

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМЕНИ А. Н. ФРУМКИНА РАН

На правах рукописи

Семилетов Алексей Михайлович

**Пассивация металлов водными растворами солей органических кислот
и триалкоксисиланов**

специальность 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Кузнецов Ю.И.

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Ингибирование коррозии металлов в нейтральных водных средах	9
1.2 Триалкоксисиланы как ИК	21
1.3 ИК карбоксилатного типа.....	31
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	41
2.1 Объекты исследования и приготовление растворов	41
2.2 Электрохимические методы	43
2.3 Методы коррозионных испытаний	44
2.3.1 Гравиметрия	44
2.3.2 Испытания в камере тепла и влаги и камере солевого тумана	45
2.3.3 Определение защитных характеристик пленок ИК по методу Г.В. Акимова.....	46
2.4 Физико-химические методы исследования поверхности	47
2.4.1 Эллипсометрия	47
2.4.2 Рентгенофотозлектронная спектроскопия (РФЭС).....	53
ГЛАВА III. ПАССИВАЦИЯ И ИНГИБИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ДЕПАССИВАЦИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ТАС И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ С ИК	56
3.1 Пассивирующее действие ТАС по отношению к низкоуглеродистой стали Ст3	56
3.2 Усиление пассивирующего действия АЭАПТС композициями с органическими ИК, по отношению к низкоуглеродистой стали Ст3	61
3.3 Адсорбция АЭАПТС и ОСН на поверхности низкоуглеродистой стали Ст3	66
3.3.1 Адсорбция АЭАПТС.....	66
3.3.2 Адсорбция ОСН	69
3.4 Коррозионные испытания пленок, сформированных на поверхности Ст3 ТАС и их совместными композициями с ИК.....	70

ГЛАВА IV. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МАГНИЯ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ.....	76
4.1 Ингибирующее и пассивирующее действие анионоактивных ПАВ по отношению к техническому магнию	76
4.2 Ингибирование коррозии магния триазолами и их совместными композициями с ДОФ и ВС.....	84
4.3 Строение поверхностных слоев сформированных С1-БТА и ДОФ на поверхности магния.....	99
4.4 Коррозионные испытания пленок ИК, сформированных из водных растворов на поверхности магния.....	102
ГЛАВА V. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, МЕДИ И ЦИНКА ВОДНЫМИ ПАССИВИРУЮЩИМИ РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ ТАС И КАРБОКСИЛАТОВ.....	109
5.1 Ингибирование атмосферной коррозии алюминиевых сплавов ТАС и их композициями с карбоксилатами.....	109
5.1.1 АМг6	109
5.1.2 Д16	116
5.1.3 АД31.....	118
5.2 Защита меди от атмосферной коррозии карбоксилатами и ТАС.....	119
5.3 Пассивация цинка ИК карбоксилатного типа и ТАС	120
ВЫВОДЫ.....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	129
ПРИЛОЖЕНИЕ	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Атмосферная коррозия – наиболее распространённый вид коррозии металлов и сплавов, поскольку $\approx 80\%$ металлоконструкций эксплуатируется в атмосферных условиях. Её проявления настолько многочисленны и разнообразны, что совершенствование методов борьбы с ней не утратило своей актуальности и в настоящее время [1]. По данным разных источников ежегодно из-за коррозии теряется от 20 до 30 млн. тонн металла. На борьбу с ней приходится $\approx 50\%$ всех затрат на противокоррозионную защиту, которые в экономически развитых странах достигают 3-5 % валового продукта [1-4].

Продление сроков хранения и эксплуатации металлоконструкций и изделий – одна из основных целей решения проблемы атмосферной коррозии металлов. Для предотвращения преждевременного износа металлофонда, и повышения надежности металлического оборудования используют ингибиторы коррозии металлов (здесь и далее ингибиторы, ИК). За последние десятилетия ингибиторы существенно изменили многие классические средства защиты: масла, смазки, лакокрасочные и тонкопленочные консервационные покрытия. Они нашли широкое применение во всех сферах деятельности человека: при добыче и транспортировке топлива, в энергетике, строительстве, машиностроении, системах водоснабжения, микроэлектронике [1].

Одним из приоритетных направлений в ингибировании атмосферной коррозии, является создание на поверхности металла сверхтонких (наноразмерных) защитных пленок, которые, несмотря на малую толщину, позволяют перевести металл в пассивное состояние, тем самым обеспечивая его высокую коррозионную устойчивость в атмосферных условиях.

Кроме хороших антикоррозионных свойств, ингибитор коррозии (ИК) должен обладать низким токсичным и загрязняющим воздействием на окружающую среду и здоровье человека. Ужесточение экологических требований ставит вопрос о замене традиционных ингибиторов-окислителей

атмосферной коррозии (хроматов, нитритов) безопасными органическими соединениями и разработке композиций на их основе, способных использоваться при достаточно низких концентрациях в условиях эксплуатации металлических конструкций.

Способность многих солей органических кислот (карбоксилатов) не только переводить металлы и сплавы в пассивное состояние, но и стабилизировать его под воздействием агрессивных компонентов среды (хлоридов, сульфатов) позволяет использовать их в качестве ИК или в составе композиционных ИК синергетического механизма действия. Потенциальными соединениями способными усилить пассивирующее действие карбоксилатов могут быть различные триалкоксисиланы (ТАС), которые давно нашли применение в качестве промоторов адгезии и сшивающих агентов.

Исследование совместного действия различных ИК и разработка принципов создания эффективных ингибирующих композиций является важным направлением исследований в области противокоррозионной защиты металлов.

Цель работы

Выявление закономерностей пассивации ряда металлов и сплавов (низкоуглеродистая сталь, медь, магний, алюминиевые сплавы, цинк) водными растворами триалкоксисиланов и их композициями с солями органических кислот.

Задачи работы

1. Установить закономерности анодного растворения и пассивации низкоуглеродистой стали в нейтральном боратном буферном растворе, содержащем добавки ТАС и ИК карбоксилатного типа.
2. Выявить особенности формирования защитных нанослоёв на поверхности низкоуглеродистой стали наиболее эффективным ТАС и ИК карбоксилатного типа с помощью эллипсометрического метода *in situ*.

3. Установить закономерности ингибирования коррозии магния в боратных растворах производными триазола, ТАС, карбоксилатами и диоктиловым эфиром фосфорной кислоты (ДОФ). Оценить методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) состав слоев, сформированных этими ИК, и их защитную способность при экспозиции образцов во влажной атмосфере.

4. Выявить особенности защиты низкоуглеродистой стали, меди, цинка, магния и алюминиевых сплавов от атмосферной коррозии тонкопленочными покрытиями на основе солей высших карбоновых кислот жирного ряда и пути повышения её эффективности с помощью ТАС.

5. Разработать эффективные смесевые ИК на основе ТАС и ИК карбоксилатного типа.

Научная новизна

1. Впервые изучена эллипсометрическим методом *in situ* адсорбция из водных растворов [3-(2-аминоэтиламино)пропил]триметоксисилана и *N*-олеилсаркозина на окисленной и восстановленной поверхностях низкоуглеродистой стали.

2. Получены новые данные по влиянию ТАС на анодное поведение низкоуглеродистой стали в хлоридсодержащем боратном буферном растворе (рН 7.4). Выявлена высокая пассивирующая способность [3-(2-аминоэтиламино)пропил]триметоксисилана, по эффективности не уступающая многим ИК адсорбционного типа. В отличие от многих ТАС, водные растворы этого соединения сохраняют пассивирующие свойства по отношению к низкоуглеродистой стали в течение длительного времени (не менее 1 месяца).

3. Впервые показано повышение пассивирующих свойств водных растворов органических ИК (бензоата и олеата натрия, *N*-олеилсаркозина и др.) по отношению к низкоуглеродистой стали, меди, цинку, магнию и алюминиевым сплавам введением в них некоторых ТАС.

4. Методом РФЭС установлен состав наноразмерных поверхностных слоев на магнии, образованных адсорбцией диоктилового эфира фосфорной кислоты и 5-хлорбензотриазола.

Практическая значимость

1. Выявлена принципиальная возможность взаимного усиления пассивирующего и защитного действия органических ИК и ТАС.
2. Разработаны и исследованы новые эффективные пассивирующие композиции на основе ТАС для защиты металлов от атмосферной коррозии.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты измерения эллипсометрическим методом *in situ* адсорбции на низкоуглеродистой стали из водных боратных буферных растворов с рН 7.4 [3-(2-аминоэтиламино)пропил]триметоксисилана и *N*-олеилсаркозина;
- Особенности пассивации низкоуглеродистой стали в боратном буферном растворе в присутствии ТАС и карбоксилатных ИК;
- Результаты ингибирования коррозии магния в боратных растворах производными триазола, ТАС и ДОФ и их совместными композициями;
- Результаты исследований защитной способности пассивирующих составов на основе ТАС и органических ИК по отношению к низкоуглеродистой стали, меди, магнию, цинку и алюминиевым сплавам.

