксидов. Этот способ часто используется при нанесении гальванических покрытий на титан.

В работах [33, 34] было показано, что при анодировании титана в серной кислоте оксид формировался поверх гидридного слоя. При этом толщина самого гидрида TiH_2 , практически не менялась, а толщина оксидов не зависела от того, формировался ли он на поверхности титана или гидрида. Окисление титана на гидридной подложке протекало с меньшим торможением, чем на свежезачищенной поверхности, что по предположению авторов может быть связано с большей проводимостью формирующегося оксидного слоя благодаря наличию в нем некоторого количества водорода.

Необходимо отметить, что процессы формирования оксидов анодированием крайне сложны, поскольку включают реакции в твердой (металлической и оксидной), и жидкой, и газовой фазах, и на их границах, а также диффузию, миграцию компонентов в этих фазах и перенос компонентов между ними [1]. Насколько велико влияние подложки (в данном случае титана или его гидрида) на

процесс, морфологию и электрохимические свойства образующего оксидного слоя по сравнению со стандартным нанотрубчатым оксидом титана может представлять как научный, так и практический интерес.

Теоретически сформировать гидрид в основании пор nanoоксидного слоя можно пробовать двумя способами: либо предварительно создать его на исходной поверхности металла, а затем вырастить на нем пористый оксид, либо использовать катодные импульсы в процессе формирования nanoоксидной структуры, чтобы восстановить оксид титана, образующий барьерный слой в основании пор. Данная работа посвящена исследованию морфологии и свойств нанотрубчатого оксида титана, сформированного на предварительно выращенном гидриде.

Материалы и методика исследований

Опыты проводили на титане марки ВТ1-0, предварительно отожженном в вакуумной печи при 850°C в течение 4,5 часов. Гомогенизирующий отжиг необходим для повышения однородности структуры и снижения внутренних напряжений в металле. Перед опытами образцы обрабатывали в смеси 50% HF+56% HNO_3 (1:1) в течение 5–7 секунд, что позволяло добиться гладкой, практически полированной поверхности [35].

В работе использовалась прижимная ячейка, обеспечивающая одностороннюю поляризацию образца титана в виде диска с рабочей площадью 1 см^2 , расположенного на дне ячейки. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка с поверхностью превышающей поверхность образца в несколько раз, а электродом сравнения – насыщенный хлорид-серебряный электрод. Эксперименты проводили при комнатной температуре на потенциостате IPC-Pro MF (Россия). Модификация прибора обеспечивала потенциостатирование в диапазоне $\pm 20\text{ В}$.

Формирование гидридного слоя проводили путем катодной поляризации в $1\text{ М H}_2\text{SO}_4$, $I = 1\text{ мА}$, 30 минут. Для получения нанотрубчатого оксида образцы анодировали по ранее опробованной методике [35, 36] в смеси $1\text{ М H}_2\text{SO}_4 + 0.15\%$ HF. После погружения образца в раствор через 5 минут включали потенциостатирование, повышая потенциал от установившегося значения до $E = 20\text{ В}$ со скоростью 100 мВ/сек . Далее выдерживали при этом значении длительное время (несколько часов). После такой обработки на поверхности титана формировался оксид с регулярной nano трубчатой структурой [31, 37, 38]. Свойства поверхности оценивали по циклическим вольтамперометрическим кривым (ЦВА) (5–10 циклов), снятым в растворе $1\text{ М H}_2\text{SO}_4$, со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с .

Морфологию поверхности исследовали с помощью атомного силового микроскопа MultiMode с контроллером Nanoscope IV фирмы Veeco (США). Сканирование осуществлялось в динамическом режиме с кантилеверами типа NSG 01 (Россия, фирма NT-MDT) с радиусом зонда 10 нм и резонансной частотой

150 кГц. Обработка результатов выполнена при помощи программного обеспечения Veeco и программы WSxM 4.11.6 фирмы Nanotec Electronica (Испания).

Спектры электрохимического импеданса (EIS) исследовали в 0,1 М H_2SO_4 . Измерения проводили при потенциале погружения (E_0) с амплитудой гармонического сигнала 10 мВ в интервале частот 20 кГц–0,1 Гц. До начала EIS измерений в течение 10 мин регистрировали изменение потенциала открытой цепи. Для обработки результатов EIS использовали программы ZMonitor и Dummy Circuits Solver, специально разработанные для используемого электрохимического комплекса. Все значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода.

Результаты и обсуждение

При катодной поляризации титана в неорганических кислотах, в том числе и в H_2SO_4 , на его поверхности образуется слой гидроксида. Обычно это связывают с невысокой растворимостью и низким коэффициентом диффузии водорода в α -титане при комнатных температурах. Поляризация катодным током 1 мА/см² в течение получаса позволила получить слой гидроксида толщиной до 50–70 нм. О свойствах поверхности в зависимости от ее обработки можно судить по изменению формы ЦВА кривых и данным EIS.

На Рисунке 1 представлены первые два цикла поляризационных кривых, снятых на полированном и наводороженном образцах. Между обработкой образца (химическое полирование или катодная поляризация) и съемкой кривых был минимальный временной перерыв, не более 5 минут.

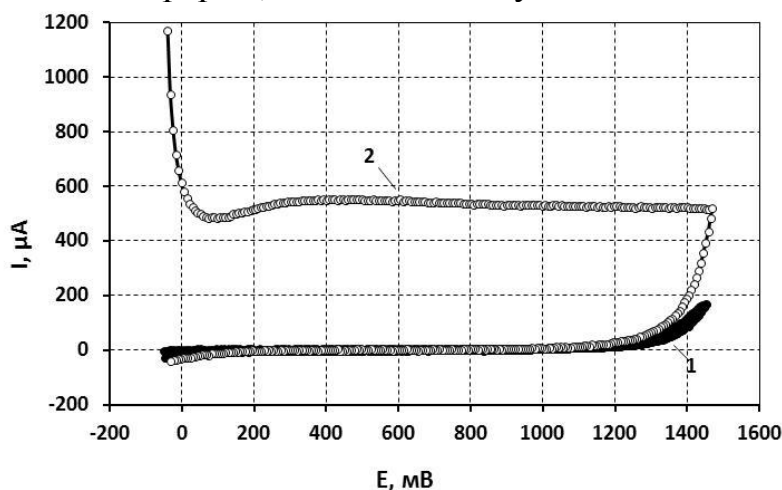


Рисунок 1. Первый цикл ЦВА на титане в 1 М H_2SO_4 , 100 мВ/с: 1 – химически полированный образец; 2 – катодно обработанный образец.

Очевидно, что кривые первых циклов для этих образцов сильно отличаются: на катоднообработанном образце анодные токи оказались выше на 2 порядка. Однако уже во втором цикле кривые фактически сливаются. Это означает, что сформированный гидрид титана легко окисляется и теряет свою активность даже при кратковременной анодной поляризации уже в ходе первого цикла ЦВА и в дальнейшем больше не оказывает никакого влияния на вид поляризационных кривых.

Для уточнения поверхностных свойств образцов с различной обработкой был применен метод спектроскопии электрохимического импеданса. У химически полированного образца годограф в заданной частотной области (от 0,1 до 20000 Гц) представляет собой фрагмент дуги очень большого радиуса и может быть смоделирован простейшей схемой Рэндлса–Эршлера (схема №1). При обработке катодным током с образования гидрида на поверхности потенциал образца смещается в отрицательную область на 200 мВ по отношению к полированному образцу. Годограф такого образца представляет собой дугу меньшего радиуса, при этом четко выделяется высокочастотный участок. Поэтому для его обработки использовали более сложную схему Мансфельда (схема №2). Сопротивление R_0 моделирует сопротивление электролита на участке между капилляром Лuggина и поверхностью образца.

В обеих схемах вместо емкости использовали элемент постоянной фазы (CPE), который позволяет учесть неоднородность и/или шероховатость поверхности, а элемент CPE характеризует емкостные свойства образца. При фазовом факторе $n = 1$ элемент CPE имеет свойства идеального конденсатора, а его модуль выражается в единицах емкости (Фарада). По мере снижения фазового фактора n всё сильнее проявляются неоднородность и/или диффузность строения обкладок конденсатора, что приводит к уплощению формы дуг годографа.

В схеме №1 элемент CPE можно рассматривать как габаритную двойнослойную емкость образца, а параллельно включённый элемент R_{ct} отвечает сопротивлению переноса заряда в электрохимической реакции.

В отличие от данной модели схема №2 позволяет моделировать спектр импеданса с двумя временными константами. В этом случае элемент R_s интерпретируется как сопротивление поверхностного слоя в высокочастотной области. Элемент CPE , как и в схеме №1, отвечает габаритной емкости электрода, которая зависит от емкости двойного электрического слоя и емкости, зависящей от толщины поверхностного слоя. Цепочка $R_{ct}-CPE_f$ моделирует фарадеевский процесс, протекающий в глубине поверхностного (пористого) слоя. Её элементами являются сопротивление переноса заряда фарадеевской реакции R_{ct} и псевдоёмкость CPE_f .

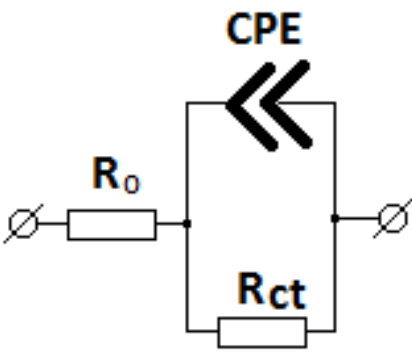


Схема 1 (Рэндлса)

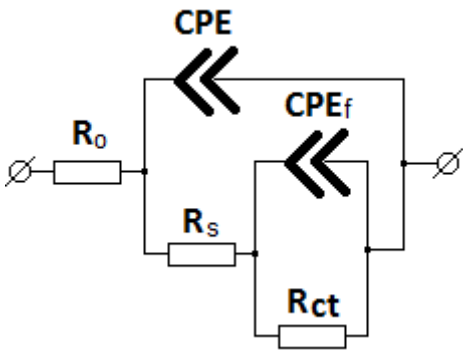


Схема 2 (Мансфельда)

Рисунок 2. Эквивалентные схемы для моделирования результатов спектров электрохимического импеданса.

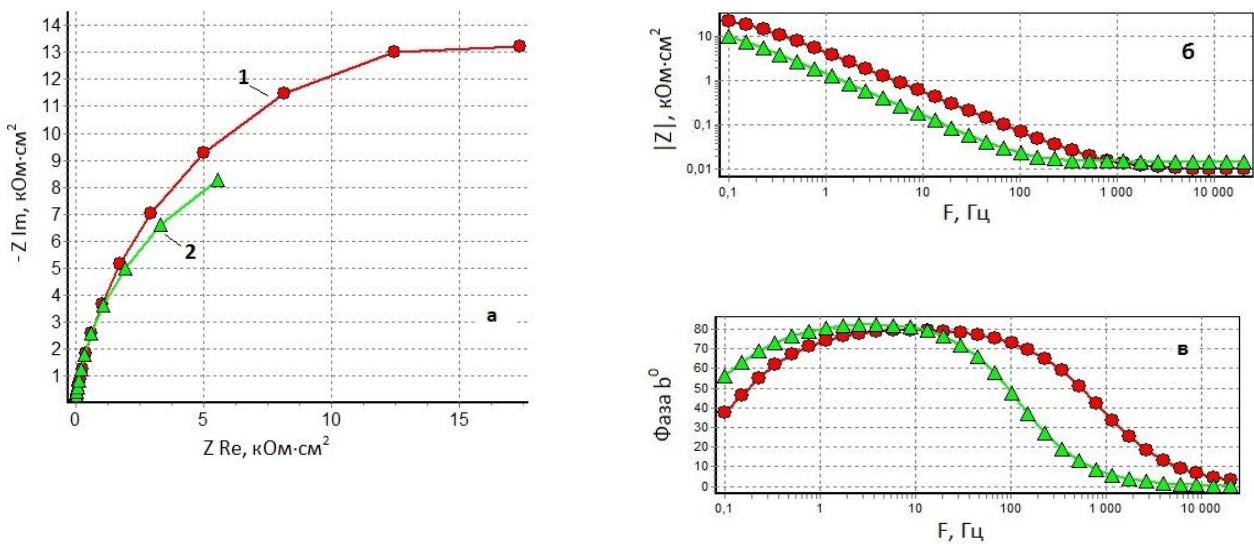


Рисунок 3. Годографы (а) и Бode-диаграммы (б) образцов: 1 – химически полированная поверхность; 2 – поверхность после катодной обработки.

Таблица 1.

Образец	$E_{\text{оцп}}, \text{ мВ}$	$R_0, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_s, \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$	$R_{\text{сб}}, \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$	$CPE, \text{ мкФ/см}^2$	n	$CPE_t, \text{ мкФ/см}^2$	$CPE_f, \text{ п}$
Химически полированный	-140	1,2	–	40,0	42,8	0,904	–	–
Катодно обработанный	-250	1,5	0,23	23,8	89,0	1	44,0	0,7

Из Таблицы 1 следует, что химически полированный (1) и катодно обработанный (2) образцы различаются преимущественно в высокочастотной области 100 Гц–20 кГц, которая характеризует состояние поверхностных слоёв. У первого образца отсутствует элемент R_s , в то время как после катодной обработки он есть и хорошо заметен (особенно в Бode-координатах (Рисунок 3б)). Это обусловлено образованием слоя гидрида и участков оксида на нем, отсутствующего в исходном состоянии. Сопротивление R_{ct} в случае катодно обработанного образца получилось почти вдвое ниже. Это характеризует образец после катодной обработки, как электрохимически более активный. Габаритная емкость CPE после катодной обработки возросла вдвое, что может указывать на рост поверхности. При этом в обоих случаях экспоненциальный фактор n близок и равен 1, т.е. это идеальный конденсатор без проявления диффузионных факторов.

Низкочастотный электрохимический процесс на катодно обработанном образце, судя по номиналам элемента CPE_f равном $n=0,7$, можно связать с неоднородностью и/или диффузностью строения емкости под слоем гидрида, где протекает фарадеевский процесс. Таким образом, после катодной обработки поверхность становится более активной и можно наблюдать проявления, связанные с пористостью или неоднородностью поверхностного слоя.

Годографы анодированных образцов (Рисунок 4а) представляли собой участки дуг преимущественно емкостной природы с некоторым прогибом в высокочастотной области. Применение схемы Мансфельда (схема №2) позволило описать их с погрешностью не более 2%.