Апробация работы

Материалы диссертации представлены на международных конференциях: «Противокоррозионная защита – ключ к энергетической и экологической безопасности» (Москва, 2013), «Ингибиторы коррозии и накипеобразования. Мемориал И.Л. Розенфельда» (Москва, 2014), «10-ом Международном Фрумкинском симпозиуме» (Москва, 2015), «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» памяти Г.В. Акимова (Москва, 2016); Всероссийских конференциях: «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014), «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015), «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2015),

«Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2015 (Воронеж, 2015) и конференциях молодых учёных ИФХЭ РАН «Физикохимия» (Москва, 2013-2015).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 7 статей в рецензируемых изданиях и 8 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Ингибирование коррозии металлов в нейтральных водных средах

В развитии методов наноиндустрии, направленных на создание ультратонких слоёв на металлах, которые способны предотвратить появление на них коррозии, важную роль играет пассивация поверхности с использованием ИК [5,6]. ИК могут образовывать пассивирующие слои на металлах, часто полимолекулярные, но по толщине $d < 10$ нм, что делает их незаметными для невооруженного глаза и не изменяющими декоративных свойств поверхности изделий.

Ещё в 70-х XX в. установлено [7], что в нейтральных растворах железо можно перевести в пассивное состояние без образования на его поверхности оксидной пленки, только за счет адсорбции анионов органических ингибиторов. Это явление, названное «безоксидной» пассивацией железа, оказалось важным для теории и практики противокоррозионной защиты. Пассивация может осуществляться летучими ИК из паровой фазы [8, 9] и нелетучими - из водных или органических растворов [7, 10-13].

Согласно стандарту ISO 8044-2015 [14] ИК называют химические соединения или их композиции, «которые, присутствуя в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии металлов без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента». Защитное действие ИК обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции или образования с ионами металла труднорастворимых соединений. Замедление коррозии происходит из-за уменьшения активной площади поверхности металла и изменения энергии активации электродных реакций, лимитирующих коррозию металла, что позволяет разделять ингибиторы на:

- анодные ИК, тормозящие анодное растворение, в том числе способные вызывать пассивацию металла;
- катодные ИК, снижающие скорость катодного процесса;
- смешанные ИК, замедляющие оба процесса;

- ИК, ускоряющие катодную реакцию [15], в основе действия которых является электрохимическое превращение – восстановление. При этом металл переводится в пассивное состояние за счет образования на его поверхности тонкой защитной пленки оксида.

ИК могут быть классифицированы и по химической природе: окислители, ингибиторы адсорбционного и комплексообразующего типа, а также полимерные ингибиторы [6]. В общем случае эффективность ИК зависит от состава среды, природы металла и внешних условий (температура, давление). Специфичность действия ИК во многом определяется рН среды, поэтому их разделяют на ИК для кислых, нейтральных или щелочных сред.

ИК для нейтральных сред защищают различные системы охлаждения и промышленного водоснабжения, предотвращают коррозию металлических изделий в атмосферных условиях при хранении и транспортировке. Их часто наносят на поверхность металла в виде раствора или вводят как компонент лакокрасочного или воскового покрытия (контактные ИК). Летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) не требуют нанесения на защищаемую поверхность, благодаря своей летучести они, испаряясь, насыщают своими парами замкнутое пространство и из него адсорбируются на металле.

В качестве ЛИК широко применяются ИК типа аминов и их солей. Амины тормозят анодную реакцию ионизации металлов и практически не оказывают влияния на катодную реакцию восстановления O_2 [8]. Несмотря на большое разнообразие аминов, они не всегда могут применяться в качестве ЛИК, поскольку должны обладать равновесным давлением паров $p^o \geq 10^{-6}$ мм рт. ст., но и не слишком высоким, чтобы избежать чрезмерного испарения ЛИК и его потери в окружающую среду. Среди ЛИК для цветных металлов широко применяются азолы, например 1,2,3-бензотриазол [8, 16-18], который помимо меди защищает цинк [19] и серебро [20].

В нейтральных средах часто применяют анодные ИК, обеспечивающие устойчивое пассивное состояние металла. Такими ИК являются хроматы, фосфаты, молибдаты, нитриты и другие соли неорганических кислот, алкил-

или арилкарбоксилаты, аминокислоты, алкилфосфаты. Эффективными катодными ИК в водных нейтральных растворах являются катионы металлов, образующие малорастворимые гидроксиды (Zn^{2+} , Ca^{2+}), а также их комплексы, в первую очередь с полифосфатами и фосфонатами.

Окислительная способность ИК может придать ему высокие защитные свойства за счет облегчения пассивации металла, но реализация этих свойств сильно зависит от рН среды и наличия в ней агрессивных агентов (активаторов коррозии), в первую очередь анионов Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , HS^- и низших органических кислот. Наиболее известными ИК-окислителями, обладающими защитным действием по отношению ко многим металлам в широком диапазоне рН среды, являются соли хромовой кислоты. Однако они высокотоксичны, поэтому ведется поиск новых ИК, менее опасных с экологической точки зрения. Среди возможных заменителей хроматов важное место занимают ИК адсорбционного типа [6].

Для ИК адсорбционного типа важнее не окисление металла, которое может сильно замедляться или вообще не происходить в самом акте пассивации [7, 21, 22], а формирование прочно сцепленных с поверхностью металла защитных слоёв. Адсорбция ИК и формирование на поверхности металла защитных слоев связаны с химией поверхности и зарядом адсорбирующихся частиц, их способностью образовывать химические связи с металлом или продуктами его взаимодействия с компонентами агрессивной среды. Как правило, катионактивные ИК замедляют активное анодное растворение, т.е. эффективны в области потенциалов, меньших критического потенциала пассивации, или тормозят катодные реакции. Для предотвращения питтинговой коррозии более эффективны анионактивные ИК. Часто ИК используют в композициях с различными добавками для более эффективной защиты металлов в широком диапазоне электродных потенциалов.

ИК, не обладающие окислительными свойствами, но образующие труднорастворимые комплексы (соли) с ионами растворяющегося металла,

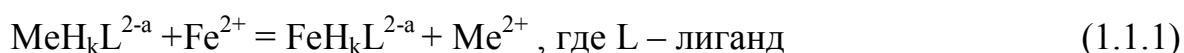
также способны обеспечить пассивацию металла. Их часто трудно отделить от адсорбционных ИК, поскольку они могут и не формировать толстых пленок комплексных соединений. Среди ИК комплексобразующего типа можно выделить две основные группы [6]. В первую входят гетероциклические соединения, способные образовывать в водных растворах нерастворимые комплексы, а вторая - состоит из комплексонов и комплексонов металлов.

В первой группе выделяются своей эффективностью широко применяемые азолы (имидазолы, триазолы, тиазолы), в первую очередь 1,2,3-бензотриазол (БТА) и его производные, преимущественно известные в качестве ИК для Cu и ее сплавов [23, 24]. Во второй группе ведущее место занимают Р-содержащие комплексоны, такие как 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновая (НТФ), этилендиамин-*N,N,N',N'*-тетраметилфосфоновая (ЭДФ) кислоты.

В работе [25] обобщены результаты ингибирования коррозии стали в воде, не содержащей солей жёсткости, и показано, что фосфонатные комплексы катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} защищают поверхность металла лучше, чем сами кислоты. Такие комплексы НТФ способны полностью предотвратить коррозию стали в мягкой воде. Комплексы 1,1-гидроксикарбокси-пропан-3-аминоди(метилфосфоновой) кислоты (ОКАДФ) или ЭДФ с этими металлами более эффективны, чем сами кислоты.

Важную информацию о механизме защиты стали комплексонов можно получить при изучении зависимости концентрации ИК (обеспечение максимального защитного эффекта) от константы устойчивости (K_y) рассматриваемого комплексона [26]. Концентрация комплексонового ИК, при которой он проявляет защитные свойства, зависит от K_y : при одинаковой природе катиона-комплексобразователя, например для катионов цинка, она повышается с увеличением K_y , поскольку снижается возможность образования $Zn(OH)_2$. Осаждение труднорастворимых гидроксидов, наряду с адсорбцией ИК способствует защите стали.

Защитные свойства фосфонатов двухвалентных металлов улучшаются с уменьшением растворимости их гидроксидов и ростом устойчивости комплексонатов до тех пор, пока значения их K_y не превысят значений, соответствующих фосфонатам Fe (II). Механизм защиты более устойчивыми комплексонатами также связан с электрофильным замещением (1.1.1) иона двухвалентного металла, но за счёт образования комплексонатов Fe (III), обладающих большей K_y , чем аналогичные комплексонаты Fe (II).



Интересно и совместное использование фосфонатов с окислителем. Механизм его действия сводится к восстановлению окислителя, в результате чего происходит повышение pH приповерхностного слоя раствора и дестабилизация фосфонатов металлов: в комплексах фактически происходит нуклеофильное замещение лиганда OH^- группами, приводящее к осаждению $\text{Me}(\text{OH})_x$, плохо растворимых в воде.

Учитывая механизм ингибирования коррозии фосфонатами, привлекает возможность их использования для создания на поверхности металла тонких пассивирующих пленок, предотвращающих атмосферную коррозию [27]. Наличие гидрофобных радикалов в молекуле фосфонатов также может способствовать решению этой задачи [28, 29].

Наиболее известным ИК фосфонатного типа является цинковый комплекс ОЭДФ (ОЭДФЦ), который способен образовывать устойчивые слои на поверхности металла при малых $C_{\text{ин}}$. При $C_{\text{ин}} = 0,1$ ммоль/л ОЭДФЦ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl происходит существенное снижение критического тока пассивации, а при $C_{\text{ин}} = 0,2$ ммоль/л – самопроизвольная пассивация стали и смещение потенциала локальной депассивации $E_{\text{пт}}$ в сторону более положительных значений [27]. ОЭДФЦ способен пассивировать сталь при меньших $C_{\text{ин}}$, чем известные ИК пассивирующего типа - фенилундеканонат ($\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$), (ФУН) или флюфенаминат натрия [$3-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$] $\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}$ (ФФН).

РЭ-анализ поверхности железа после контакта с раствором ОЭДФЦ (200 мг/л, рН 7.6) показал, что образуемая пленка невелика по толщине, цинк находится в ней в избытке по сравнению с его содержанием в ИК и на большей глубине, чем фосфор [30]. В начале формирования пленки происходит частичный распад комплекса, освобождающиеся катионы Zn^{2+} образуют с гидроксилами труднорастворимый гидроксид $Zn(OH)_2$, который экранирует поверхность, замедляет восстановление O_2 , а тем самым и коррозию.

Повысить защитные свойства фосфонатов можно их совместным применением с органическими ИК карбоксилатного и гетероциклического типов. В [31] показано, что ОЭДФЦ может использоваться для модификации поверхности низкоуглеродистой стали, усиливающей адсорбцию ОСН и БТА и защиту ее от коррозии. При использовании эквимольной смеси БТА и ОСН в качестве завершающей обработки поверхности стали, модифицированной раствором ОЭДФЦ, формируется покрытие устойчивое к коррозии в условиях термовлагокамеры Г-4 около 650 ч.

В работе [10] изучено влияние натриевых солей алкилфосфоновых кислот общей формулы $C_nH_{2n+1}PO_3Na_2$, при $n = 7 \div 10$ на анодное растворение стали в нейтральном хлоридсодержащем боратном буфере. Показано, что пассивирующая способность алкилфосфонатов (АФ) зависит от длины углеводородного радикала и времени выдержки стали в их растворах. Отмечено, что повышение температуры до $60^{\circ}C$ приводит к увеличению эффективности АФ и снижению концентрации, при которой происходит самопроизвольная пассивация стали. Наилучшими пассивирующими свойствами обладает октилфосфонат (C_8), пассивирующий сталь при $C_{ин} = 0,3$ ммоль/л при длительной выдержке (2-2,5 ч).

Среди других фосфорсодержащих ИК следует выделить эфиры фосфорной кислоты, обладающие высокой поверхностной активностью и способные прочно адсорбироваться на поверхности металлов (стали и алюминия) [32-34]. Одним из важных свойств эфиров фосфорной кислоты

является их гидрофобность, количественно характеризуемая логарифмом коэффициента распределения вещества в системе несмешивающихся жидкостей октанол-вода – $\lg P$, который может быть получен как экспериментально, так и расчетным методом, с использованием f -констант гидрофобности заместителей [35]. Величина $\lg P$ является характеристикой гидрофобности нейтральных молекул, для диссоциированных форм используется $\lg D$. Расчет $\lg D$ проводится по формуле, учитывающей степень диссоциации соединения при заданном pH [36]:

$$\lg D = \lg P - \lg [1 + 10^{(\text{pH} - \text{pKa})}] \quad (1.1.3)$$

Эллипсометрическим методом изучена адсорбция натриевой соли диоктилового эфира фосфорной кислоты (ДОФ) на поверхности железа [32]. Показано, что ДОФ адсорбируется прочнее, чем анионы известного пассиватора фенилантранилата натрия ($\lg D = 3,45$), а его десорбция протекает очень медленно. Анионы ДОФ проявляют не только высокое пассивирующее действие по отношению к Fe и Zn, но и эффективны при защите металлов от локальной депассивации хлоридами. Это обусловлено способностью функциональной группы аниона, образовывать прочные адсорбционные связи с поверхностью металла. Кроме того, для ДОФ характерно сильное последствие, что подтверждено высокой энергией адсорбции анионов и замедленной десорбцией с поверхности окисленного железа в раствор [34].

В [27] показано, что октил фосфат (МОФ) и ДОФ существенно снижают критический ток пассивации, и повышают величины $E_{\text{пт}}$. ДОФ при концентрации $C_{\text{инг}} = 0,5$ ммоль/л полностью переводит сталь в пассивное состояние, а $E_{\text{пт}}$ увеличивается более чем на 0,25 В. Стоит отметить, что гидрофобность ДОФ ($\lg D = 6,45$) выше, чем МОФ ($\lg D = 2,13$), что отчасти определяет большую эффективность ДОФ.

В [29] показаны закономерности формирования наноразмерных защитных покрытий на низкоуглеродистой стали в водных дисперсиях додецилфосфоновой кислоты (ДДФ) в боратном буферном растворе.

Показано, что анодная поляризация стального электрода при концентрации дисперсии ДДФ $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в условиях естественной аэрации приводит к переходу в пассивное состояние. Пассивное состояние может быть обусловлено наличием поверхностных оксидных слоев (фазовых или хемосорбированных), или плотных адсорбированных слоев органического соединения, так называемая "безоксидная" пассивация металла [6].

Среди ИК полимерного типа для нейтральных сред наибольшую известность получили полифосфаты [6]. Они не токсичны, недороги и могут ингибировать коррозию стали при низких концентрациях. К их основным недостаткам следует отнести возможность усиления коррозии при высоких концентрациях из-за образования растворимых комплексов с катионами защищаемого металла.

Еще в 1970-х годах наряду с полифосфатами для защиты водных систем от солеотложения стали использовать водорастворимые полимеры, содержащие COOH - и OH - группы (преимущественно на основе производных акриловой и малеиновой кислот), характеризующиеся высокой гидролитической устойчивостью [37]. Полимеры, содержащие кислотные группы, чаще используют как ингибиторы солеотложения [38], а катионактивные полимеры – для антикоррозионной защиты металлов [39]. Другой группой ИК этого класса являются не сами полимеры, а гидрофильные мономеры, способные полимеризоваться при адсорбции на поверхности металла. Следствием такой полимеризации может стать снижение растворимости адсорбционного слоя, рост защитного эффекта и необратимость адсорбции.

Интересным представляется изучение коррозии и защиты от неё сплавов легких металлов, например Mg. Известно [40, 41], что, имея перед другими сплавами много технологических преимуществ, среди которых выделяются низкая плотность, высокие удельные прочность и теплоёмкость, а также отличная обрабатываемость резанием, сплавы Mg заметно уступают сплавам Al в коррозионной стойкости, особенно в хлоридсодержащих средах

[42]. Стандартный электродный потенциал магния $E_{\text{Mg/Mg}^{2+}}^0 = -2,37 \text{ В}$, что само уже указывает на его высокую термодинамическую склонность к окислению и коррозии. По этой причине он является анодом в контакте даже с Al и Zn. Неудивительно, что скорость коррозии технического Mg (99,9%) в сотни раз больше, чем этого металла высокой чистоты (99,99%) из-за вредного влияния примесей Fe, Ni и Cu [43].

Изменение энергии Гиббса реакций электрохимической коррозии магния [44] в стандартных условиях равно:



С точки зрения термодинамики электрохимическая коррозия чистого Mg может протекать в водных растворах, как с кислородной (1.1.4), так и с водородной деполяризацией (1.1.5). Однако вследствие отрицательного потенциала Mg, скорость реакции восстановления водорода значительно выше скорости восстановления O_2 , из-за ограниченной растворимости кислорода в водных растворах, т.е. коррозия Mg и его сплавов протекает преимущественно с водородной деполяризацией [43, 45].

Стационарный потенциал Mg изменяется в зависимости от характера коррозионной среды от -0,5 до -1,64 В (например, в нейтральных растворах NaCl он близок к -1,4 В, а в растворах щелочей к -0,6 В) [43]. В обычных условиях поверхность Mg покрыта пассивными пленками, состав и свойства которых (прочность, пористость и т.д.) зависят от среды, в которой протекает коррозия. Во влажной, но чистой атмосфере скорость коррозии самого Mg невелика, что обусловлено формированием защитного слоя его гидроксида, который образуется при медленной гидратации оксида магния [45]. В целом, коррозионная активность Mg определяется растворимостью и пористостью поверхностной пленки в той или иной среде.

Образование фторида магния в плавиковой кислоте или гидроксида магния в растворах щелочей предохраняет металл от дальнейшей коррозии вследствие полной пассивации поверхности. В естественных условиях

коррозия протекает через пассивную пленку в местах ее нарушения, поэтому Mg растворяется неравномерно, с образованием язв, раковин или питтингов.

Традиционные для Mg-сплавов методы противокоррозионной защиты (хроматирование и использование лакокрасочных покрытий (ЛКП), содержащих хроматные пигменты или ИК) в последние годы сталкиваются с серьезными возражениями экологического характера. В связи с этим разработка защитных средств Mg и его сплавов особенно актуальна.