Для полированного образца, обработанного в режиме формирования нанотрубок на титане, сопротивление высокочастотного участка можно связать с сопротивлением электролита во внешнем пористом слое, которое составило $0,943 \text{ кОм} \cdot \text{м}^2$ (Таблица 2). При этом сопротивление переноса заряда на внутренней границе пористого слоя R_{ct} при моделировании принимает огромные значения, поэтому этот резистор следует исключить из схемы. Очевидно, что фарадеевский процесс на этом образце блокирован, и перенос заряда при этом происходит лишь за счет элемента постоянной фазы CPE_f , который моделирует в этой схеме слой диэлектрика на дне пор. Элемент CPE в данной схеме играет роль габаритной ёмкости, которая составила $16,4 \text{ мкФ/см}^2$ при фазовом факторе около 0,8. Эта величина снизилась по сравнению с неокисленным образцом, вероятно из-за роста толщины диэлектрика–оксида.

Анодирование с предварительно сформированным подслоем гидрида титана существенно изменяет свойства поверхности. На свежеприготовленном образце сопротивление внешнего слоя оказалось почти в 35 раз выше, чем без подслоя гидрида. То есть подслой гидрида не способствует ожидаемому увеличению проводимости внешнего слоя на поверхности оксида. При этом сопротивление переноса заряда, хотя и велико ($R_{ct}=344 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$), но все же свидетельствует о

протекании фарадеевского процесса на поверхности металла, а не чисто диэлектрической проводимости, как на образце без подслоя гидроксида. Ёмкостные свойства элемента CPE_f , связанные с низкочастотными фарадеевскими процессами почти не изменилась (6 и 7,9 мкФ/см²), а габаритная ёмкость, судя по параметрам CPE , возросла вдвое для образца с гидридом по сравнению с таким же параметрам без подслоя.

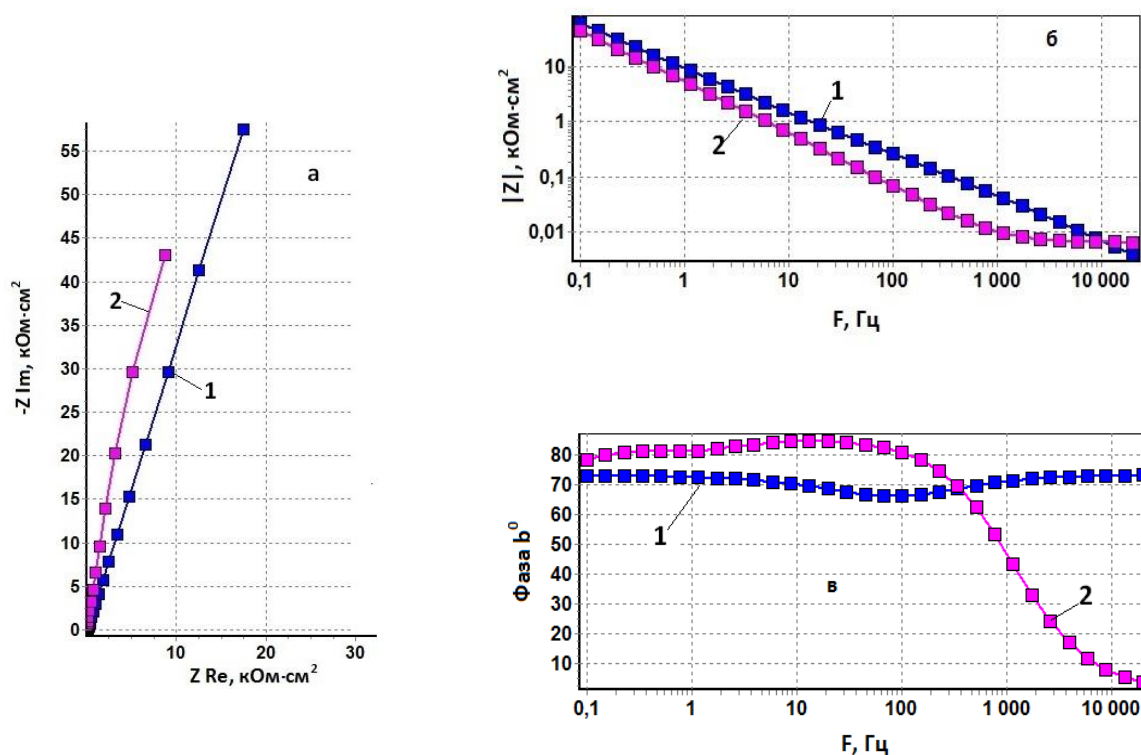


Рисунок 4. Годографы (а) и Боде-диаграммы (б, в) анодированных образцов титана с разной предварительной подготовкой поверхности: 1 – после химической полировки и анодирования в режиме формирования нанотрубчатого оксида, 2 – после катодной поляризации и также анодирования для получения нанооксида.

Хотя модули импеданса почти во всем интервале частот для образца с гидридным слоем оказались ниже (Рисунок 4б), что свидетельствует о его более высокой электрохимической активности, не удаётся связать этот эффект со снижением сопротивления внешнего слоя. Напротив, гидридный подслой способствует электрохимической активности на внутренней границе с металлом подложки, в отличие от образца без подслоя. Последний ведёт себя, как пассивный конденсатор с малыми токами утечки. В широком интервале частот фазовый угол сохраняется на уровне около 70°.

Таблица 2.

Образец	$E_{\text{опп}}$, мВ	R_0 , Ом·см ²	R_s , кОм·см ²	$R_{\text{сб}}$, кОм·см ²	CPE , мкФ/см ²	CPE n	CPE_b , мкФ/см ²	CPE_f n
1 М H ₂ SO ₄ + 0,15% HF	40	0,018	0,943	5,5·108	16,4	0,82	7,9	0,80
TiH ₂ +1 М H ₂ SO ₄ +0,15% HF	60	6,5	32,5	344	30,0	0,96	6,0	0,94

На Рисунке 5 представлены вольтамперограммы образцов с нанооксидом при различных режимах предварительной подготовки поверхности (химически полирование и катодно поляризованные).

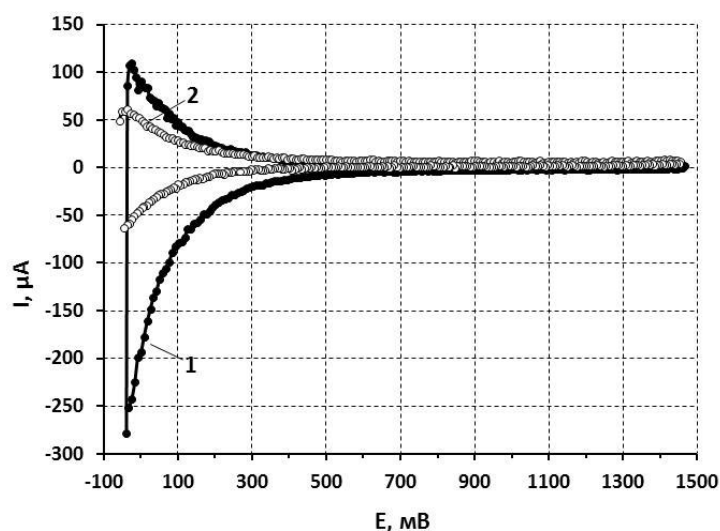


Рисунок 5. Поляризационные кривые на образцах с различными режимами подготовки поверхности, 1 М H₂SO₄, 100 мВ/с: 1 – катодная поляризация в 1 М H₂SO₄, $I = -1$ мА, 30 минут + анодирование в 1 М H₂SO₄+0,15% HF; 2 – анодирование в 1 М H₂SO₄+0,15% HF.

В области потенциалов положительнее +200 мВ оба образца находятся в устойчиво пассивном состоянии. И, в отличие от кривых, приведенных на Рисунке 1, в области потенциалов положительнее 1 В не наблюдается увеличения тока, т.е. в отношении кислородной реакции в данной области потенциалов поверхность инертна. Напротив, в катодной области на образце с предварительной катодной обработкой токи в 4 раза выше, чем на образце без наводороживания. Это вполне согласуется с выводами по импедансным измерениям (Таблица 1), указывающим на рост электрохимической активности. Этот факт и данные EIS позволили предположить, что оксидные наноструктуры, если они смогут образоваться на подслое гидроксида, будут обладать большей проводимостью, чем нанотрубки, полученные на титане не подвергавшемся катодной обработке.

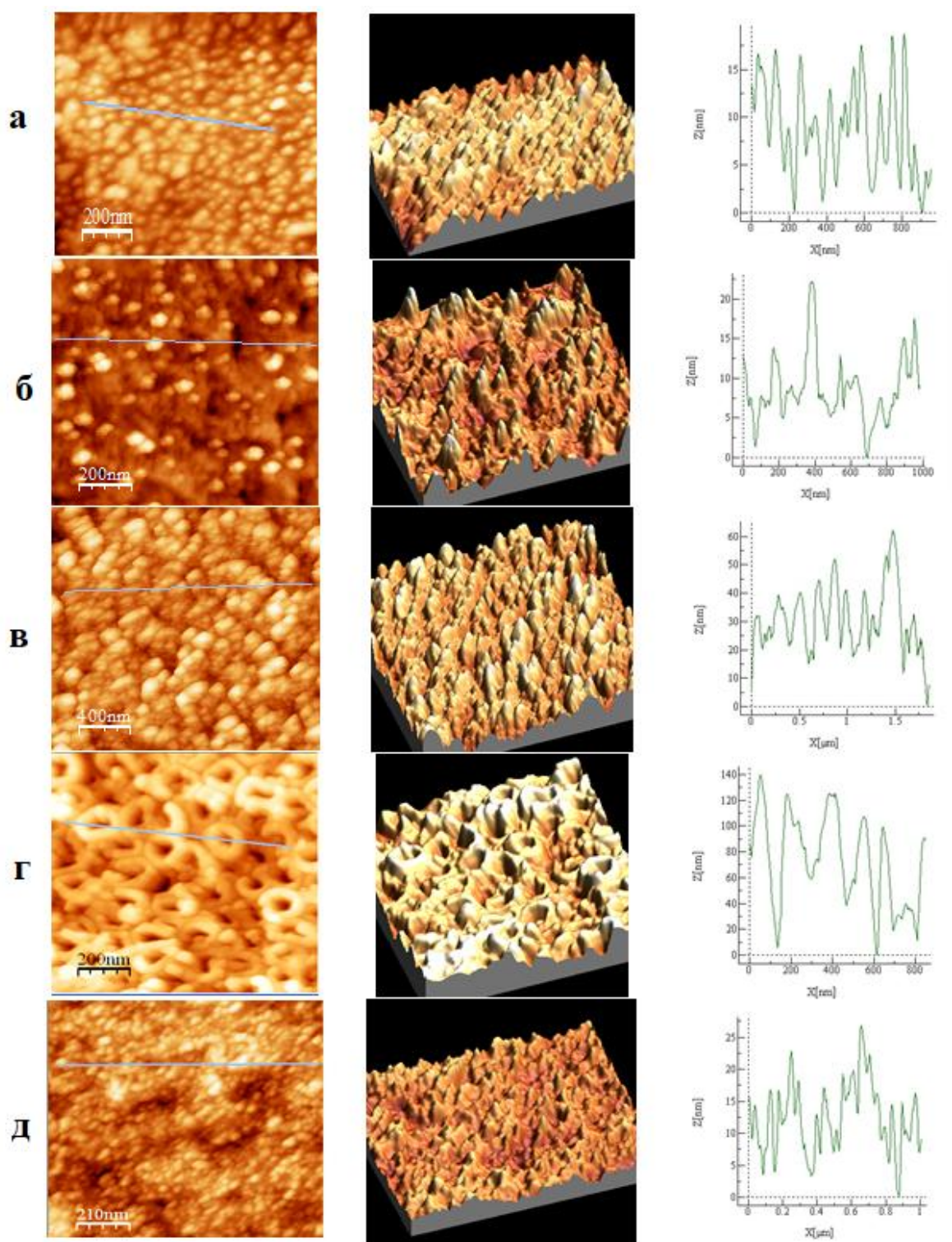


Рисунок 6. Морфология титана после различной обработки: а – после химической полировки; б – после катодной поляризации; в – после катодной поляризации и анодирования для получения наноксида; г – наноксид, полученный после анодирования на химически

полированной поверхности; д – после анодирования для получения нанooksида на предварительно сформированном компактном оксиде титана.

Исследование поверхности образцов с помощью атомно-силового микроскопа позволило увидеть разницу в строении поверхности в зависимости от ее обработки (Рисунок 6). Поверхность химически полированного образца однородная, мелко волнистая (Рисунок 6а). Из профилограммы вдоль указанной линии следует, что расстояние между отдельными фрагментами 50–70 нм, максимальная высота их не превышает 15–18 нм. После катодной поляризации поверхность выглядит более рыхлой. Имеются выступы и впадины амплитудой 22–25 нм и распределены они по поверхности неравномерно (Рисунок 6б).

Режим анодирования, выполненного после катодной поляризации, не отличался от ранее использованного, обеспечивающего формированию нанотрубчатого оксида с регулярной структурой на поверхности титана. Однако, к нашему большому сожалению, искомой регулярной наноструктуры обнаружить не удалось. Поверхность такого образца оказалась грубо бугристой, хотя и довольно однородной. Максимальная высота выступов достигает уже 60 нм (Рисунок 6в). Очевидно, это свидетельствует о том, что процесс анодирования с образованием оксидного слоя сопровождается также травлением поверхности.

В случае анодирования полированной поверхности в растворе с добавкой фторид-ионов на большей ее части образуется оксид с регулярной нанотрубчатой структурой (Рисунок 6г) с внутренним диаметром таких трубочек около 100 нм. Глубина трубочек определяется на уровне 140 нм, но это, в первую очередь, зависит от возможностей применяемого кантилевера [31].

Надо отметить, что образование нанотрубчатой структуры также не происходит на поверхности, где предварительно был сформирован достаточно толстый компактный оксид (Рисунок 6д). Однако при сравнении Рисунков 6в и 6д можно заметить, что в последнем случае поверхность менее пористая.

Выводы

Причина наблюдаемых закономерностей формирования наноструктур на поверхности титана при его анодировании, вероятно, может быть заложена в законах необратимой термодинамики. Было показано [39], формирование нанотрубчатого слоя на поверхности титана при его оксидировании в растворах, содержащих NH_4F и HBF_4 , обусловлено формированием пузырьков кислорода на границе металл–оксид. Увеличиваясь, эти пузырьки своим давлением разрывают оксид и формируют нанотрубчатую структуру. Т.е. упорядоченная структура нанотрубок определяется упорядоченным ростом системы пузырьков кислорода на титане, что в свою очередь связано с особенностями абсорбции фторида. В случае предварительного катодного нанесения гидроксида мы не достигаем упорядоченности, поскольку вместо

регулярного образования пузырьков кислорода в электрохимической реакции значительная доля анодного тока расходуется на окисление гидрида.