При всем разнообразии методов защиты Mg и его сплавов (лакокрасочные, конверсионные (КП), золь-гель покрытия [46]) наибольшее внимание исследователей, судя по патентной литературе [47], уделяется КП (41% от всех патентуемых технологий). Это объясняется их хорошей адгезией к металлической подложке и низкой стоимостью. Подробный обзор этих методов дается в работах [48-50]. Кроме уже отмеченного вида КП, полученных фосфатированием в составах, содержащих не только катионы различных металлов, но и фосфонатные ИК, следует отметить попытки получения КП в молибдатных, ванадатных, тартратных и перманганатных растворах [51-53]. Здесь заслуживает внимания использование в этом процессе силанов. Согласно [54] добавление в ванадатный раствор силана повысило не только адгезию краски к КП, но и защиту от коррозии в условиях воздействия 5%-ного соляного тумана. Нетрудно заметить, что успехи в применении хроматных ИК долгое время отрицательно сказывались на интересе к другим ИК Mg. В работах [55, 56] отмечалось, что ИК Mg-сплавов незаслуженно уделяется мало внимания. Наиболее изученным нетоксичным органическим ИК Mg, по-видимому, является додецилбензолсульфонат натрия, который не только сам эффективен при защите Mg-сплавов, но и демонстрирует синергизм защиты сплава AZ91D с 8-гидроксихинолином [57], который известен своей способностью образовывать труднорастворимые комплексы с Mg^{2+} [58].

Современным направлением в создании противокоррозионных покрытий на металлах является использование молекулярных промоторов

адгезии. Это ультратонкие, в пределе – мономолекулярные, слои на границе раздела металл/полимер [59]. Промоторы адгезии должны образовывать прочную связь с поверхностью металла, ингибировать парциальные электродные реакции, обуславливающие коррозию, а также формировать прочные связи с вышележащими слоями покрытия [60]. Этим определяются свойства органических молекул, выступающих в качестве промоторов адгезии. Они должны иметь функциональную группу, способную к химическому взаимодействию с восстановленной или окисленной поверхностью металла, углеводородный скелет, склонный к образованию плотноупакованного, с минимальным числом дефектов монослоя, и оканчиваться функциональной группой, взаимодействующей с вышележащими слоями покрытия.

Применение самоорганизующихся молекулярных слоев (СОМС) для формирования ультратонких органических пленок [61] рассматривается как экологически безопасная альтернатива для предварительной обработки металлов. За последнее время СОМС привлекают внимание, прежде всего как гибкий метод формирования тонких органических покрытий на различных твердых поверхностях [62-66], например, с помощью гидроксамовых и фосфоновых кислот. Процесс их получения прост и экономичен, поскольку пленки формируются самопроизвольно при погружении твердого субстрата в разбавленный раствор органического адсорбата [67].

Самоорганизация требует прочной связи между субстратом и атомом или частью органической молекулы, а также дополнительного латерального взаимодействия между молекулами в монослое [61]. Такие монослои представляют собой высокоупорядоченные молекулярные структуры, самопроизвольно образующиеся за счет физической адсорбции или хемосорбции через функциональную группу молекулы. Адсорбировавшись на поверхности, молекулы организуются через Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между длинными алифатическими цепочками [68, 69].

Важным параметром, характеризующим поверхность и общепринятым для оценки ее гидрофобности являются контактные углы. Их измерение позволяет не только получить информацию о смачиваемости поверхности, но также оценить поверхностную энергию [70].

Многочисленные экспериментальные данные по определению краевых углов смачивания, полученных на гладких поверхностях, показали, что за счет варьирования химического состава поверхностного слоя можно лишь ограниченно увеличивать гидрофобность. Типичные значения краевых углов натекания на поверхностях гладких объемных материалов составляют 100-110° [71-73]. При нанесении самоорганизующихся монослоев, например додекантиолов можно достичь 115-116°, а для монослоев с концевыми CF₃-группами – 118-120° [74, 75].

В работе [76] изучены СОМС, сформированные фосфоновыми кислотами (ДДФ, фторфосфоновая (ФФК), ундеценил фосфоновая (УФК) и стирол-стирофосфоновой (ССК)) на образцах углеродистой и нержавеющей стали. Измерения краевых углов смачивания сформированных СОМС фосфоновых кислот превышает 95°. Наибольший краевой угол смачивания наблюдается на поверхности модифицированной ФФК и составляет 118°. Это объяснено наличием в молекуле ФФК атомов фтора, придающих гидрофобность получаемой пленке. Обнаружено, что слои образованные УФК после облучения УФ-светом, подвергаясь полимеризации, способствуют увеличению угла смачивания с 60° до 105°.

К основным факторам, ограничивающим широкое применение гидрофобных материалов, следует отнести недостаточную износостойкость и химическую стойкость гидрофобных слоев. Важную роль при длительной эксплуатации гидрофобных покрытий играет тщательная очистка поверхности от загрязнений, попадающих из атмосферы.

На практике большое значение для обеспечения противокоррозионной защиты имеет способность ИК адсорбироваться на окисленной поверхности металла, препятствуя этим активации дефектов оксидной пленки хлоридами,

сульфатами и другими агрессивными анионами. В такой функции весьма привлекательны не только высшие аминокислоты, карбоксилаты или алкилфосфонаты, но и экологически безопасные триалкоксисиланы или их аминопроизводные [77, 78].

1.2 Триалкоксисиланы как ИК

В последнее время значительный интерес привлекают к себе разные триалкоксисиланы (ТАС), как потенциальные ИК. Они способны формировать на поверхности СОМС, что позволяет предполагать возможность их применения для защиты от коррозии [79].

Хотя попытки использовать ТАС для противокоррозионной защиты металлов предпринимались более четверти века назад, они относились к созданию на металлах относительно толстых плёнок (до 200 нм), улучшающих адгезию лакокрасочных материалов к защищаемой поверхности. Однако уже на этом этапе были выявлены важные особенности защитного действия ТАС и их химических превращений, подробно рассмотренных в обзорах [80, 81], без учёта которых трудно рассчитывать на успешную разработку метода создания на металлах ультратонких пассивирующих слоёв. Среди них следует выделить: механизм образования химических связей с поверхностью, приводящий к образованию силоксановой плёнки, влияние на её барьерные свойства химической структуры ТАС, концентрации его водного раствора, температуры и времени сушки.

ТАС являются доступными элементоорганическими соединениями, производимыми в промышленном масштабе. Они имеют общую формулу $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$, где R' - представляет собой органофункциональную группу, а OR – гидролизуемую алкоксигруппу типа метокси ($-OCH_3$), этокси ($-OC_2H_5$) и ацетокси ($OC(=O)CH_3$).

В отличие от углерода, имеющего валентность и координационное число 4, валентность кремния равна 4, а координационное число - 6. Благодаря этому Si может образовывать дополнительные связи за счет

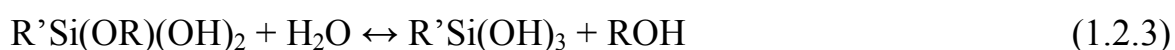
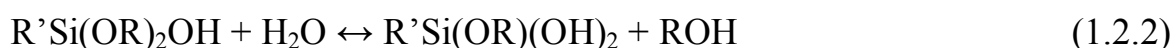
заполнения вакантных 3d-орбиталей. В большинстве своих соединений Si электроненасыщен, т.к. его координационная емкость полностью не использована. Это делает связи Si в Si-органических соединениях с другими элементами более лабильными, чем связи C в органических соединениях.

Повышенная реакционная способность функциональных групп, связанных с атомом Si, объясняется ещё и тем, что он по сравнению с атомом углерода отличается большим объемом (ковалентные радиусы Si и C равны соответственно 0,117 и 0,077 нм) и большей электронной оболочкой. Ввиду этого функциональные группы (-Cl, -Br, -OH, -OR) находятся у атома Si на значительно большем расстоянии друг от друга, чем у атома C, и, следовательно, центральный атом Si менее экранирован, чем атом C.

Отличие Si-органических соединений от органических в значительной мере обусловлено малой прочностью Si-Si связи по сравнению с C-C связью, и наоборот, значительно большей прочностью связи Si-O-Si, чем связей C-O-C. Сравнение энергий связей атомов Si между собой и O (213,7 и 444,1 кДж/моль) с энергией связи атомов C между собой и O (347,7 и 358,2 кДж/моль) подтверждает это положение. Si-органические соединения более склонны к реакциям конденсации, в результате которых образуются полисилоксановые соединения, заметно отличающиеся по термостойкости от своих углеродных аналогов [82]. В этих соединениях содержатся термически стабильные силоксановые связи, где чередуются элементы с положительной и отрицательной поляризацией.

Наличие полярного заместителя в углеводородном радикале, связанном с атомом кремния, приводит к увеличению полярности полимерной молекулы, и как следствие, увеличению адгезии, механической прочности и других свойств. В связи с этим ТАС широко применяют в ЛКП, как промотеры адгезии или сшивающие агенты, а также в качестве гидрофобизаторов поверхности. Так, добавление небольшого количества силанов (в виде 0,1 ÷ 0,5 % водных растворов) улучшает адгезию полимерной матрицы к стекловолокну [83].

В большинстве случаев гидролизуемая алкоксигруппа (OR) в присутствии воды стремится к образованию активной силанольной группы (SiOH), которая взаимодействует с гидроксильной группой на поверхности металла, образуя силоксановые (Si-O-Si) и металл-силоксановые (Me-O-Si) ковалентные связи [84]. Согласно [85] гидролиз алкоксигрупп органотриалкоксисиланов в их водных растворах идет по схеме:



где R, R' – углеводородный/органофункциональный радикал, ROH – спирт.