Другим объяснением могут быть различия в локализации анодных процессов. При высоких анодных потенциалах (до 20 В) на электроде должны реализовываться два типа анодного окисления: окисление титана с образованием оксида и выделение кислорода на поверхности металла. Для подложки титана эту локализацию можно представить как рост оксидных стенок с одной стороны и выделение кислорода со дна пор. Существование пор поддерживается участием адсорбции фторида в частичном разрушении оксида на дне пор. Косвенно это подтверждается из эксперимента с предварительно сформированным в течение часа компактным оксидом на поверхности титана и дальнейшей попыткой формирования на нём нанотрубчатого оксида. Предварительно сформированный компактный оксид препятствует локализации процессов и образованию регулярных нанотрубчатых пор. В случае гидридной подложки возникает третий преобладающий процесс окисления водорода из гидрида, который не позволяет локализовать два первых процесса.

И наконец, третьим объяснением может быть влияние структуры подложки, если принять, как в работе [37], что образование трубчатой структуры идет в основном на поверхности зерен с ориентацией (0001) относительно границы раздела металл–оксид. Наличие слоя гидрида на поверхности полностью нарушает этот порядок. О сильном влиянии структуры исходной поверхности титана на формирование нанотрубок также сообщается в [40]. Формирование на титане подслоев гидрида неизбежно нарушает структуру поверхности. Таким образом, исходя из полученных результатов следует, что на гидриде при его анодировании не удастся получить оксида с регулярной нанотрубчатой структурой.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. N. Vach'e, Y. Cadoret, B. Dod and D. Monceau, Modeling the oxidation kinetics of titanium alloys: Review, method and application to Ti-64 and Ti-6242s alloys, *Corros. Sci.*, 2021, **178**, 109041. doi: [10.1016/j.corsci.2020.109041](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109041)
2. L.-C. Zhang and L.-Y. Chen, A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect, *Adv. Eng. Mater.*, 2019, **21**, no. 4, 1801215. doi: [10.1002/adem.201801215](https://doi.org/10.1002/adem.201801215)
3. D. Zhang, D. Qiu, M.A. Gibson, Y. Zheng, H.L. Fraser, D.H. StJohn and M.A. Easton, Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys, *Nature*, 2019, **576**, no. 7785, 91–95. doi: [10.1038/s41586-019-1783-1](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1783-1)

4. S. Bahl, S. Suwas and K. Chatterjee, Comprehensive review on alloy design, processing, and performance of β Titanium alloys as biomedical materials, *Int. Mater. Rev.*, 2020, **66**, no. 4, 1–26. doi: [10.1080/09506608.2020.1735829](https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1735829)
5. D. Banerjee and J. Williams, Perspectives on titanium science and technology, *Acta Mater.*, 2013, **61**, no. 3, 844–879. doi: [10.1016/j.actamat.2012.10.043](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043)
6. B. Nagesha, V. Dhinakaran, M.V. Shree, K.M. Kumar and T. Jagadeesha, A review on weldability of additive manufactured titanium alloys, *Mater. Today: Proc.*, 2020, **33**, 2964–2969. doi: [10.1016/j.matpr.2020.02.899](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.899)
7. S. Yan, G.-L. Song, Z. Li, H. Wang, D. Zheng, F. Cao, M. Horynova, M.S. Dargusch and L. Zhou, A state-of-the-art review on passivation and biofouling of Ti and its alloys in marine environments, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2017, **34**, no. 3, 421–435. doi: [10.1016/j.jmst.2017.11.021](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.021)
8. R. Shi, Y. Gao, D. Li, W. Zhao and Y. Zheng, Recent Advances in the Design of Novel β -Titanium Alloys Using Integrated Theory, Computer Simulation, and Advanced Characterization, *Adv. Eng. Mater.*, 2021, **23**, no. 8, 2100152. doi: [10.1002/adem.202100152](https://doi.org/10.1002/adem.202100152)
9. H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, N. Soro, D. Kent and M.S. Dargusch, Additive manufacturing of low-cost porous titanium-based composites for biomedical applications: Advantages, challenges and opinion for future development, *J. Alloys Compd.*, 2020, **827**, 154263. doi: [10.1016/j.jallcom.2020.154263](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154263)
10. J. Xiang, H.T. Zhang, N.C. Ye, C.Z. Xu, Z. Wang, L. Liu, J.J. Ma and Z.W. Tong, Anodic TiO₂ nanotubes supported palladium catalysts for Heck coupling reactions: excellent catalytic activity and reusability, *Mol. Catal.*, 2023, **549**, 113463. doi: [10.1016/j.mcat.2023.113463](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113463)
11. J.W. Cao, Z.Q. Gao, C. Wang, H.M. Muzammal, W.Q. Wang, Q. Gu, C. Dong, H.T. Ma and Y.P. Wang, Morphology evolution of the anodized tin oxide film during early formation stages at relatively high constant potential, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, **388**, 125592. doi: [10.1016/j.surfcoat.2020.125592](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125592)
12. L. Liao, W.G. Huang, F.G. Cai and Q.Y. Zhang, Preparation and mechanism of honeycomb-like nanoporous SnO₂ by anodization, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2021, **32**, 9540–9550. doi: [10.1007/s10854-021-05617-y](https://doi.org/10.1007/s10854-021-05617-y)
13. Q.Y. Wang, H.L. Li, X.L. Yu, Y. Jia, Y. Chang and S.M. Gao, Morphology regulated Bi₂WO₆ nanoparticles on TiO₂ nanotubes by solvothermal Sb³⁺ doping as effective photocatalysts for wastewater treatment, *Electrochim. Acta*, 2020, **330**, no. 5, 135167. doi: [10.1016/j.electacta.2019.135167](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135167)
14. C.Y. Li, K. Luo, B. Yan, W. Sun, L.F. Jiang, P.Z. Li, Y. Zhang, S. Wang, Y. Yu, X. Zhu and Y. Song, Simulation of anodic current and optimization of the fitting equation and the fitting algorithm during constant voltage anodization, *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**, no. 20, 9707–9716. doi: [10.1021/acs.jpcc.3c01612](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01612)

-
15. J. Wu, Y. Li, Z.X. Li, S. Li, L. Shen, X. Hu and Z.Y. Ling, Ultra-slow growth rate: accurate control of the thickness of porous anodic aluminum oxide films, *Electrochem. Commun.*, 2019, **109**, 106602. doi: [10.1016/j.elecom.2019.106602](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106602)
 16. S.X. Liu, J.L. Tian, S. Wu, W. Zhang and M.Y. Luo, A bioinspired broadband self-powered photodetector based on photo-pyroelectric-thermoelectric effect able to detect human radiation, *Nano Energy*, 2022, **93**, 106812. doi: [10.1016/j.nanoen.2021.106812](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106812)
 17. R. Jin, X.D. Ye, J. Fan, D.C. Jiang and H.Y. Chen, In situ imaging of photocatalytic activity at titanium dioxide nanotubes using scanning ion conductance microscopy, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 2605–2609. doi: [10.1021/acs.analchem.8b05311](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05311)
 18. L. Bai, Y. Zhao, P. Chen, X.Y. Zhang, X.B. Huang, Z.B. Du, R. Crawford, X.H. Yao, B. Tang, R.Q. Hang and Y. Xiao, Targeting early healing phase with titania nanotube arrays on tunable diameters to accelerate bone regeneration and osseointegration, *Small*, 2021, **17**, 2006287. doi: [10.1002/sml.202006287](https://doi.org/10.1002/sml.202006287)
 19. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer and P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2007, **11**, 3–18. doi: [10.1016/j.cossms.2007.08.004](https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004)
 20. R. Beranek, H. Hildebrand and P. Schmuki, Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, **6**, no. 3, B12–B14. doi: [10.1149/1.1545192](https://doi.org/10.1149/1.1545192)
 21. A. Ghicov, H. Tsuchiya, R. Hahn, J.M. MacAk, A.G. Muñoz and P. Schmuki, TiO₂ nanotubes H⁺ insertion and strong electrochromic effect, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, no. 4, 528–532. doi: [10.1016/j.elecom.2006.01.015](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.015)
 22. M.G. Hosseini, S.A.S. Sajjadi and M.M. Momeni, Electrodeposition of platinum metal on Ti and anodized Ti from P salt: application to electro-oxidation of glycerol, *Surf. Eng.*, 2007, **23**, no. 6, 419–424. doi: [10.1179/174329407X260582](https://doi.org/10.1179/174329407X260582)
 23. J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns and P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **621**, no. 2, 254–266. doi: [10.1016/j.jelechem.2008.01.005](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.005)
 24. B. Makurat-Kasprolewicz and A. Ossowska, Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: A review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods, *Mater. Today Commun.*, 2023, **34**, no. 2–3, 105425. doi: [10.1016/j.mtcomm.2023.105425](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105425)
 25. A.B. Tesler, M. Altomare and P. Schmuki, Morphology and Optical Properties of Highly Ordered TiO₂ Nanotubes Grown in NH₄F/o-H₃PO₄ Electrolytes in View of Light-Harvesting and Catalytic Applications, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, no. 11, 10646–10658. doi: [10.1021/acsanm.0c01859](https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01859)
 26. L. Tsui and G. Zangari, Modification of TiO₂ nanotubes by Cu₂O for photoelectrochemical, photocatalytic and photovoltaic devices, *Electrochim. Acta*, 2014, **128**, no. 10, 341–348. doi: [10.1016/j.electacta.2013.09.150](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.150)

-
27. W. Zhang, Y. Tian, H. He, L. Xu, W. Li and D. Zhao, Recent advances in the synthesis of hierarchically mesoporous TiO_2 materials for energy and environmental applications, *Natl. Sci. Rev.*, 2020, 7, no. 11, 1702–1725. doi: [10.1093/nsr/nwaa021](https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa021)
28. T. Bautkinova, N. Utsch, T. Bystron, M. Lhotka, M. Kohoutkova, M. Shviro and K. Bouzek, Introducing titanium hydride on porous transport layer for more energy efficient water electrolysis with proton exchange membrane, *J. Power Sources*, 2023, 565, no. 12, 232913. doi: [10.1016/j.jpowsour.2023.232913](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232913)
29. Sh. Luo, F. Su, Ch. Liu, J. Li, R. Liu, Y. Xiao, Y. Li, X. Liu and Q. Cai, A new method for fabricating a CuO/TiO_2 nanotube arrays electrode and its application as a sensitive nonenzymatic glucose sensor, *Talanta*, 2011, 86, 157–163. doi: [10.1016/j.talanta.2011.08.051](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.08.051)
30. J. Wang, G. Ji, Y. Liu, M.A. Gondal and X. hang, $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO_2 reduction to methanol, *Catal. Commun.*, 2014, 46, 17–21. doi: [10.1016/j.catcom.2013.11.011](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.11.011)
31. A.I. Shcherbakov, I.V. Kasatkina, V.V. Vysotskii, A.A. Averin, V.A. Kotenev and A.Yu. Tsivadze, Formation of nanocomposites of platinum with nanotubular titanium dioxide, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2014, 50, no. 6, 803–808. doi: [10.1134/S2070205114060203](https://doi.org/10.1134/S2070205114060203)
32. H. Cao, Zh. Fan, G. Hou, Y. Tang and G. Zheng, Ball-flower-shaped Ni nanoparticles on Cu modified TiO_2 nanotube arrays for electrocatalytic oxidation of methanol, *Electrochim. Acta*, 2014, 125, 275–281. doi: [10.1016/j.electacta.2014.01.101](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.101)
33. Н.Д. Томашов, В.Н. Модестова и А.С. Анатольева, Влияние плотности тока на наводороживание и коррозию титановых сплавов, *Коррозия металлов и сплавов: сборник статей*, М.: Металлургиздат, 1963–1965, 80–102.
34. Н.Д. Томашов, В.Н. Модестова, Л.А. Плавич и А.Б. Авербух, Исследование электрохимического поведения титана, *Коррозия металлов и сплавов: сборник статей*, М.: Металлургиздат, 1963–1965, 176–182.
35. И.В. Касаткина и А.И. Щербаков, Электрохимические свойства нано трубчатого и компактного оксидов титана, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, 7, 11–13.
36. О.В. Лозовая, М.Р. Тарасевич, В.А. Богдановская, И.В. Касаткина и А.И. Щербаков, Электрохимический синтез, исследование и модифицирование нанотрубок TiO_2 , *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2011, 47, 45–50.
37. I.V. Kasatkina, A.I. Shcherbakov, V.V. Vysotskii, V.N. Dorofeeva, R.X. Zalavutdinov and V.A. Kotenev, The effect of titanium support on the mophological properties of growth of titanium-oxide nanotubes and platinum deposit, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, 53, no. 5, 841–846. doi: [10.1134/S2070205117050070](https://doi.org/10.1134/S2070205117050070)
38. И.В. Касаткина, А.И. Щербаков и В.И. Золотаревский, Формирование нанотрубчатых оксидов на титане, *Коррозия: материалы и защита*, 2013, 6, 1–6.

-
39. Sh. Zhang, M. Yu, L. Xu, S. Zhao, J. Che and X. Zhu, Formation mechanism of multilayer TiO₂ nanotubes in HBF₄ electrolyte, *RSC Adv.*, 2017, 7, 33526–33531. doi: [10.1039/C7RA05624A](https://doi.org/10.1039/C7RA05624A)
40. O. Lebedeva, D. Kultin, I. Kudryavtsev, N. Root and L. Kustov, The role of initial hexagonal self-ordering in anodic nanotube growth in ionic liquid, *Electrochem. Commun.*, 2017, 75, 78–81. doi: [10.1016/j.elecom.2017.01.005](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.01.005)

Morphology and properties of cathodically modified and anodized titanium surface

**I.V. Kasatkina, V.E. Kasatkin, A.I. Shcherbakov, I.G. Korosteleva,
L.P. Kornienko and V.N. Dorofeeva**

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

Abstract

The effect of titanium surface treatment on the formation of the oxide layer nanostructure was studied. This layer was formed by electrochemical oxidation in an acidic solution containing fluoride ions. The structures and properties of the oxides obtained on the titanium surface were studied by means of electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and atomic force microscopy. Preliminary formation of a hydride sublayer on the titanium surface does not allow for the formation of a regular nanotubular oxide structure.