В [85] показано, что медленной стадией, определяющей скорость всего процесса гидролиза раствора винилтриацетоксисилана, является первая стадия. Реакция гидролиза ТАС протекает самопроизвольно, без присутствия катализаторов, но присутствие кислот или оснований ускоряют гидролиз силанов [86]. В [84] показано, что скорость гидролиза замедляется при нейтральном pH (pH 7.0), а при pH 4.0 скорость гидролиза в 1000 раз выше, чем при pH 7.0. На полноту протекания гидролиза влияет размер алкоксигруппы, чем он меньше, тем выше скорость гидролиза, скорость гидролиза метоксисилана в 6-10 раз выше таковой для этоксисилана [87].

Большинство ТАС взаимодействуют с поверхностью стекла или неорганических материалов с образованием пленок полиорганосилоксанов, которые химически связаны с поверхностью [83]. При этом образуется пленка полисилоксана с ориентированными от поверхности органфункциональными группами. В зависимости от химической природы этих радикалов они обуславливают химическое взаимодействие образованной на поверхности полисилоксановой пленки с полимерными связующими разного состава. Наиболее универсальными и эффективными по отношению к полимерным связующим разного состава являются [*N*-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан] (АЭАПТС) и γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС, АГМ-9) и винилсиланы различного состава [82].

Хорошая адгезия силиксанового покрытия к поверхности, а, следовательно, высокая коррозионная устойчивость металла, обеспечивается при практически полном гидролизе, когда присутствует достаточное количество Si(OH)-групп для формирования поперечно-сшитых структур. Конечный продукт гидролиза – мономерные силантриолы в форме R' Si(OH)₃ (силанолы) – нестабильны в водных растворах, и склонны к конденсации между собой, с образованием олигомерных силиксанолов R'(SiOSi)_n(OH).

По химической структуре силаны можно разделить на две группы: моно-ТАС (моносиланы) и бис-ТАС (бис-силаны). Моносиланы отвечают общей формуле R'(CH₂)_nSi(OR)₃, нашли применение как активные силановые сшивающие агенты. Бис-силаны используются для формирования поперечных связей в силановых сшивающих агентах, имеют общую формулу (RO)₃Si(CH₂)_nR'(CH₂)_nSi(OR)₃.

Принципиальным отличием двух типов силанов является различное количество атомов Si в молекуле. Моносиланы содержат в молекуле один атом Si в окружении трех групп OR, а бис-силаны имеют два атома Si, соответственно окруженных шестью группами OR. При гидролизе OR-групп моносиланы образуют три группы Si(OH) на молекулу, а бис-силаны – шесть. Таким образом, при полной конденсации Si(OH)-групп бис-силаны должны образовывать более плотную пленку, чем моносиланы.

В последнее время проводятся широкие исследования по использованию силанов для антикоррозионной защиты металлов [88]. Это в первую очередь продиктовано экологическими требованиями, и отказом от использования токсичных хроматных соединений. В качестве альтернативы хроматам предполагается использование силиксановых пленок, которые часто сопоставимы по коррозионным и адгезионным свойствам с хроматными покрытиями. В [89] предложен механизм образования связей гидроксисиланов с поверхностью металлов:



Согласно схеме, на поверхности металла, покрытой гидроксидами (MeOH), силанолы реагируют с гидроксильными группами, образуя силоксановые (SiOSi) и металлосилоксановые (SiOMe) ковалентные связи и высвобождая воду.

По рекомендациям [90] для обработки неорганических поверхностей приготавливают 0,1-0,5 % водный раствор ТАС (рН 4.2) и быстро наносят на поверхность. Отмечается, что в процессе приготовления раствора в воде происходит гидролиз силана, и образующийся силанол конденсируется на поверхности с получением тонкого слоя полимера. При этом поверхность подвергают высушиванию при повышенной температуре 100-120°C. Обработка силанами минеральных поверхностей может производиться и растворами силанов в органических растворителях [91, 92].

Как отмечено в [82] использование водных растворов ТАС для обработки поверхности неорганических наполнителей сопряжено с рядом проблем, так как все силаны гидролитически нестабильны. Однако практическое их использование показало, что силаны с аминогруппой в углеводородном радикале растворяются в воде как до, так и после гидролиза за счет силанольных и аминогрупп. Такие разбавленные растворы стабильны. При рН>7 в них образуются димеры, тримеры. Согласно [93], только очень разбавленные растворы силанов, например 0,15%-ный раствор АПТЭС и 1%-ный раствор винилтриэтоксисилана (ВТЭС) образуют мономерные силантриолы.

Высокая гидрофобность поверхности после обработки ТАС зависит от ориентационного эффекта в слое органосилоксана, образованного на поверхности. Идеально, если силоксановая связь ориентирована к поверхности, а углеводородный радикал – от поверхности во внешнюю среду. Ориентацией можно управлять, регулируя и контролируя рН раствора силана и используя полярные растворители (вода, спирты) [83, 84, 94].

На практике ТАС используют в значительно больших количествах, чем это необходимо для образования монослоя. Ориентация может происходить

и в «избытке», давая слоистую структуру. Очевидно, что условия среды (кислотность или основность неорганической поверхности) является важным фактором при формировании модифицирующего слоя. pH влияет на гидролиз ТАС, образование силоксановой связи с поверхностью, полимеризацию и ориентацию.

В [95] изучалась технология создания силоксановых пленок на поверхности оцинкованной стали, Al и Zn. Показано, что для создания пленки, обладающей хорошими антикоррозионными свойствами необходимо применять 5% растворы ТАС, а для подготовки металла к дальнейшему нанесению полимерного покрытия используют их 2%-ные растворы. Длительность погружения не оказывает значительного влияния на свойства образуемой силоксановой пленки. При погружении металла в раствор ТАС на 5 с, и на 30 мин формируются силоксановые пленки с одинаковой защитной способностью, при этом процесс не обязательно проводить при повышенной температуре.

М.А. Петрунин с соавторами [96] показали, что адсорбция монослоя силана с образованием алюмосилоксановых связей $=Al-O-Si$ ингибирует процесс гидратации оксида. Полимерная силоксановая пленка, образующаяся на Al и его сплавах при протекании химической реакции между силанолами и оксидом алюминия, обеспечивает их пассивацию и ингибирование коррозии.

В [97] установлена зависимость качества образуемой пленки 3-глицид-оксипропилтриметоксисилана (ГПС) на поверхности стали от температуры и времени формирования. Максимальной адгезией обладает пленка, сформированная за 1 ч при 150°C, температура оказывает большое влияние на химическую структуру получаемой силоксановой пленки.

В [98, 99] изучено ингибирующее действие силоксановых покрытий сформированных 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (МПТС), н-октадецилтриметоксисиланом, бис(триэтоксисилил)этаном (BTSE) и фенилтриметоксисиланом на поверхности меди в 0,6 М NaCl. Наличие

тиольной группы S-H в молекуле МПТС, легко взаимодействующей с поверхностью меди, обуславливает гораздо лучшие защитные свойства МПТС перед другими силанами. Последующая конденсация Si-OH групп приводит к формированию антикоррозионного покрытия, установлено, что наилучшими защитными свойствами обладают защитные пленки, сформированные при pH 4,0. В [100] показано, что МПТС является ИК меди в 0,1 М KCl. Этот силан хемосорбируется на поверхности меди через атом серы, наилучшими защитными свойствами обладает пленка, сформированная 0,1 ммоль/л раствором МПТС при комнатной температуре.

Авторы [101] изучали влияние pH раствора VTSE на коррозионную стойкость железа, обработанного этим раствором. Показано, что для обеспечения хорошей защиты железа предпочтительнее использовать растворы VTSE с $\text{pH} < 5,0$, т.к. при таком pH гидролиз VTSE происходит быстрее, в результате чего образуется больше Si(OH)-групп, и сформированная силоксановая пленка имеет достаточное количество поперечносшитых связей. Обработка растворами на основе бис-силанов позволяет защитить от коррозии Fe и стали, Al, Cu и их сплавы [102, 103].

В [104] исследована адсорбция VTЭС из водного раствора на поверхности свеженапыленной меди. Предложен механизм формирования винилсилоксановых слоев на поверхности. При введении VTЭС в раствор происходит его гидролиз с образованием силанола. Далее, молекулы силанола диффундируют к оксидно-гидроксидной поверхности металла, вытесняют с поверхности адсорбированные молекулы растворителя ($\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$) и взаимодействуют с гидроксильными группами поверхности, образуя сначала водородные связи, а затем вступают в реакцию конденсации с формированием Cu-O-Si связей с поверхностным слоем металла. На последнем этапе формирования винилсилоксанового слоя соседние адсорбированные молекулы вступают в реакцию поликонденсации, образуя устойчивые к гидролизу мостиковые Si-O-Si связи. Показано, что при концентрации VTЭС выше 1 ммоль/л начинается полислойная адсорбция, с

формированием олигомерной пленки ВТЭС толщиной до 19.3 молекулярных слоев. Результаты коррозионных испытаний меди, модифицированной ВТЭС в 0,1 М NaCl, показывают, что максимальную эффективность наблюдается при толщине силоксанового слоя 3.8 молекулярных слоев, при которой формируется наиболее плотный слой, затрудняющий адсорбцию Cl⁻.