Keywords: titanium, titanium nanooxide, titanium hydride, electrochemical impedance spectroscopy, surface morphology

УДК 620.197.3

Применение полимеризуемых и алкоксидных гелей для формирования конверсионных покрытий на металлах

Ю.Б. Макарычев*, О.Ю. Графов 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: makarychev-1949@mail.ru*

Аннотация

Проведены исследования применения полимеризуемых и алкоксидных гелей для формирования пористых покрытий на металлах. Отмечены основные принципы построения полимеризуемых гелей и их преимущества перед частичными гелями, которые получают из высокодисперсных оксидов металлов. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования морфологии и химического состава модифицированной с помощью гелей поверхности стальных и магниевых сплавов. Установлено, что при взаимодействии стироль-акриловой дисперсии с магниевым сплавом на его поверхности формируется пористая структура, состоящая из магнийорганических и полимерных структур. На поверхности низкоуглеродистой стали образуется равномерное полимерное покрытие с хорошей адгезией к подложке. Рассмотрен механизм формирования пористых структур диоксида титана на поверхности стали, полученных с помощью золь-гель технологии. Показано, что включение органосиланов в состав пористого геля диоксида титана значительно повышают механическую прочность покрытия и его адгезию к поверхности стали.

Ключевые слова: полимеризуемые гели, конверсионные покрытия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, адгезия.

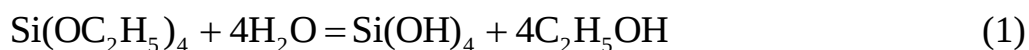
Поступила в редакцию 10.07.2024 г. После доработки 15.07.2024 г.; Принята к публикации 18.07.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-159-173](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-159-173)

1. Введение

Алкоксидные и полимеризуемые гели нашли широкое применение для получения конверсионных покрытий (КП) [1–8], которые являются промежуточными слоями между лакокрасочными материалами и металлом. Они состоят из оксидов металла, имеют пористую структуру и должны обладать хорошей адгезией к подложке.

Процесс получения алкоксидного геля из тетраэтоксисилана описывается двумя простыми уравнениями:



Диспергированные в воде наночастицы SiO_2 образуют частичные гели, которые в результате желатинизации и последующего отжига образуют пористые слои из оксидов кремния. Эти слои без связующих реагентов не обладают достаточной прочностью и адгезией к металлам. В качестве связующих реагентов обычно применяют триалкосиланы, которые добавляют в водные растворы тетраэтоксисилана [9–15]. После пропитки пористого покрытия органическими герметиками полученные композиционные покрытия обладают достаточно высокими защитными свойствами. Недостатками золь-гель методов является дороговизна и нестабильность рабочих растворов, что делает их применение нерентабельным. Кроме того покрытия, полученные по золь-гель технологии, требуют высокотемпературного отжига, что не всегда применимо для крупногабаритных изделий. Поэтому наибольший интерес представляют полимеризуемые гели, которые в виде промышленных латексов используются в лакокрасочной промышленности.

Полимеризуемые гели состоят из мицелл, внутри которых находятся полимерообразующие компоненты, а с внешней стороны поверхностно-активные вещества (ПАВ). В качестве ПАВ применяются обычно соли фосфоновых кислот, в которых органическая часть молекулы находится внутри мицелл, а фосфоновая группа с отрицательным зарядом – с внешней стороны. Отрицательно заряженные мицеллы геля, адсорбируясь на анодных участках металлов, уменьшают их разрушение в коррозионно-активных средах. Наибольшее распространение в промышленности получили стирол-акриловые дисперсии (САД), состоящие из акриловой кислоты и стирола. Присутствие карбоновой кислоты в дисперсии способствует повышению адгезионной силы САД к поверхности металлов.

В данной работе будут рассмотрены механизмы взаимодействия алкоксидных и полимеризуемых гелей с поверхностью низкоуглеродистой стали Ст3 и магниевого сплава МА2. Проведены исследования химического состава межфазной границы и влияния гетерогенных реакций на адгезию полимеров к поверхности этих металлов.

2. Методика эксперимента

2.1. Материалы и растворы

В работе были использованы образцы из низкоуглеродистой стали Ст3 и магниевого сплава МА2, составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы низкоуглеродистой стали Ст3 и магниевого сплава МА2.

Образец	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
---------	----	----	----	----	----	----	----	----

Ст3	0,3	93–97	0,3	0,4	–	0,15–0,35	–	–
МА2	до 0,1	–	до 0,05	0,5	94–97	–	0.2	3–4

Для составления рабочих растворов были использованы следующие вещества: стирол-акриловая дисперсия Lacryl, винилтриметоксисилан (ВС), этиленгликоль.

В качестве фонового раствора при электрохимических исследованиях использовали боратный буферный раствор, содержащий 0.01 М NaCl. Перед исследованиями образцы (50 мм×20 мм×3 мм) шлифовали на станке наждачной бумагой различной зернистости (600, 800 и 1200 мкм), затем промывали в проточной и дистиллированной воде. Сушку образцов проводили в ацетоне и сжатым воздухом.

2.2. Измерение адгезии

Испытание покрытия на адгезию при отрыве проводилось с использованием электронного измерителя адгезии ПСО-МГ4 (Россия). Образцы с исследуемым покрытием помещали в фиксированный держатель. На поверхность алюминиевого штока диаметром 10 мм наносили суперклей и затем приводили в соприкосновение с исследуемыми образцами. После отверждения клея стык растягивали с постоянной скоростью 5 мм/мин. Для каждого теста было использовано пять повторяющихся образцов с указанным среднего значения.

2.3. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

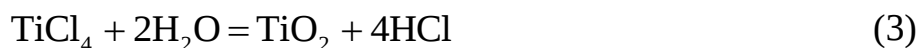
Рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) регистрировали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Omicron+ (FRG). Давление в камере анализатора не превышало 10^{-8} Торр. В качестве источника использовалось излучение рентгеновского Al-анода (энергия излучения 1486,6 эВ, мощность 200 Вт). Энергия пропускания анализатора установлена на 20 эВ. Энергия связи электронов калибровалась по пику электронов C1s, энергия связи которого принималась равной 285,0 эВ и обусловлена осевшими слоями диффузионных паров нефти. Для количественной оценки использовались сечения фотоионизации соответствующих электронных оболочек, взятые из [16]. Интегральные интенсивности пиков были получены после вычитания фона по методу Ширли [17] и подгонки наблюдаемых пиков к кривым Гаусса с учетом лоренцевой компоненты.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Алкоксидные гели на основе четырехвалентных соединений титана

Пористые покрытия TiO_2 широко используются в медицине в качестве катализаторов, пористых носителей, биосорбентов. Эти покрытия состоят из нанодисперсных частиц TiO_2 , нанесенных на подложку механическим или химическим путем. Наиболее

простым и технически доступным способом получения таких покрытий является осаждение из геля TiO_2 по реакции:



В результате протекания этой реакции образуется дисперсный гель TiO_2 , который при желатинизации на поверхности металла образует пористый слой слабо связанных между собой частиц. На рисунке 1 показано СЭМ-изображение поверхности стального образца с осажденным из геля слоем TiO_2 .

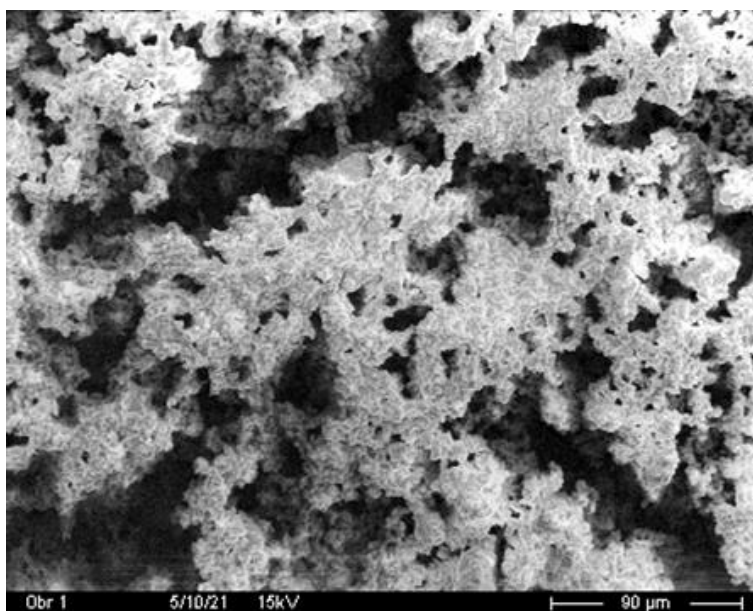
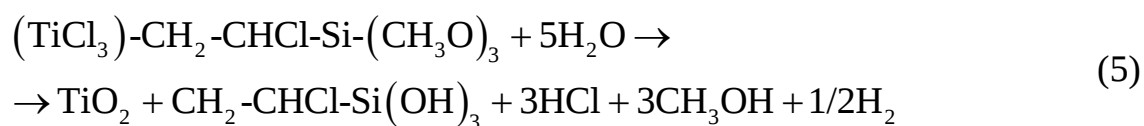
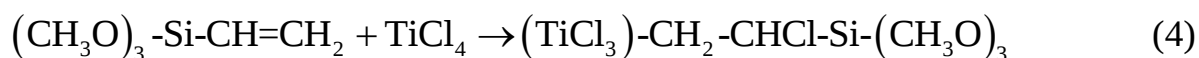


Рисунок 1. СЭМ-изображение поверхности стали с осажденным слоем TiO_2 .

Механическая прочность и адгезия к поверхности стали такого слоя очень малы. Кроме того, реакционная способность TiCl_4 чрезвычайно высока, и без специально принятых мер использование этого реактива весьма затруднительно. Нами был предложен способ получения геля, с помощью которого удастся получать слой TiO_2 на поверхности стали с высокими эксплуатационными свойствами. При смешивании TiCl_4 с винилтриметоксисиланом образуется комплексное соединение TiRSi , которое при гидролизе в щелочном растворе образует гель, состоящий из TiO_2 и силанола $\text{CH}_2\text{-CHCl-Si(OH)}_3$ по реакциям:



Силанолы в результате протекания реакции поликонденсации образуют на поверхности металла полимерные структуры, внутри которых находятся наночастицы

TiO₂. Были проведены РФЭС исследования поверхности образцов Ст3 после осаждения геля TiRSi на их поверхность. На рисунке 2 приведены РЭ-спектры осажденного на Ст3 композиционного покрытия. На этом рисунке линии Si2p и Ti2p принадлежат соединениям титана и кремния в композиционном покрытии.

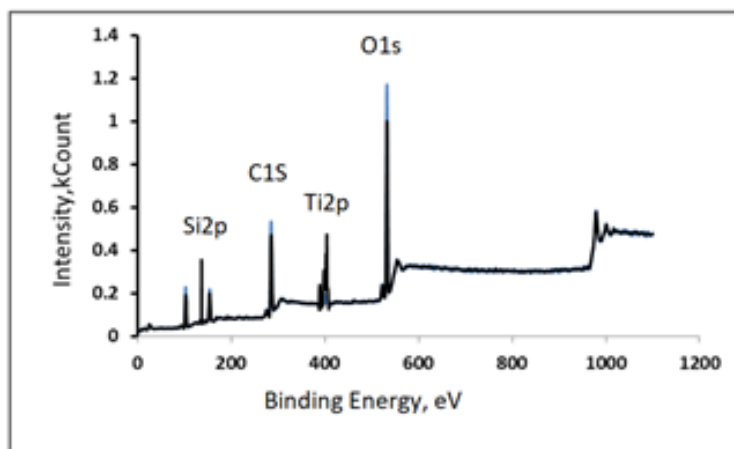


Рисунок 2. РЭ-спектры композиционного покрытия.

Для определения химического состояния титана в композиционном покрытии были сняты спектры Ti2p, показанные на рисунке 3.

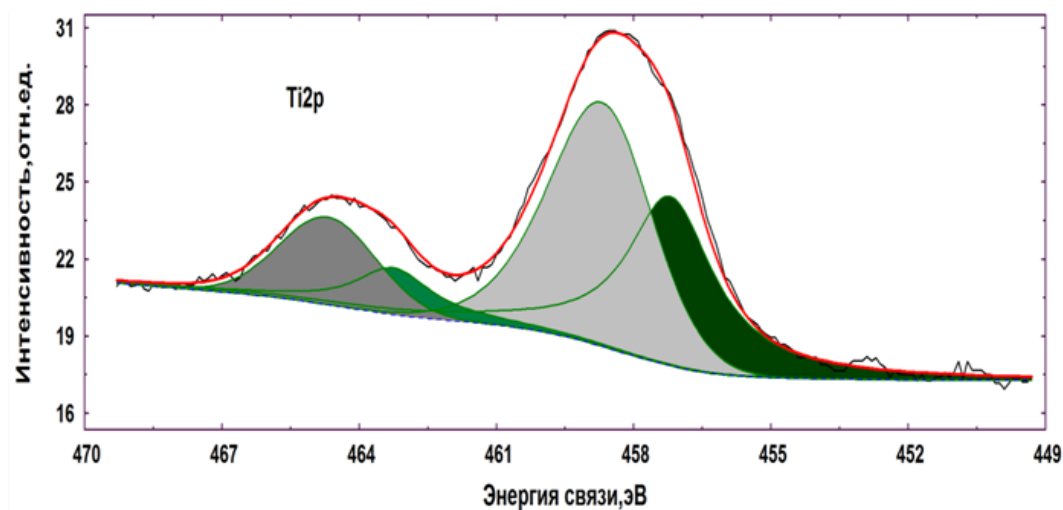


Рисунок 3. РЭ-спектры Ti2p композиционного покрытия.

На спектре Ti2p пик с энергией 457,4 эВ принадлежит молекулам TiRSi, а пик с энергией 458,7 эВ – молекулам TiO₂. Из рисунка видно, что в композиционном покрытии находятся значительные количества негидролизированных молекул TiRSi. После отжига покрытия при T=150°C количество TiO₂ в нем увеличивается до 80-90% (Рисунок 4).