В [105] изучалась адсорбция ВТЭС и АПТЭС из водных растворов на поверхности алюминия. Показано, что эти ТАС хемосорбируются на поверхности Al, установлено, что АПТЭС образует плотноупакованный слой вертикально ориентированный к поверхности. Молекулы ВТЭС в начальный период адсорбции на поверхности имеют горизонтальную ориентацию, и в области заполнения до 1 монослоя не взаимодействуют с соседними молекулами. Коррозионные испытания Al, модифицированного ВТЭС в 0,01 М NaCl, показали, что силоксановый слой препятствует возникновению очагов коррозии в течение 10 сут.

В [106] показано, что ВТЭС ингибирует коррозию железа в 0,01 М Na₂HPO₄ (pH 8.7). Предполагается, что повышенная защитная способность силоксанового покрытия достигается за счет полимеризации по двойным связям винильного радикала и образования плотной силоксановой пленки на поверхности оксида железа.

В [107] установлено, что пленка, образованная метакрилоксипропилтриметоксисилоном (МАПС), ингибирует общую и локальную коррозию чистого Al в 3,5% NaCl за счет формирования Al-силоксановой полимерной пленки.

В [108] в качестве ИК трубной стали 09ГСФ в кислых и нейтральных хлоридных средах исследованы γ -глицидооксипропилтриметоксисилан, γ -изоцианатопропилтриэтоксисилан и γ -аминопропилтриметоксисилан. Коррозионные испытания показали, что в кислой среде исследованные ТАС являются слабыми ИК, а в нейтральной среде 3% NaCl эффективность защиты ими трубной стали возрастает и составляет свыше 90%.

Большой интерес представляет применение ТАС не только как самостоятельных ИК, но и для модификации поверхности металла с целью получения более совершенных защитных покрытий. Реакционная способность органофункциональных групп силанов может быть использована при дальнейшем нанесении ЛКП [109, 110].

Главным недостатком силоксановых пленок перед хроматными покрытиями является отсутствие так называемого «самозалечивающего» эффекта силоксанов. Хромат в водной среде способен диффундировать к поврежденному месту и включаясь в пленку, обеспечивает восстановление поврежденных участков. Многочисленные исследования были направлены на исключение этого недостатка силанов, путем внедрения в силоксановую пленку бесхромовых ИК, способствующих «залечиванию» дефектов пленки.

К. Арамаки в работе [111] наблюдал способность октилтиопропионата натрия, введенного в ВТЭС при обработке железа с целью получения на нём силоксановой пленки, «самозалечивать» её по надрезу в аэрированном хлоридном растворе.

Наноразмерные частицы SiO_2 , гексафторкремниевой кислоты, оксида циркония, вводимые в водный раствор силанов, улучшают защитную способность получаемого силоксанового покрытия [112-114]. Авторы [115] проводили исследования двухслойной пленки, сформированной на сплаве AA2024 соединениями церия (III), а затем модифицированной раствором ВТСЕ. Установлено, что сшивке силоксанового слоя, а соответственно и улучшению защитной способности силоксановой пленки способствует цериевое конверсионное покрытие.

Эффективная защита металлов нанослоями органических соединений продемонстрирована и на примере использования летучих ИК - ЛИК. Многие ТАС являются летучими соединениями, что позволяет использовать их в качестве ЛИК. Так, за 3 ч выдержки электродов из стали, Cu и Zn в сухой атмосфере, содержащей пары азометина или аминосилана, на их поверхности формируются нанослои с толщиной, которая зависит от природы подложки и

оценивается методом РФЭС как $d = 0.8 - 2.3$ нм [116]. При выдержке электрода в парах азометина, а затем в парах аminosилана суммарная толщина пленки увеличивается. Это происходит благодаря усилению адсорбции аminosилана, которая облегчается адсорбированным азометином. Однако, согласно поляризационным измерениям в нейтральном растворе, содержащем NaCl, образованные нанослои слабо предотвращают растворение металлов. Эффективность защиты возрастает при последовательной адсорбции азометина и аminosилана, наиболее ярко этот эффект имеет место на меди.

Защитное последствие ЛИК во влажной атмосфере при более длительном времени выдержки электрода (12 сут.) в их парах, также подтверждает преимущество двухслойного нанопокрyтия над другими ЛИК [117]. Оно в течение 3 месяцев предотвращает появление коррозионных поражений на низкоуглеродистой стали, Cu, Zn, латуни, чугуна и сплаве Д16. Высокое последствие двухслойного нанопокрyтия вызвано реакцией аminosилана с парами воды. Во влажной атмосфере аminosилан гидролизyется, превращаясь в аminosиланол. В дальнейшем аminosиланол, подвергаясь полимеризации [86], образует гидрофобную структуру полисилоксана. Можно предположить, что адсорбированный на поверхности металла азометин ускоряет эту реакцию, или участвует в реакции сополимеризации.

Известно [86], что ИК аминного типа являются катализаторами адсорбции силанов. Скорость роста пленки силанов в чистой влажной атмосфере низкая, и её толщина не превышает 1 монослоя. Ультратонкая пленка на поверхности металла ведет себя как раствор, адсорбция в ней аминов увеличивает рН электролита, стимулирует реакцию конденсации силана и скорость роста его пленки. Например, конечная толщина пленки бутилтриметоксисилана на железе в присутствии паров n-пропиламина достигала 13 монослоев [86]. Скорость роста такой пленки, постоянна и приблизительно в 6 раз быстрее, чем в отсутствие амина. Эти данные

доказывают, что можно управлять ростом и структурой плёнок, при совместном использовании силанов и соединений аминного типа, что является важным фактором для конструирования плёнки, способной эффективно ингибировать коррозию металлов.

Большее внимание стало уделяться различиям в эффективности силановой обработки разных металлов и использованию смесей ТАС [118]. Установлено, что использование в обработке Al силанов с длинным алкильным радикалом, например, n-октадецил(триметокси)силана, позволяет получить силиконовое покрытие с высокими барьерными свойствами [119].

В [120] показано положительное влияние силановой обработки на коррозионную стойкость магниевого сплава WE43 в 0,1 н Na₂SO₄. Покрытие получали окунанием образцов в водно-спиртовой раствор, содержащий ТАС, а затем образцы подвергали сушке при 100°C в течение 1 ч. Такая обработка в растворе октадецилтриметоксисилана обеспечивает защиту в растворе сульфата в течение 96 ч.

Весьма интересно использование водных растворов ТАС с органическими ИК. Обработка металлов в таких смесевых растворах может обеспечивать высокую защиту от коррозии. Подобная обработка приводит к образованию сверхтонкого покрытия, которое может иметь ряд преимуществ, поскольку позволяет применять безопасные с экологической точки зрения соединения в малых концентрациях, при этом, не изменяя размерность защищаемого изделия и снимая проблемы связанные с расконсервацией. Среди органических ИК, которые смогут усилить защитное действие силанов можно выделить ИК карбоксилатного типа.

1.3 ИК карбоксилатного типа

Многие ИК карбоксилатного типа обладают помимо хороших антикоррозионных свойств низким токсичным и загрязняющим воздействием на окружающую среду. В [121] показано, что во многих случаях пассивация железа в нейтральных растворах солями высших

карбоновых кислот эффективнее хромата (традиционного ИК окислительного типа).

Способность солей органических кислот стабилизировать пассивное состояние металлов и сплавов в средах, близких к нейтральным, позволяет их использовать в составе композиционных ИК, обычно синергетического механизма действия. Часто используются соли карбоновых кислот R-COON, где R – алкильный, гетероалкильный, алициклический или ароматический радикал. Соли карбоновых кислот способны ингибировать коррозию не только черных, но и цветных металлов [122-125].

Авторами [122] в качестве ИК алюминиевого сплава 2024 (4,5% Cu, 1,0% Mg, 0,5% Mn) использовался деканоат натрия, который при $C_{ин} = 0,05$ моль/л в растворе, содержащем 0,1 М Na_2SO_4 демонстрировал не только защитные свойства согласно спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), но и после не менее 1 ч выдержки в этом растворе придавал поверхности сплава гидрофобность (краевой угол смачивания $\Theta_c = 115^\circ$).

В [123] были исследованы высшие карбоновые кислоты жирного ряда общей формулы $(CH_3(CH_2)_mCOOH)$, где $m = 10,12,16$; отмечено, что с увеличением длины углеводородного радикала происходит повышение антикоррозионных свойств по отношению к Mg. Показано, что карбоксилаты, адсорбируясь из этанольного раствора, придают поверхности Mg гидрофобные свойства.

В [124] исследовано влияние натриевых солей монокарбоновых кислот по отношению к коррозии магниевое сплава AZ31 в стандартном растворе, имитирующем промышленные воды охлаждения, состава: 148 мг/л Na_2SO_4 , 138 мг/л Na_2CO_3 и 165 мг/л NaCl (pH 8.1). Защитное действие карбоксилатов обусловлено образованием на поверхности сплава нерастворимых карбоксилатов магния. Были определены эффективные концентрации ингибиторов в растворе: 10^{-2} М для деканоата натрия, 10^{-3} М для лаурата натрия и 10^{-4} М для миристата натрия, при превышении которых происходит снижение ингибирующего действия.

В [125] показана высокая эффективность ингибирования анионами стеарата, пальмитата и миристана по отношению к Mg-сплаву ZE41 в водном растворе, содержащем 0.2 М Na_2SO_4 и 0.1 М NaCl . Предположено, что ингибирующее действие исследованных карбоксилатов связано с их адсорбцией на поверхности Mg-сплава, которая формально подчиняется изотерме Ленгмюра.