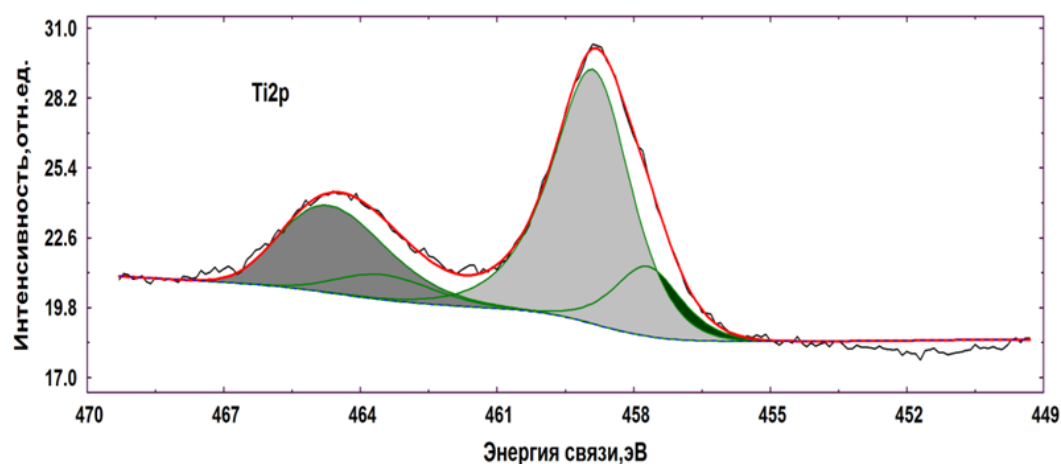


Рисунок 4. РЭ-спектры $Ti2p$ композиционного покрытия после отжига при $T = 150^{\circ}C$ в течение 20 минут.

На рисунке 5 показано СЭМ-изображение композиционного покрытия из геля, содержащего в мицеллах $TiRSi$ -композицию.

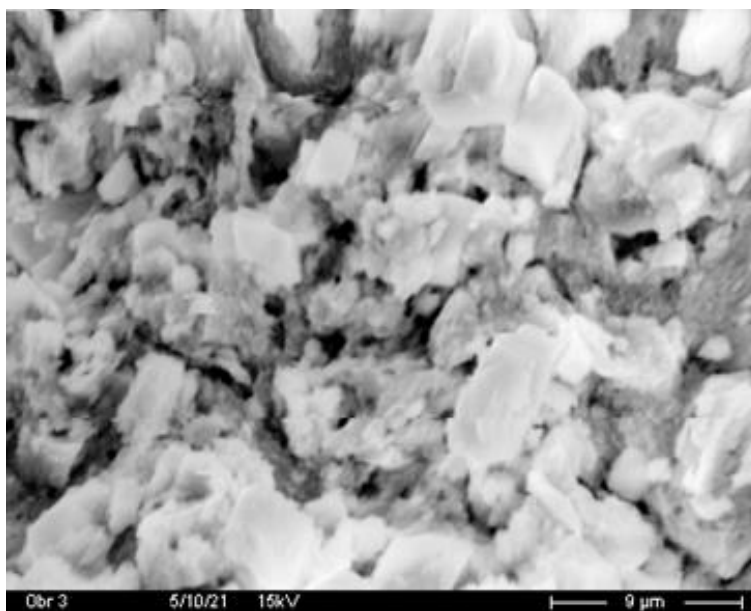


Рисунок 5. СЭМ-изображение поверхности стали с композиционным покрытием из геля $TiRSi$.

Из рисунка видно, что композиционное покрытие состоит из кристаллов TiO_2 , помещенных в силоксановую полимерную матрицу. Количество полимерной составляющей в покрытии зависит от соотношения компонентов в уравнении реакции (4–5). Механическая прочность и адгезия такого покрытия значительно больше, чем при осаждении чистого TiO_2 .

3.2. Полимеризуемые гели на основе органосилоанов

Винилтриметоксисилан (ВС) является эффективным ингибитором коррозии полимерного типа. Метокси-группы ВС гидролизуются при добавлении воды в систему. Образующиеся силанольные группы Si-OH могут вступать в реакцию с гидроксидами металла на поверхности подложки с образованием прочной химической связи. После гидролиза силанольные группы могут взаимодействовать друг с другом с образованием полимерного покрытия. Конечным результатом взаимодействия ВС с металлом является образование плотного покрытия с высокими барьерными свойствами. Обычно органосилоаны применяют для защиты металлов от атмосферной коррозии. Для охлаждающих систем эти соединения не используются, поскольку в водном растворе происходит неконтролируемая полимеризация органосилоанов. Однако, если отделить органосилоаны от водного раствора, а полимеризацию проводить только на поверхности металла, они могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии в охлаждающих системах. Для этих целей наиболее пригодными являются полимеризуемые дисперсии. Была исследована дисперсия, в состав которой входил раствор ВС в гидрофобном растворителе CHCl_3 . Дисперсия стабилизировалась ПАВ Strodex TH-100. Структурная модель полимеризуемой дисперсии показана на рисунке 6.

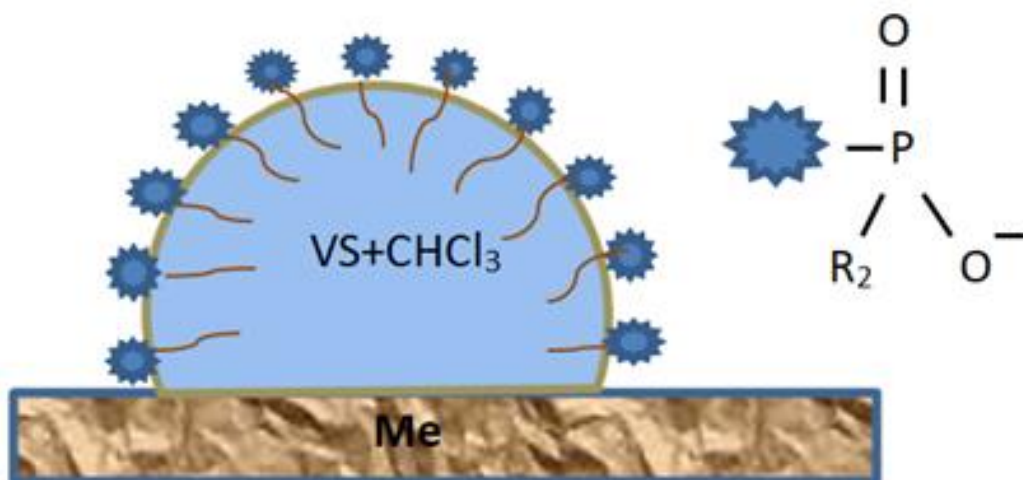


Рисунок 6. Структурная модель полимеризуемой дисперсии.

При столкновении с поверхностью металла мицеллы коагулируют, при этом молекулы ВС накапливаются на межфазной границе, а гидрофобный растворитель выводится из реакции. Для оценки защитного действия гидрофобной дисперсии были проведены электрохимические исследования. На рисунке 7 приведены потенциодинамические кривые в фоновом электролите: $0.4 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.01 \text{ M NaCl}$ pH 6.7.

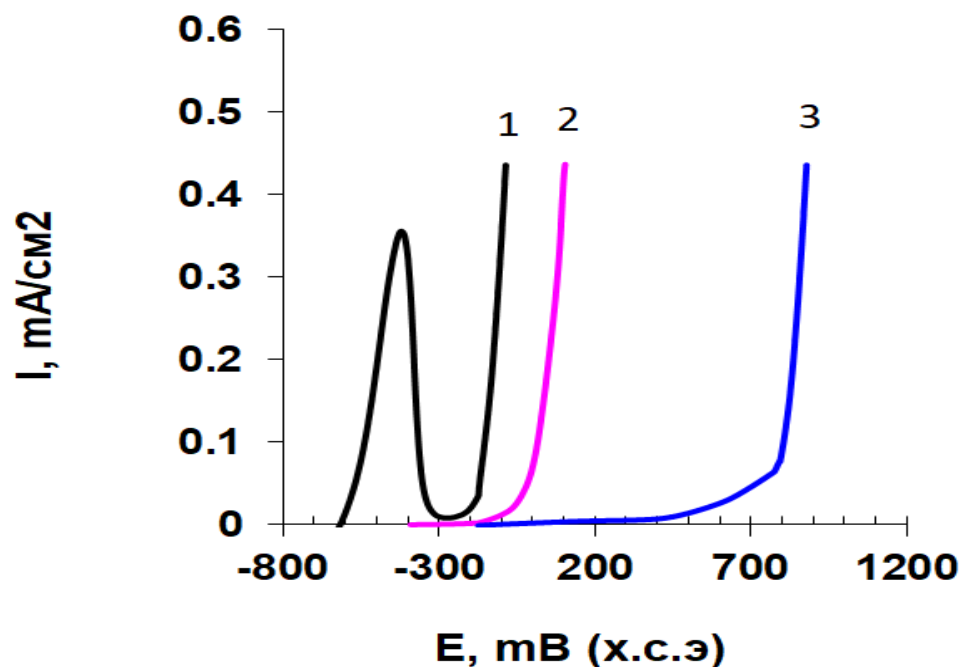


Рисунок 7. Результаты электрохимических исследований Ст3 в фоновом растворе с добавлением гидрофобных ингибиторных дисперсий: 1 – Ст3 в фоновом растворе, 2 – Ст3+1% Strodex TH-100, 3 – Ст3 в растворе дисперсии 0.01 моль/л ВС+1% Strodex.

Из данных, представленных на рисунке 7, видно, что потенциал питтингообразования в гидрофобной дисперсии смещается в анодную сторону примерно на 1.2 В. Добавка в фоновый раствор Strodex также приводит к смещению потенциала питтингообразования, но в значительно меньшей степени. Проведенные электрохимические испытания свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости низкоуглеродистой стали в водных растворах, содержащих дисперсию ВС+CHCl₃.

Высокая коррозионная стойкость Ст3 связана с формированием на его поверхности полимерного слоя, обладающего высокими барьерными свойствами. В проточных системах эффективность защитного действия полимеризуемых дисперсий возрастает за счет облегчения процесса коагуляции мицелл на поверхности стали. В водных растворах ВС образует полимерные пленки на поверхности металла в две стадии. На первой стадии происходит гидролиз молекул ВС с образованием силанолов. Далее силанолы в результате протекания реакции гидролитической конденсации образуют полимерные структуры (R-Si-O-Si-R)OH_n, которые с течением времени или в результате температурного отжига превращаются в трехмерные плотно упакованные силоксановые структуры (-O-Si-O-)_n. Согласно данным [18] на поверхности Ст3 в водных растворах ВС образуются силанольно-силоксановые структуры толщиной 3-4 нм.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были проведены исследования поверхности стальных образцов после выдержки в дисперсии ВС+CHCl₃ в течение 60 минут при постоянном перемешивании и

температуре 60°C. В таблице 2 приведен химический состав защитного слоя на поверхности стали. Образцы после выдержки в дисперсии тщательно промывались в дистиллированной воде с использованием ультразвука.

Таблица 2. Химический состав защитного покрытия на Ст3 после выдержки в дисперсии ВС+CHCl₃.

Образец	Fe, % ат.	Si, % ат.	C, % ат.	O, % ат.
Ст3	2.1	11.2	52.5	34.2

Наличие атомов кремния и значительного количества углерода в покрытии свидетельствуют о наличии органосиланового покрытия. На рисунке 8 приведены РЭ-спектры Si2p, на которых, после разложения на составляющие, можно выделить два пика.

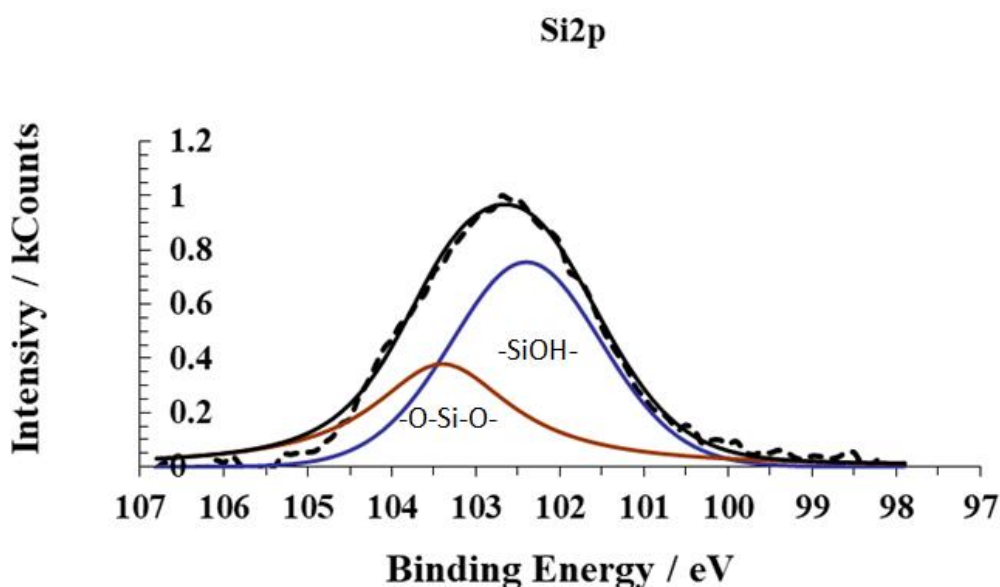


Рисунок 8. РЭ-спектры Si2p защитного покрытия на Ст3.

Пик с энергией 102.4 эВ принадлежит силанольным, а пик с энергией 103.4 эВ – силоксановым структурам. Приведенные на рисунке 8 спектры указывают на частичную полимеризацию ВС на поверхности стали при коагуляции дисперсии. На рисунке 9 приведены РЭ-спектры Fe3p.

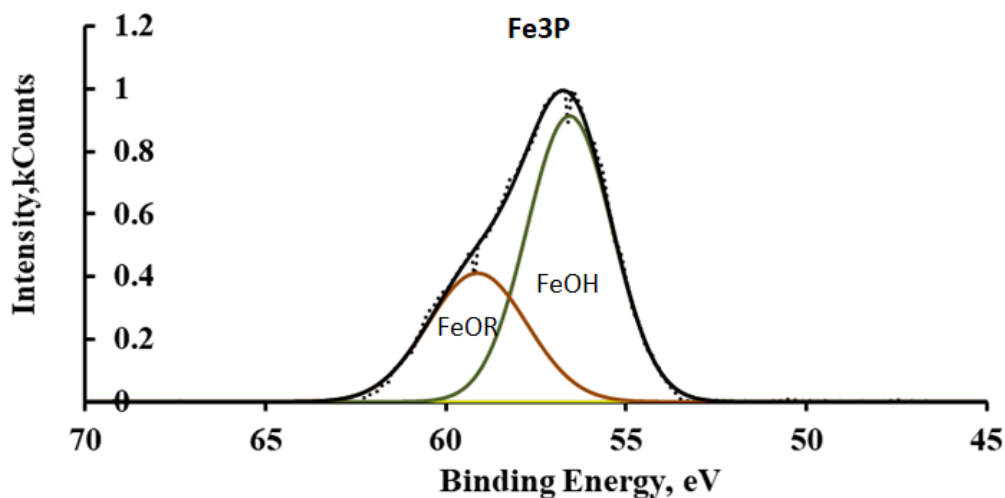
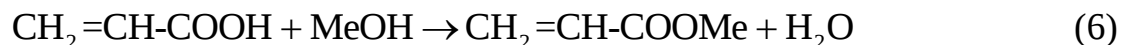


Рисунок 9. РЭ-спектры Fe3р защитного покрытия на Ст3.

Как видно из представленного на рисунке 9 РЭ-спектра, атомы железа присутствуют в покрытии в виде гидроксида железа подложки и комплексного соединения в составе полимерной пленки. Количество атомов железа в полимерном покрытии незначительно и его присутствие не оказывает существенного влияния на защитные свойства пленки. Барьерные свойства полимерного покрытия, образующегося на поверхности Ст3 в дисперсии ВС+CHCl₃, определяются его толщиной и плотностью структуры. Толщина полимерного покрытия согласно РФЭС-исследованиям составляет 8–10 нм и меняется незначительно в диапазоне температур 30–50°C. Структура покрытия зависит от концентрации дисперсии и времени эксплуатации оборудования.

3.3. Полимеризуемые гели на основе стирол-акриловой дисперсии

Для защиты металлов от атмосферной коррозии применяют стирол-акриловые дисперсии (САД). В состав этих дисперсий входит акриловая кислота, которая вступает в химическую реакцию с гидроксидами металлов по уравнению:



В результате протекания реакции конденсации происходит образование прочной химической связи САД с металлами. Нами были проведены исследования взаимодействия стирол-акриловой дисперсии с магниевым сплавом МА2. Магниевые сплавы широко используются в медицине в качестве имплантатов и других изделий. Низкая химическая стойкость этих сплавов в водных растворах требует применения их защиты с помощью конверсионных покрытий. Обычно для этих целей применяют химическое или электрохимическое оксидирование. Для магниевых сплавов химическое оксидирование применяется редко из-за сложности образования пористых покрытий, а электрохимическое оксидирование не всегда может быть

реализовано для изделий сложной формы. Стирол-акриловая дисперсия активно взаимодействует с поверхностью магниевых сплавов с образованием пористых магнийорганических покрытий. На рисунке 10 показано СЭМ-изображение поверхности магниевого сплава МА2 после взаимодействия со стирол-акриловой дисперсией.

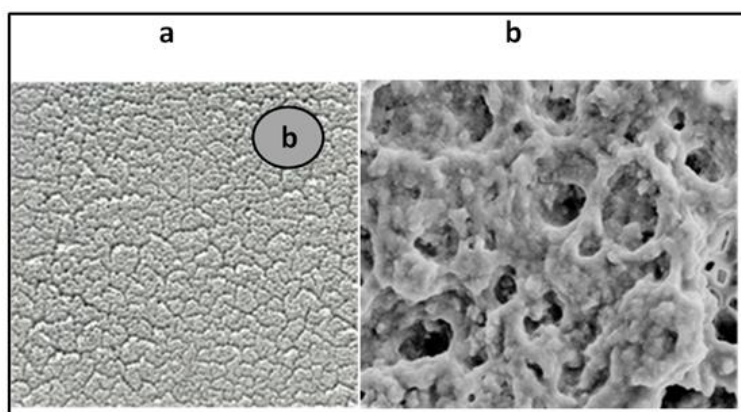


Рисунок 10. СЭМ-изображение поверхности магниевого сплава МА2 после взаимодействия со стирол-акриловой дисперсией.

Видно, что покрытие состоит из крупных зерен, в состав которых входят монолитные полимеры с сильно развитой пористой структурой. С помощью РФЭС были проведены исследования химического состава полимерной пленки на магниевых образцах. На РЭ-спектрах $Mg2p$ полимерного покрытия на магниевом сплаве были обнаружены пики, принадлежащие соединению $Mg(OH)_2$ и углеродсодержащим соединениям магния (Рисунок 11).

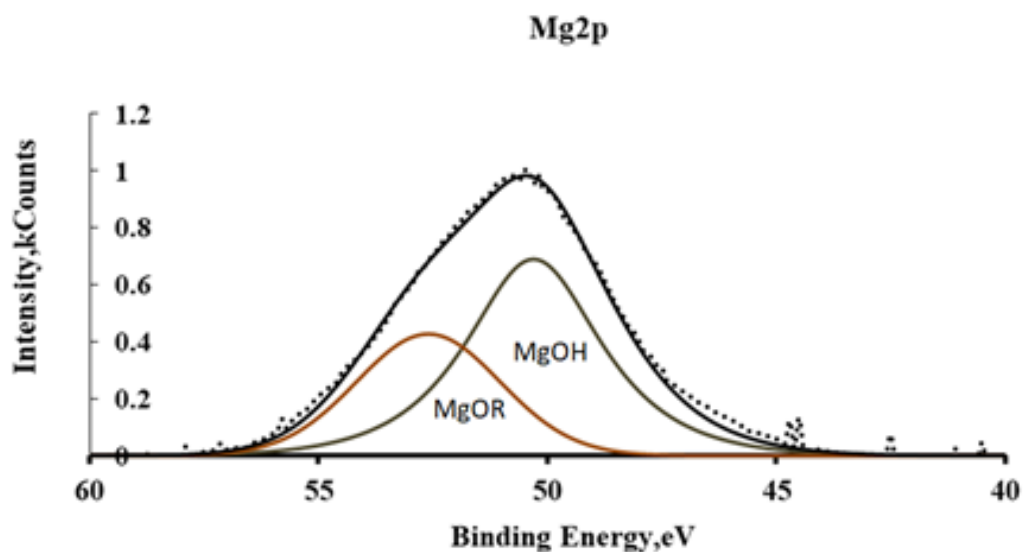


Рисунок 11. РЭ-спектры $Mg2p$ полимерной пленки на магниевом сплаве.

На рисунке 12 приведены РЭ-спектры C1S конверсионного покрытия.

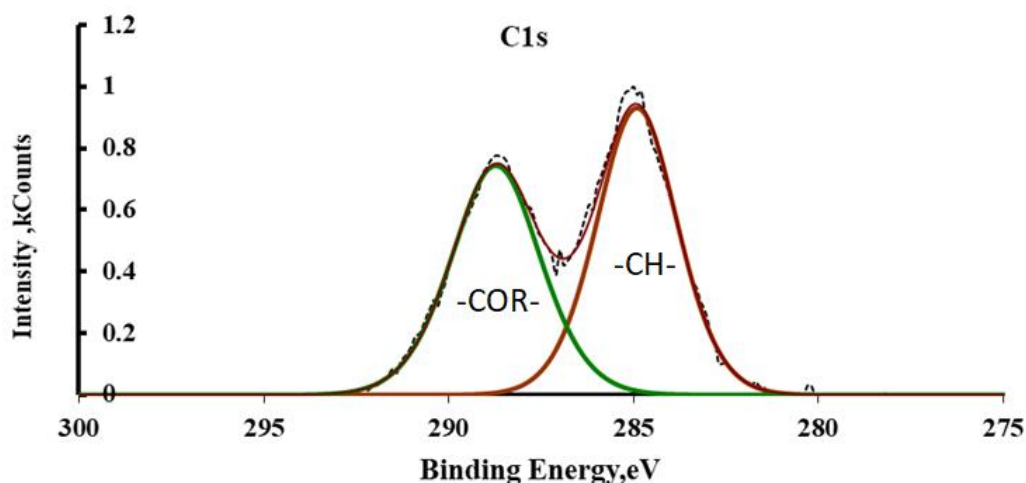
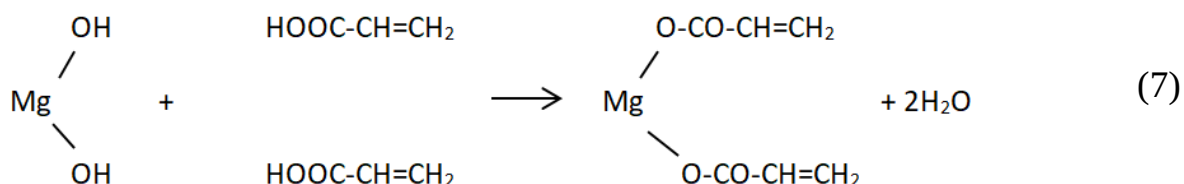


Рисунок 12. РЭ-спектры C1S конверсионного покрытия.

На них пик с энергией 287.6 эВ принадлежит углероду в карбонильных соединениях магния, образующихся по реакции (7).



Проведенные выше исследования указывают на высокую химическую активность стирол-акриловой дисперсии по отношению к магниевым сплавам. В результате такого взаимодействия на поверхности магния формируется пористая полимерная структура, состоящая из магний органических соединений. Измерение адгезии на отрыв с помощью электронного измерителя адгезии ПСО-МГ4 указывает на высокую адгезионную силу конверсионного покрытия к сплаву МА2, равную 6.1 мПа, что в 4–5 раз больше адгезии алкидных красок к чистой поверхности магниевых сплавов. Такие конверсионные покрытия могут быть использованы для различных применений, в том числе и как праймеры перед нанесением лакокрасочных материалов.

Выводы

Рассмотрены механизмы взаимодействия полимеризуемых гелей с поверхностью низкоуглеродистой стали Ст3 и магниевое сплава МА2. Показано, что полимеризуемые гели являются эффективными ингибиторами коррозии в водных охлаждающих системах и для защиты металлов от атмосферной коррозии. Защита металлов обеспечивается полимерными покрытиями, которые образуются в

результате желатинизации полимеризуемых гелей. Показано, что высокая адгезия полимерных покрытий связана с химическим взаимодействием гелей с поверхностью магниевых и стальных сплавов. При взаимодействии стирол-акриловой дисперсии с магниевыми сплавами образуется пористое покрытие с хорошей адгезией. Такие покрытия могут быть использованы как эффективные праймеры перед нанесением красок. Преимуществом полимеризуемых гелей является разделение полимерообразующих компонентов и дисперсионной среды. За счет этого достигается высокая стабильность рабочих растворов и делает возможным длительного их использования и складского хранения. Рассмотрен механизм взаимодействия алкоксидного геля на основе TiCl_4 и винилтриметоксисилана с поверхностью Ст3. Исследован химический состав и морфология покрытий, полученных с помощью предложенного геля. Показано, что при введении в водные растворы органических солей четыреххлористого титана образуется алкоксидный гель, который может быть использован для получения конверсионных покрытий на металлах.

Список литературы:

1. Q. Wang, S. Fu, T. Yu, Emulsion polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 1994, **19**, no. 4, 703–753. doi: [10.1016/0079-6700\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90031-0)
2. H. Kawaguchi, Functional polymer microspheres, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**, no 8, 1171–1210. doi: [10.1016/S0079-6700\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00024-1)
3. A. Gharieh, S. Khoei, A.R. Mahdavian, Advances in colloid and interface science emulsion and miniemulsion techniques in preparation of polymer nanoparticles with versatile characteristics, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, **269**, 152–186. doi: [10.1016/j.cis.2019.04.010](https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.010)
4. W. Wang, M.-J. Zhang and L.-Y. Chu, Functional polymeric microparticles engineered from controllable microfluidic emulsion, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, no. 2, 373–384. doi: [10.1021/ar4001263](https://doi.org/10.1021/ar4001263)
5. J.P. Rao and K.E. Geckeler, Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, no. 7, 887–913. doi: [10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001)
6. С.Н. Степин, Т.В. Николаева и П.В. Гришин, Применение водно-дисперсионных материалов на основе акриловых сополимеров для антикоррозионной защиты металлов, *Вестник Казанского технологического университета*, 2014, **17**, № 6, 219–220.
7. G.A. Howarth, Polyurethanes, polyurethane dispersions and polyureas: Past, present and future, *Surf. Coat. Int. Part B*, 2003, **86**, no. 2, 111–118. doi: [10.1007/BF02699621](https://doi.org/10.1007/BF02699621)
8. P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen and C.E. Weinel, Anticorrosive coatings: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2009, **6**, no. 2, 135–176. doi: [10.1007/s11998-008-9144-2](https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2)

-
9. R. Kasemann and H.K. Schmidt, Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites. *New J. Chem.*, 1994, **18**, no. 10, 1117–1123. doi: [10.22028/D291-24466](https://doi.org/10.22028/D291-24466)
 10. G. Schottner, Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3422–3435. doi: [10.1021/cm011060m](https://doi.org/10.1021/cm011060m)
 11. S.V. Lamaka, M.F. Montemor, A.F. Galio, M.L. Zheludkevich, C. Trindade, L.F. Dick and M.G.S. Ferreira, Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 4773–4783. doi: [10.1016/j.electacta.2008.02.015](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.015)
 12. S.Y. Zhang, Q. Li, J. Fan, W. Kang, W. Hu and X.K. Yang, Novel composite films prepared by sol-gel technology for the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy, *Prog.Org.Coat.*, 2009, **66**, no. 3, 328–335. doi: [10.1016/j.porgcoat.2009.08.011](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.011)
 13. A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, N.N. Voevodin and M.S. Donley, Nanostructured sol-gel derived conversion coatings based on epoxy- and amino-silanes, *Prog.Org. Coat.*, 2003, **47**, no. 3–4, 207–213. doi: [10.1016/S0300-9440\(03\)00140-1](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00140-1)
 14. X. Pan, J. Wu, Y. Ge, K. Xiao, H. Luo, S. Gao and X. Li, Preparation and characterization of anticorrosion Ormosil sol-gel coatings for aluminum alloy, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, **72**, 8–20. doi: [10.1007/s10971-014-3414-5](https://doi.org/10.1007/s10971-014-3414-5)
 15. R.B. Figueira, C.J.R. Silva and E.V. Pereira, Influence of experimental parameters using the dip-coating method on the barrier performance of hybrid sol-gel coatings in strong alkaline environments, *Coatings*, 2015, **5**, no. 2, 124–141. doi: [10.3390/coatings5020124](https://doi.org/10.3390/coatings5020124)
 16. R.A. Waldo, An iteration procedure to calculate film compositions and thicknesses in electron-probe microanalysis, *Microbeam Analysis*, 1988, 310–314.
 17. P.J. Cumpson and M.P. Seah, Elastic scattering correction in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use on overlayer/substrate experiments, *Surf. Interface Anal.*, 1997, **25**, no. 6, 430–446. doi: [10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199706\)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7)
 18. Yu. Makarychev, N. Gladkikh, I. Arkhipushkin and Yu. Kuznetsov, Corrosion inhibition of low-carbon steel by hydrophobic organosilicon dispersions, *Metals*, 2021, **11**, no. 8, 1269. doi: [10.3390/met11081269](https://doi.org/10.3390/met11081269)

Application of polymerizable and alkoxide gels for formation of conversion coatings on metals

Yu.B. Makarychev*, O.Yu. Grafov 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: makarychev-1949@mail.ru

Abstract

The application of polymerizable and alkoxide gels for the formation of porous coatings on metals has been investigated. The basic principles of construction of polymerizable gels and their advantages over partial gels, which are obtained from highly dispersed metal oxides, are noted. The morphology and chemical composition of the surface of steel and magnesium alloys modified with the help of gels have been studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that when styrene-acrylic dispersion interacts with magnesium alloy, a porous structure consisting of organomagnesium and polymer structures is formed on its surface. A uniform polymer coating with good adhesion to the substrate is formed on the surface of low carbon steel. The mechanism of formation of porous titanium dioxide structures on the steel surface obtained by sol-gel technology is considered. It is shown that the inclusion of organosilanes in the composition of porous titanium dioxide gel significantly increases the mechanical strength of the coating and its adhesion to the steel surface.