В работе [126] исследован ряд натриевых солей предельных карбоновых кислот $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{COONa}$, с $m=2,5,6,8$ и 10. Показано, что большинство карбоксилатов поддерживают пассивность низкоуглеродистой стали в нейтральных аэрированных водных растворах, хотя их эффективность зависит от длины углеводородной цепи, причем с её ростом ингибирующая способность анионов возрастает. По эффективности ингибирования карбоксилаты могут быть разделены на две группы: карбоксилаты с $m < 4$ – являются слабыми ингибиторами, или даже стимулируют коррозию, поскольку не могут полностью заблокировать участки анодного растворения, при $m \geq 4$ формируются труднорастворимые соединения Fe(III) препятствующие разрушению пассивной пленки на стали.

Соли дикарбоновых кислот также могут быть эффективными ИК. В [127] изучались ингибиторные свойства динатриевой соли себаценовой кислоты $\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$ по отношению к низкоуглеродистой стали в растворах близких к нейтральным. Был сделан вывод, что защита стали эффективна в тех случаях, когда $C_{\text{ин}}$ была в $10 \div 100$ раз выше C_{NaCl} .

В [128] показано, что эффективность дикарбоксилатов как ИК может усиливаться совместными композициями с монокарбоксилатами. Наилучшими защитными свойствами обладает пленка, сформированная в растворе себацата и каприната, сравнимая с синергетическим эффектом, который наблюдали в смеси карбоксилата и бензотриазола [129].

В роли ИК также могут выступать и оксикарбоновые кислоты, в частности, соли глюконовой кислоты $\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ ингибируют коррозию стали в охлаждающих системах [130].

Самыми известными ИК непердельного ряда карбоновых кислот в нейтральных средах являются соли олеиновой кислоты (олеаты) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, являющиеся дешевыми и доступными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Соли олеиновой кислоты эффективно ингибируют коррозию некоторых металлов в водных растворах [7, 121] и атмосфере [116].

В работе [131] изучена адсорбция ОЛН на катодно-восстановленной поверхности железа. С помощью ИК-спектроскопии отражения, обнаружена характерная полоса поглощения при частоте 1580 см^{-1} , свидетельствующая об образовании олеата железа. При восстановлении оксида железа в электролите накапливаются ионы Fe^{2+} , их взаимодействие с ОЛН приводит к образованию олеата железа. Образующийся олеат нерастворим в воде, поверхностно активен и осаждается на поверхности железа, тем самым обеспечивая коррозионную устойчивость металла.

Адсорбция ОЛН на железе при его $C_{\text{инг}} > 1,3$ ммоль/л, как показали исследования эллипсометрическим методом носит полимолекулярный характер [132]. Она может привести к образованию пленки из десятка монослоев ОЛН. К примеру, на восстановленной поверхности железа при $E = -0.65$ В в боратном буфере рН 7.40 ОЛН адсорбируется в два слоя с величиной свободной энергии адсорбции первого слоя $(-\Delta G_A^0) = 33.76 \pm 0.10$ кДж/моль. При переключении потенциала с $E = -0.65$ В в пассивную область ($E = 0.2$ В) образуется полислойная пленка ≈ 16 монослоев.

Ещё И.Л. Розенфельд с сотр. [133] предположили, что полимеризация олеата по двойным связям играет важную роль в механизме защитного действия. Увеличение количества ОЛН, связанного с подложкой, при длительном хранении образца на воздухе сопровождается разрывом двойных связей и полимеризацией слоя. Этот процесс инициируется поверхностью металла и приводит к образованию трехмерной кристаллической структуры. Если бы защита была обусловлена только адсорбцией (блокировкой поверхностных центров), то лучшей защитной способностью обладали бы

соединения, образующие плотно упакованные адсорбционные слои. Вместе с тем, наличие ненасыщенных связей (особенно "цис"-двойной связи в середине цепи) или разветвления цепи препятствуют плотной упаковке монослоя. Таким образом, в этом случае насыщенная стеариновая кислота обладала бы большей защитной способностью, чем олеиновая.

Увеличение степени ненасыщенности жирных кислот может повысить их защитную способность. В работе [134] исследовалось защитное действие солей олеиновой, линолевой и линоленовой кислот было показано, что повышенное число π -связей в этих кислотах обеспечивает хемосорбцию ИК. Эффективность карбоксилатов во многом определяется их гидрофобностью, но конформация углеводорода может оказать негативное действие на эффективность ИК.

Наиболее известным ИК среди ароматических карбоновых кислот является бензоат натрия (БН), способный замедлять коррозию железа, меди и алюминия [7]. БН хотя и стимулирует растворение железа из активного состояния, способен адсорбироваться на окисленной поверхности, замедляя коррозию. При этом толщина адсорбированного бензоата может не превышать 0,1 молекулярного слоя.

С начала XIX века предполагалось, что пассивность железа связана с окисленным состоянием его поверхности и пассиваторы облегчают рост оксида, т.е. являются окислителями, в то время как неокислительные ИК лишь «залечивают» дефекты оксидной плёнки. Однако, на примере фенилантранилата натрия (ФАН) впервые было показано [7], что пассивация железа может достигаться за счет лишь адсорбции ИК, без образования оксидного слоя.

Заслуживает внимания эффект взаимного усиления защитного действия ОЛН и ароматических карбоксилатов. В работе [135] исследован синергизм адсорбции анионов карбоновых кислот ФАН и ОЛН на железе. Показано, что в водных растворах эффективную защиту можно обеспечить при меньшей суммарной концентрации ИК, чем для лучшего

индивидуальных из них - олеата натрия. Производные ФАН обладают еще лучшими пассивирующими и адсорбционными свойствами [136]. В [137] показаны высокие пассивирующие свойства мефенамината натрия (МЕФН) и ОЛН в нейтральных средах, а адсорбционная способность композиций ФАН и МЕФН с ОЛН выше, чем отдельных компонентов, как на восстановленной, так и на окисленной поверхности железа.

Триазолы также могут быть эффективными при взаимоусилении защитных свойств карбоксилатных ИК. В [138] показана способность БТА улучшать защитные свойства пленок сформированных фенилундеканатом натрия (ФУН) на поверхности стали, а эквимольная смесь ФУН и БТА превосходит в адсорбционной способности на железе индивидуальные компоненты.

Олеат натрия может использоваться в качестве пассиватора не только для обычной стали, но и для модификации предварительно оксидированной поверхности. Авторами [139] показано, что ОЛН адсорбируясь как на стали, так и на магнетитном покрытии (МП) образует как минимум 2 слоя. Причём наиболее важным для защиты металла в таких случаях является первый, прилегающий к его поверхности слой адсорбата, поскольку последующие адсорбционные слои менее прочно связаны с поверхностью.

В ряде работ [140-142] предприняты удачные попытки использовать сами высшие карбоновые кислоты жирного ряда для придания поверхности металлов гидрофобных свойств. В [140] показано, что использование стеариновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ для супергидрофобизации поверхности алюминиевого сплава (92,81% Al, 5,51 % Cu, 1,68 % Mg), обеспечивает его защиту от коррозии благодаря высокому $\Theta_c = 156^\circ$. В [141] показано, что обработка чистого Mg стеариновой кислотой позволяет получать на его поверхности пленки стеарата магния, которые обладают хорошей адгезией к Mg и повышенной коррозионной устойчивостью в среде Хенкса, что позволяет использовать стеариновую кислоту для получения антикоррозионных покрытий на медицинских имплантатах. В [142]

применяли расплав миристиновой кислоты для обработки анодированного в серной кислоте алюминиевого сплава. После неё поверхность становилась супергидрофобной, что не только повышает коррозионную стойкость сплава, но и предотвращает его биообрастание.

Представляют интерес исследования давно известного ингибитора коррозии сталей в водных средах *N*-олеилсаркозина $C_{17}H_{33}CONCH_2COOH$ (ОСН) [143]. Он содержит карбоксильную группу и азот, которые могут образовывать координационные связи с железом, и длинный алкил, придающей его молекуле гидрофобность и поверхностную активность в воде. ОСН обладает высоким пассивирующим действием, например, в нейтральных боратных растворах pH 7.40, содержащих 0.01 М NaCl. пассивация железа происходит при $C_{ОСН} \geq 0,05$ ммоль/л, которая в несколько раз ниже, чем такая концентрация ОЛН и МЕФН [144]. Полную защиту железа можно обеспечить при $C_{ОСН} = 0,098$ ммоль/л, при которой на анодных поляризационных кривых отсутствует пробой пассивной пленки вплоть до потенциалов выделения кислорода. Стабилизация пассивной поверхности связана с сильной адсорбцией ОСН и обусловлена координацией атомов азота и кислорода с ионами металла и образованием пятичленного хелатного цикла [145]. Преимуществом ОСН перед ОЛН является лучшая растворимость первого и способность его растворов не высаливаться при повышении жесткости воды.