Keywords: *polymerizable gels, conversion coatings, X-ray photoelectron spectroscopy, adhesion.*

УДК 620.193.2:620.193.7

Влияние ингибиторов на основе октановой кислоты на коррозионно-электрохимические свойства оксидно-керамических покрытий $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ на нелегированной стали

С.М. Решетников, А.В. Тюкалов* и Е.В. Харанжевский

*ФГБОУ ВО “Удмуртский государственный университет”, 426034, г. Ижевск,
ул. Университетская, 1
e-mail: teentyk@mail.ru

Аннотация

Исследовано влияние смесевых ингибиторов на основе октановой кислоты и соединений азота с отрицательной степенью окисления на коррозионные свойства оксидно-керамического покрытия состава $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$. Покрытие синтезировали путем лазерного спекания порошковой смеси на поверхности низкоуглеродистой нелегированной стали. В результате лазерной обработки на поверхности металла образуется оксидно-керамический слой, который обладает антифрикционными свойствами и высокой твердостью. Исследован фазовый состав и рельеф поверхности полученного композита. Установлено снижение коррозионной стойкости полученного композита в условиях электрохимической коррозии в среде нейтрального буферного раствора по сравнению с необработанной сталью. Для повышения коррозионной стойкости был применен метод ингибиторной обработки. В качестве ингибиторов применялись следующие композиции: октановая кислота, октановая кислота–гексаметиленetetрамин, октановая кислота–гидразин-гидрат и октановая кислота–2,4-динитрофенилгидразин. Ингибиторы наносились методами пропитки с последующим нагревом образцов до 120°C. Все исследованные смесевые ингибиторы повысили коррозионную стойкость материала к электрохимической коррозии в нейтральном боратном буферном растворе.

Ключевые слова: оксидно-керамическое покрытие, карбид бора, оксид висмута (III), оксид марганца (IV), антикоррозионные свойства, ингибиторная обработка.

Поступила в редакцию 25.07.24 г.; После доработки 1.08.2024 г.; Принята к публикации 10.08.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-174-184](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-174-184)

Введение

Актуальной областью материаловедения является исследование и разработка материалов с улучшенными триботехническими и защитными свойствами. При эксплуатации изделий большое значение имеет состояние поверхности изделия, что делает значимым разработку различных способов эффективной модификации

поверхности с целью улучшения механических и антикоррозионных свойств. Наибольшее распространение в машиностроении имеют детали и узлы, изготовленные из нелегированных сталей. Для соответствия современному уровню удельных нагрузок и широкому спектру рабочих сред применяют различные методы модификации поверхности, в том числе, такие, как методы термической и термомеханической модификации поверхности и нанесения различных покрытий [1]. Керамические покрытия на поверхности металлов значительно улучшают их физико-механические характеристики – твердость, износостойкость, жаростойкость и понижают коэффициент трения скольжения. Однако наличие таких неметаллических фаз на поверхности может ухудшить антикоррозионные свойства материалов на основе железа [2–5].

При перерывах в работе узлов трения, на их поверхности возможна конденсация влаги из воздуха, вследствие чего создаются условия для протекания электрохимической коррозии. В связи с этим для обеспечения длительной работоспособности изделий необходимо не только улучшение твердости и износостойкости поверхности за счет нанесения покрытий, но и обеспечение защиты поверхности от коррозии. Поэтому актуальным является исследование электрохимической коррозии в сталях с керамическими покрытиями на основе карбида и нитрида бора с добавлением оксидов металлов. Как показано в работах [6–9], добавление оксидов металлов, особенно оксидов висмута и марганца, существенно улучшают триботехнические свойства поверхности, устраняют задиры и резко снижают коэффициент трения скольжения, в том числе при работе без смазки. Однако положительный эффект от улучшения твердости и триботехнических свойств может оказаться недолговечным вследствие резкого ускорения коррозионных процессов в местах контакта стали с оксидной и нитридно-карбидной керамикой. В работах [10, 11] отмечено, что наличие карбидных и оксидных фаз в сталях может заметно изменить электрохимические свойства, в том числе значительно ухудшить коррозионную стойкость материалов.

В наших работах [2, 3, 12] было установлено, что повысить стойкость к электрохимической коррозии таких материалов можно путем применения ингибиторов коррозии.

В данной работе изучены коррозионно-электрохимические свойства образцов с нанесенным оксидно-керамическим покрытием на основе карбида бора, нитрида бора, оксида висмута (III) и оксида марганца (IV) на подложке из стали 10. В качестве модельной коррозионной среды использовали боратный буферный раствор (ББР) при $\text{pH}=7,4$ в условиях естественной аэрации. В качестве ингибиторов применялись смесевые композиции октановой кислоты с гексаметилентетрамином (ОК-ГМ), гидразингидратом (ОК-ГГ) и 2,4-динитрофенилгидразином (ОК-ДНФГ).

Ингибиторная способность карбоновых кислот как в индивидуальном виде, так и в виде смеси с органическими соединениями азота, исследована в работах [13–17]. Возможность применения гидразина и его производных в качестве ингибитора коррозии в условиях симуляции морской воды рассмотрена в

работе [18].

Методика эксперимента

Оксидно-керамическое покрытие синтезировали на поверхности образцов стали 10 с размерами $10 \times 10 \times 1$ мм методом высокоскоростной лазерной обработки смеси мелкодисперсных порошков со следующим составом (мас. %): B_4C – 60; BN – 14; MnO_2 – 13; Bi_2O_3 – 13. Порошковая смесь в виде суспензии наносилась на поверхность стали равномерным слоем с толщиной 50 мкм методом нанесения суспензии. В качестве жидкой дисперсионной среды при изготовлении суспензии использовался 5% раствор канифоли в этаноле.

В экспериментальной установке лазерной обработки использовали короткоимпульсный волоконный иттербиевый лазер (коммерчески доступный короткоимпульсный лазер LDesigner F1 с максимальной мощностью 50 Вт. $\lambda = 1,065$ мкм, $\tau = 40$ нс). Лазерная обработка порошковой смеси на поверхности стали проводилась за один проход в атмосфере аргона высокой чистоты. Энергия импульса была установлена на уровне 1 мДж при частоте 20 кГц, обеспечивая мгновенную мощность 25 кВт. При диаметре фокуса лазерного луча 30 мкм результирующая мгновенная плотность мощности составила $3,5 \cdot 10^{13}$ Вт/м². Лазерная обработка проводилась путем сканирования лазерным лучом по поверхности образца. Образованное оксидно-керамическое покрытие имело толщину 5 мкм. Подробную методику и параметры перемещения лазерного луча и лазерной обработки можно найти в ссылке [9].

Определение структурно-фазового состава проводилось методами рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии. Рентгеноструктурное исследование проводилось с использованием дифрактометра ДРОН-3 в Co-K α излучении по точкам, в диапазоне брэгговских углов 20–130°, шаг 0,05°, время набора импульсов в точке 5 с. Для оптической съемки поверхности образцов использовался комплекс для металлографического анализа Olympus GX53.

Коррозионно-электрохимическое поведение образцов изучали с помощью анодной поляризации в потенциодинамических условиях по методике, изложенной в работе [2, 3]. Нерабочая поверхность образцов изолировалась неэлектропроводным лаковым покрытием. Катодная тренировка образцов проводилась при потенциале –700 мВ в течение 5 минут. Поляризацию образцов проводили при скорости изменения потенциала 1 мВ/с. Использовали потенциостат модели IPC-Pro L и стандартную ячейку ЯСЭ-2 при температуре окружающей среды $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. В качестве модельного электролита использовали боратный буферный раствор с pH=7,4 (ББР 7,4). Выбор данного электролита обусловлен тем, что борат-ионы практически индифферентны по отношению к электродным материалам, т.е. не обладают ни свойством перевода их в пассивное состояние, ни свойством активации (нарушения пассивного состояния). Электрод сравнения – насыщенный хлорид серебряный, относительно которого приведены значения электродных потенциалов E мВ поляризуемых образцов. Ток i измерялся в мкА и относился к 1 см² поверхности электрода.

Октановая кислота (ОК) наносилась пипеткой Пастера на образцы по всей поверхности. Полученные образцы нагревали в печи до 120°C в течение 20 минут. Излишки жидкости удаляли с образцов с помощью салфетки.

Ингибиторы на основе ОК были приготовлены путем создания бинарных смесей с гексаметилентетрамином (ОК-ГМ), гидразин-гидратом (ОК-ГГ) и 2,4-динитрофенилгидразина (ОК-ДНФГ). Азотсодержащее вещество массой 1 г растворялось в 8 мл ОК при постоянном перемешивании и нагревании на водяной бане. Смесевые ингибиторы наносились пипеткой Пастера на образцы по всей поверхности. Полученные образцы нагревали в печи до 120°C в течение 20 минут. Излишки жидкости удаляли с образцов с помощью салфетки.

Результаты эксперимента и обсуждение

Результаты лазерной обработки

На рисунке 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа. Рентгенограмма показывает наличие следующих фаз: α -Fe, оксид марганца (Mn_3O_4), висмут металлический (Bi). Фазы карбида и нитрида бора при рентгеноструктурном анализе не обнаружены, что связано с образованием аморфной фазы карбида бора с включениями частиц нитрида бора размером 1–10 нм [6]. Контакт трех различных электропроводных компонентов между собой и поверхностью подложки может привести к возникновению локальных гальванических элементов, что может стать причиной повышенной электрохимической коррозии поверхности стали с нанесенным покрытием.

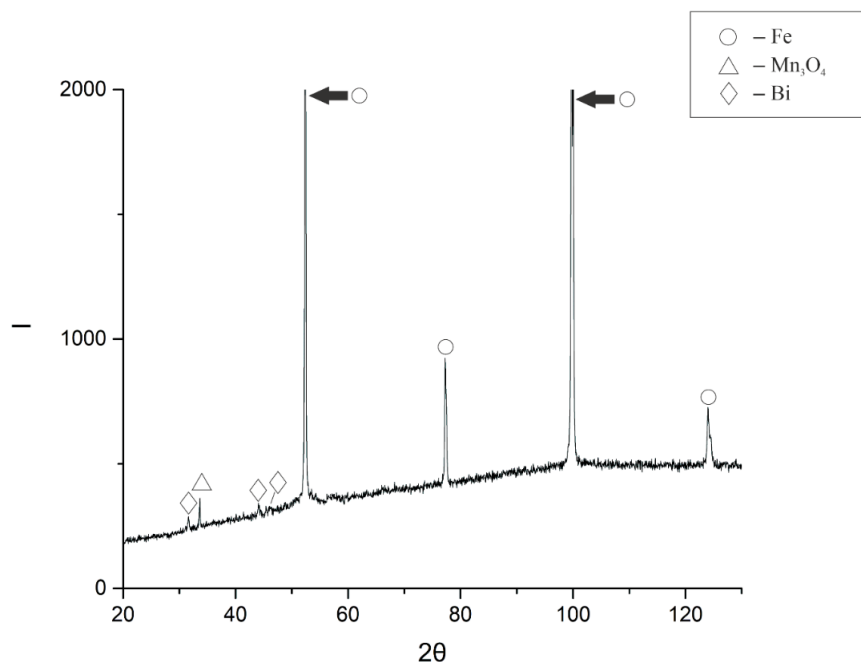


Рисунок 1. Результаты рентгеноструктурного анализа покрытия $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$. Условные знаки в верхней части рисунка соответствуют составу фаз на спектре.

Коррозионно-электрохимическое поведение

Известно [10], что оксидные, карбидные, силицидные и боридные включения обладают электрокаталитической активностью и устойчивостью к электрохимической коррозии. Однако контакт таких частиц с металлической фазой, например, с нелегированной сталью, может быть причиной электрохимической коррозии [11].

На рисунке 2 представлены снимки оптического микроскопа поверхности оксидно-керамического композита. Рельеф композита до обработки ингибитором и коррозионных испытаний (рисунок 2а) представляет из себя поверхность серо-серебристого цвета с большим количеством пор с размером около 1 мкм. На рисунке 2 поры видны в виде округлых точек с размером около 1 мкм. После анодной поляризации на поверхности композита необработанного ингибитором (рисунок 2б) образовались питтинги с размером до 30 мкм, а окраска поверхности приобрела более темный оттенок. При обработке композита ингибиторами на основе октановой кислоты, поверхность после анодной поляризации приобретает желто-золотистый цвет. Можно видеть, что на поверхности образцов, обработанных ингибиторами, анодная поляризация образование питтингов не вызывает.

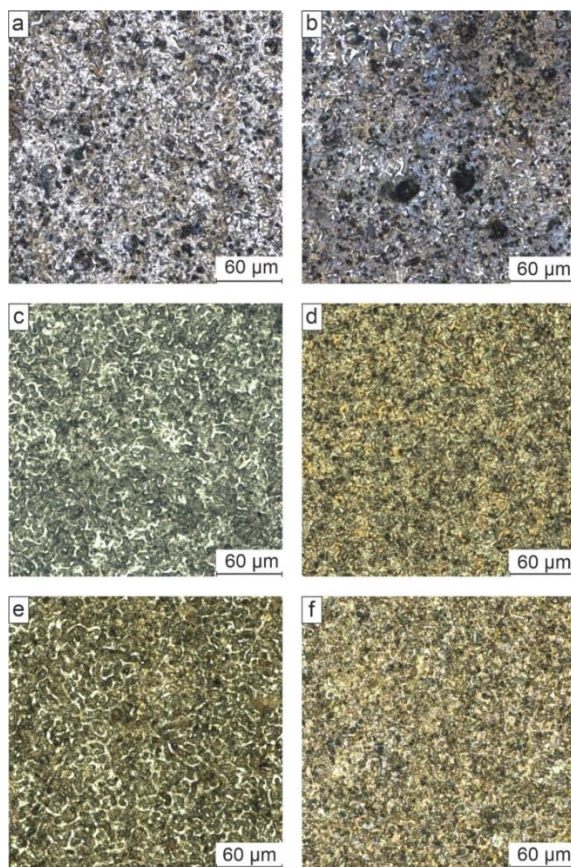


Рисунок 2. Изображения оптического микроскопа (увеличение $\times 500$) поверхности образцов с оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$: образцов без обработки ингибитором до анодной поляризации (а) и после (б); образцов после обработки ингибитором ОК-ГГ до анодной поляризации (с) и после (д); образцов после обработки ингибитором ОК-ДНФГ до анодной поляризации (е) и после (ф).

На рисунке 3 представлены анодные потенциодинамические кривые исследуемых образцов из стали 10, стали 10 с нанесением оксидно-керамического покрытия и стали 10 с нанесением оксидно-керамического покрытия после обработки октановой кислотой. Кривая анодной поляризации образца стали 10 имеет типичный вид материала, который легко пассивируется в среде боратно-буферного раствора при $\text{pH}=7,4$. При нанесении оксидно-керамического покрытия значение потенциала перепассивации практически не изменяется (таблица 1), но у образца с покрытием происходит увеличение тока анодного растворения при значении потенциала от +400 до +700 мВ. Предварительная обработка оксидно-керамического покрытия октановой кислотой приводит к снижению анодного тока в области пассивного состояния и к увеличению значения потенциала перепассивации.

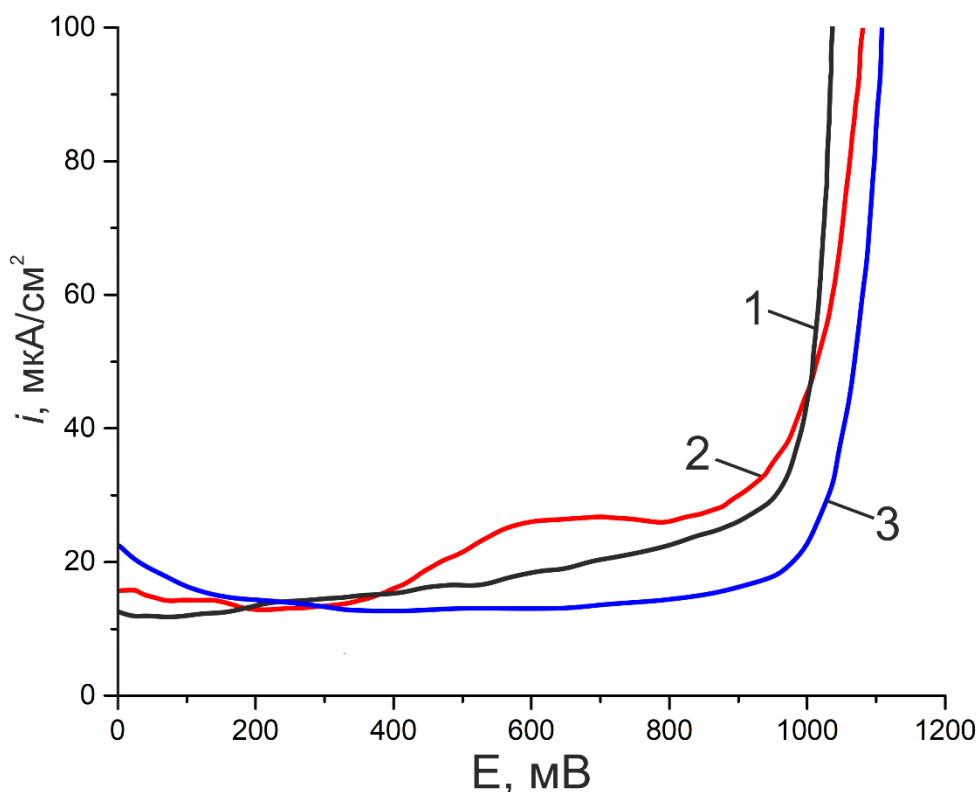


Рисунок 3. Кривые анодной потенциодинамической поляризации: 1 – сталь 10; 2 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $\text{B}_4\text{C}-\text{BN}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$; 3 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $\text{B}_4\text{C}-\text{BN}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ и ингибитором ОК.

В нашей предыдущей работе было показано, что сочетание октановой кислоты и соединений азота с отрицательной степенью окисления проявляют антикоррозионные свойства при электрохимической коррозии в нейтральных средах [12]. На рисунок 4 представлены анодные кривые, полученные при поляризации образцов с нанесенным покрытием после обработки смесевыми ингибиторами.

Помимо снижения токов анодного растворения, эффективность ингибиторов можно оценить по увеличению потенциала перепассивации. В таблице

представлены значения потенциалов перепассивации, полученные при изучении всех образцов, также анодные токи при потенциале пассивного состояния ($E = +600$ мВ).

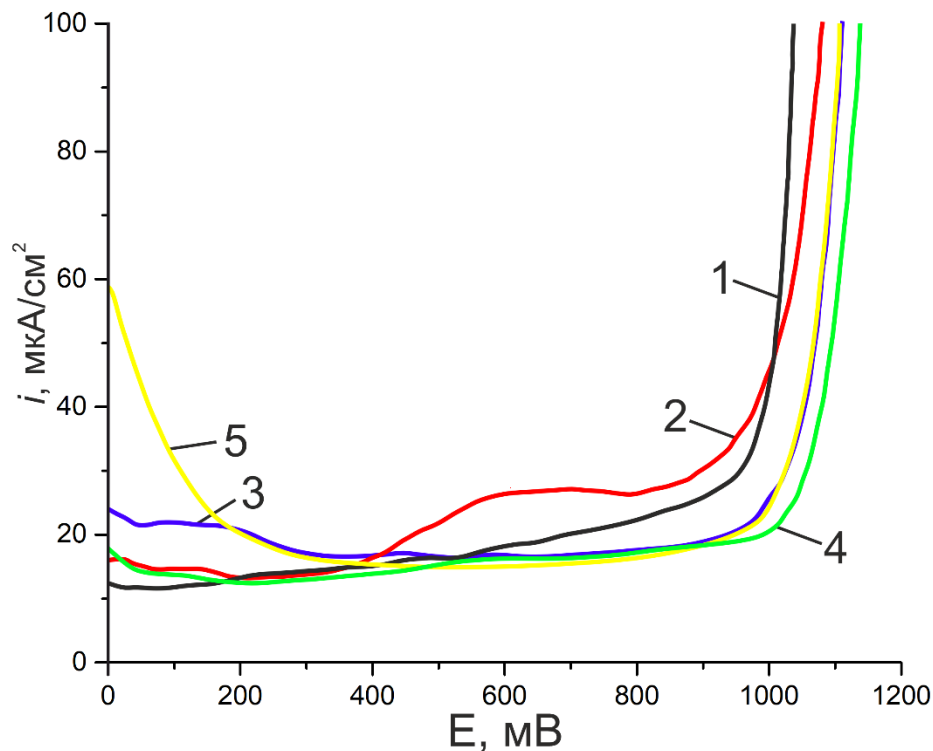


Рисунок 4. Кривые анодной потенциодинамической поляризации: 1 – сталь 10; 2 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ без обработки ингибитором; 3 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ с обработкой ингибитором ОК-ГМ; 4 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ с обработкой ингибитором ОК-ГГ; 5 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ с обработкой ингибитором ОК-ДНФГ.

Таблица 1. Значение тока в области пассивного состояния и потенциала перепассивации образцов с покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$

Образец	Ток в области пассивного состояния (+600 мВ), мкА	Потенциал перепассивации, мВ
Сталь 10 без покрытия	19	1003
Без обработки ингибитором	26	999
Обработка ОК	15	1053
Обработка ОК-ГМ	15	1051
Обработка ОК-ГГ	16	1083
Обработка ОК-ДНФГ	15	1052

Можно видеть, что все исследованные смесевые ингибиторы улучшают

антикоррозионные свойства исследованных образцов.

Выводы

1. Показана возможность нанесения на поверхность нелегированной стали оксидно-керамических покрытий $\text{B}_4\text{C}-\text{BN}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$, которые обладают хорошей адгезией к подложке, высокой твёрдостью и улучшенными триботехническими свойствами.
2. Исследованы коррозионно-электрохимические свойства образцов с полученными покрытиями в среде нейтрального боратного буферного раствора при $\text{pH}=7,4$. Увеличение токов анодного растворения, фиксированное в потенциодинамическом режиме, по сравнению с током анодного растворения образца стали 10, связано с ускорением анодного процесса вследствие растворения материала подложки.
3. Изучено влияние предварительной ингибиторной обработки образцов с покрытием на их коррозионно-электрохимические свойства. Установлено, что предварительная обработка образцов ингибиторами ОК, ОК-ГМ, ОК-ГГ, ОГ-ДНФГ с последующей термообработкой значительно снижает скорость анодного растворения, увеличивают потенциал перепассивации, тем самым повышая их коррозионную стойкость к электрохимической коррозии в данных условиях.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект №19-79-20012).

Литература

1. S.M. Reshetnikov, E.V. Kharanzhevskii and M.D. Krivilev, Corrosion-electrochemical behavior of composite layers produced by laser sintering of nanoscale iron-nickel powders, *Prot Met Phys Chem Surf.*, 2012, **48**, 729–734. doi: [10.1134/S207020511207012X](https://doi.org/10.1134/S207020511207012X)
2. A.V. Efimov, E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov, T.A. Pisareva and M.G. Gotsuk, Effect of inhibitors on the electrochemical corrosion of heatresistant ceramic coatings deposited on non-alloy steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, 2, 838–850. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-2-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-22)
3. E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov, A.V. Efimov, F.Z. Gil'mutdinov and M.D. Krivilev, Application of some inhibitors for improving the corrosion resistance of ceramic coatings deposited on non-alloy steel by short-pulse laser treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, 1, 44–55. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-2-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-22)
4. V.A. Katkar et al, Effect of the reinforced boron carbide particulate content of AA6061 alloy on formation of the passive film in seawater, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 9, 2700–2712. doi: [10.1016/j.corsci.2011.04.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.023)
5. D.B Miracle, Metal matrix composites—from science to technological significance, *Compos. Sci. Technol.*, 2005, **65**, 15–16, 2526–2540. doi: [10.1016/j.compscitech.2005.05.027](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027)

6. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov et al, Towards eliminating friction and wear in plain bearings operating without lubrication, *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 17362. doi: [10.1038/s41598-023-44702-6](https://doi.org/10.1038/s41598-023-44702-6)
7. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Effect of oxygen in surface layers formed during sliding wear of Ni–ZrO₂ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, **434**, 128174. doi: [10.1016/j.surfcoat.2022.128174](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128174)
8. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Tribological performance of boron-based superhard coatings sliding against different materials, *Wear*, 2021, **477**, 203835. doi: [10.1016/j.wear.2021.203835](https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203835)
9. E.V. Kharanzhevskiy et al, Ultralow friction behaviour of B₄C–BN–MeO composite ceramic coatings deposited on steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, **390**, 125664. doi: [10.1016/j.surfcoat.2020.125664](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125664)
10. Я.М. Колотыркин и В.М. Княжева, Свойства карбидных фаз и коррозионная стойкость нержавеющей сталей в сб. «Итоги науки и техники. Серия Коррозия и защита от коррозии». М.: ВИНТИБ 1974, **3**, 5–83
11. P. Linhardt, Twenty years of experience with corrosion failures caused by manganese oxidizing microorganisms, *Mater. Corros.*, 2010, **61**, no. 12, 1034–1039. doi: [10.1002/maco.201005769](https://doi.org/10.1002/maco.201005769)
12. E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov and A.V. Tyukalov, Effect of inhibitors on the corrosion and electrochemical properties of B₄C–FeO oxide-ceramic coatings on steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 771–782. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-21](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-21)
13. A.Yu. Luchkin et al, Screening of individual organic compounds as chamber corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 1, 257–265. doi: [10.17675/2305-6894-2021-11-1-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-11-1-14)
14. A.Yu. Luchkin, O.S. Makarova, S.S. Vesely et al, Ethylhexanoic acid as a chamber inhibitor of zinc-plated steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 586–596. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-11](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-11)
15. Патент № 2780332 С1 Российская Федерация, МПК С23F 11/00. Летучий ингибитор коррозии черных металлов: № 2022114639: заявл. 31.05.2022: опубл. 21.09.2022, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов, А.Ю. Лучкин; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.
16. A.Yu. Luchkin et al, Screening of individual organic compounds as chamber corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 1, 257–265. doi: [10.17675/2305-6894-2021-11-1-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-11-1-14)
17. I.V. Tsvetkova et al, Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 1, 107–119. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-1-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-6)

18. G.S. Suresh, C.L. Aravinda, M.F. Ahamed, S.M. Mayanna, Hydrazine and substituted hydrazine as corrosion inhibitors for mild steel in simulated seawater, *Indian J. Chem. Technol.*, 1999, **6**, 301–304.

The effect of octane acid-based inhibitors on the corrosion and electrochemical properties of B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ oxide ceramic coatings on non-alloy steel

S.M. Reshetnikov, A.V. Tyukalov* and E.V. Kharanjevsky

Udmurt State University, 426034, Izhevsk, Universitetskaya str., 1

*e-mail: teentyk@mail.ru

Abstract

The effect of mixed inhibitors based on octanoic acid and nitrogen compounds with a negative degree of oxidation on the corrosion properties of a ceramic oxide coating of the composition B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ has been studied. The coating was synthesized by laser sintering of a powder mixture on the surface of low-carbon non-alloy steel. As a result of laser treatment, an oxide-ceramic layer is formed on the metal surface, which has antifriction properties and high hardness. The phase composition and surface relief of the resulting composite are investigated. A decrease in the corrosion resistance of the resulting composite under conditions of electrochemical corrosion in a neutral buffer solution medium compared with untreated steel has been established. To increase the corrosion resistance, an inhibitory treatment method was applied. The following compositions were used as inhibitors: octanoic acid, octanoic acid-hexamethylenetetramine, octanoic acid-hydrazine hydrate and octanoic acid-2,4-dinitrophenylhydrazine. The inhibitors were applied by impregnation methods followed by heating of the samples to 120°C. All the studied compound inhibitors increased the corrosion resistance of the material to electrochemical corrosion in a neutral borate buffer solution.

Keywords: oxide-ceramic coating, boron carbide, bismuth (III) oxide, manganese (IV) oxide, anticorrosive properties, inhibitory treatment.