В [146] исследовано влияние *N*-лаурилсаркозината натрия ($C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$ (ЛСН) и БН на кинетику электродных процессов на цинке в 0.5 М аэрируемом растворе NaCl. Выдержка цинкового образца в течение 3 ч в 10 ммоль/л растворе этих ИК приводит к подавлению катодного и анодного процессов, которое возможно благодаря образованию защитных слоев, состоящих из $ZnO/Zn(OH)_2$ и его солей с анионами ЛСН и БН. Снижение $C_{ЛСН}$ до 1 ммоль/л приводит только к торможению активного растворения металла, тогда как аналогичная $C_{БН}$ тормозит только катодный процесс. Установлено, что осаждение на цинке соли бензоата не способно

сохранить защиту металла от действия анионов Cl^- . При этом происходит образование растворимого гидроксохлорида цинка и начинается локальная коррозия.

Натриевые соли N-лаурилсаркозината (ЛСН) и додецилсульфата (ДДС) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$) предотвращают питтинговую коррозию нержавеющей стали в хлоридных растворах [147]. Показано, что ЛСН превосходит додецилсульфат в диапазоне температур от 25°C до 85°C . Следует учитывать, что додецилсульфат подавляет лишь питтинговую коррозию в то время как ЛСН ещё и общую.

Аналогичное действие отмечается и на алюминиевых сплавах [148]. Показано, что ЛСН и ДДС способны подавлять не только общую, но и питтинговую коррозию, но ЛСН показывает лучшую защитную способность, поскольку способен хемосорбироваться на поверхности образца.

В [149] показано преимущество алкилкарбоксилатов (ОСН, ОЛН) перед БТА при защите меди от коррозии. Электрохимические измерения показали, что ОСН способен пассивировать медь при $C_{\text{ОСН}} = 0,17$ ммоль/л, но $E_{\text{пт}}$ не увеличивается, а при $C_{\text{ОСН}} = 1,6$ ммоль/л $E_{\text{пт}}$ достигает 1,04 В. ОЛН в области низких концентраций $C_{\text{ОЛН}} < 1,0$ ммоль/л немного превосходит ОСН в способности препятствовать локальной пассивации меди, но при увеличении $C_{\text{ин}}$ он становится менее эффективным. ОСН и ОЛН формируют полислоистую пленку, прочно связанную с поверхностью меди, способную препятствовать действию агрессивных агентов. ОСН адсорбируется на меди даже лучше, чем широко известный ИК меди и его сплавов БТА [150]. Коррозионные испытания меди с предварительно сформированными пленками ИК в условиях влажной атмосферы показали, что обработка в растворе ОСН и ОЛН превышает по защитным свойствам аналогичную обработку раствором БТА.

Заслуживают внимание работы К. Арамаки и К. Шимура по исследованию самоорганизации карбоксилатов в пассивирующем слое [151-155]. В работе [151] они исследовали защитные свойства аниона

гексадеканата $C_{15}H_{31}CO_2^-$ ($C_{16}A^-$) по отношению к железу. Железный электрод предварительно пассивировали в боратном буферном растворе с pH 8.5 потенциостатической поляризацией при 0.5 В (н.к.э.). Затем на нем формировали СОМС гексадеканата, выдержкой (5-115 ч) в растворе его натриевой соли при $t = 30^\circ C$. Защитная способность полученного покрытия оценивалась снятием анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе, содержащем 0.1 моль/л Cl⁻. Величина $E_{пт}$ электрода покрытого СОМС гексадеканата сдвигается в положительную область по сравнению с $E_{пт}$ непокрытого электрода, что свидетельствует о предотвращении разрушения пассивной пленки. Выдержка (67 ч) запассивированного электрода в растворе, содержащем гексадеканат с $C_{ин} = 0,1$ ммоль/л, препятствует образованию питтинга во всей области потенциалов пассивной области. Результаты ИК-спектроскопии и измерения краевого угла смачивания на запассивированной поверхности покрытой СОМС свидетельствуют о формировании упорядоченных самоорганизующихся слоев гексадеканата. Предполагается, что наличие длинного алкильного хвоста в молекуле гексадеканата, препятствует диффузии анионов Cl⁻ к поверхности электрода, тем самым, предотвращая её разрушение.

В [152] рассматривается предотвращение разрушения пассивной пленки нанесением на пассивное железо анионов СОМС состава C_nA^- , где $n = 12, 14, 16, 18$ и 16-гидроскигексанодеканат аниона $HO(CH_2)CO_2^-$ ($HOС_{16}A^-$). Показано, что длинные цепочки карбоксилат ионов плотно упакованы и упорядоченно расположены на пассивной поверхности, действуют как барьерный слой и препятствуют накоплению в дефектах пассивной пленки анионов Cl⁻. Значение $E_{пт}$ возрастает с ростом n в C_nA^- адсорбированного на пассивном железе и объясняется возрастанием толщины монослоя C_nA^- . С целью улучшения защитной способности карбоксилатного СОМС на железе, образованной 16-оксигексадеканат

анионом его модифицировали октилтриэтоксисиланом и октадецилтриэтоксисиланом.

В [153-155] изучена защитная способность карбоксилатных СОМС покрытий в различных средах, так в 0,1 М NaNO_3 не наблюдалось разрушения пассивной пленки покрытого слоем СОМС железного электрода в течение 480 ч, а в 0,1 М Na_2SO_4 время, необходимое для разрушения пассивной пленки увеличилось с 0,63 до 12,7 ч.

Широкому использованию карбоксилатов жирного ряда часто мешает большая чувствительность их коллоидных растворов (многие соли высших алкилкарбоксилатов имеют низкую ККМ) к жесткости воды и образование нерастворимых осадков [7]. Кроме того, ИК на основе многих мыл трудно ввести в раствор из-за низкой скорости растворения (даже при повышенных температурах), а интенсивное перемешивание вызывает нежелательное пенообразование. Однако они могут быть весьма эффективны в качестве контактных ИК [156]. Благодаря невысокой стоимости, промышленной доступности и совместимости со многими ИК карбоксилаты жирного ряда, в частности ОЛН, давно используются в качестве основных компонентов в пассивирующих растворах для межоперационной и временной защиты металлов [157, 158]. Повышение эффективности таких составов и расширение областей их применения в настоящее время является важной научно-технической задачей.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования и приготовление растворов

Защитное действие ТАС и органических ИК, их композиций в нейтральных водных средах, проводили на образцах низкоуглеродистой стали (Ст3), техническом магнии (Мг90), алюминиевых сплавах (АД31, АМг6 и Д16), меди (М1) и цинке (Ц0), состав которых представлен в Табл. 2.1-2.5.

Табл. 2.1 Состав низкоуглеродистой стали Ст3 (ГОСТ 380-2005)

Fe	C	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	As	S	P
основ.	0.14- 0.22	0.05- 0.17	0.4- 0.65	до 0.3	до 0.3	до 0.3	до 0.08	до 0.05	до 0.04

Табл. 2.2 Состав технического магния Мг90 (ГОСТ 804-93)

Mg	Fe	Mn	Al	Ni	Cu	Si	Cl
99.9	до 0.04	до 0.03	до 0.02	до 0.001	до 0.004	до 0.009	до 0.005

Табл. 2.3 Состав алюминиевых сплавов (ГОСТ 4784-97)

	Al	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Cu	Mg	Zn	Be	Примеси
АД31	97.65- 99.35	до 0.5	0.4- 0.6	до 0.1	до 0.1	до 0.15	до 0.1	0.45- 0.9	до 0.2	-	0.15
АМг6	91.1- 93.68	до 0.4	до 0.4	0.5- 0.8	-	0.02- 0.1	до 0.1	5.8- 6.8	до 0.2	0.0002- 0.005	-
Д16	90.9- 94.7	до 0.5	до 0.5	0.3- 0.9	до 0.1	до 0.15	3.8- 4.9	1.2- 1.8	до 0.25	-	-

Табл. 2.4 Состав меди М1 (ГОСТ 859-2001)

Cu	Fe	Ni	S	As	Pb	Zn	O	Sb	Bi	Sn
99.9	до 0.005	до 0.002	до 0.004	до 0.002	до 0.005	до 0.004	до 0.05	до 0.002	до 0.001	до 0.002

Табл. 2.5 Состав цинка Ц0 (ГОСТ 3640-94)

Zn	Fe	Al	Cu	Sn	Pb	Cd	As
99.975	до 0.025	до 0.025	до 0.025	до 0.025	до 0.025	до 0.025	до 0.025

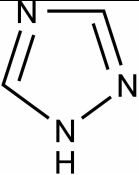
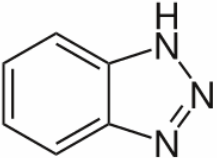
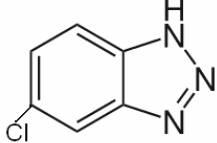
Фоновыми электролитами служили боратный буферный раствор с рН 7.4 и водный раствор боратов (рН 9.2) без и с добавками 1 и 10 ммоль/л NaCl. Все растворы готовили из реактивов марки «хч» или «чда» и дистиллированной воды. Для эллипсометрических исследований боратный буферный раствор готовили на основе бидистиллированной воды из перекристаллизованных борной кислоты и тетрабората натрия. Методика

перекристаллизации ортоборной кислоты и тетрабората натрия описана в [159].

В качестве ИК исследовали ТАС: винилтриметоксисилан (ВС) $[H_2C=CH-Si(-O-CH_3)_3]$, 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) $[H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-Si(-O-C_2H_5)_3]$ и N-(2-Аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (АЭАПТС) $[H_2N-C_2H_4-NH-C_3H_6-Si(-O-CH_3)_3]$.

Среди органических ИК исследовали: натриевые соли кислот: бензойной $[C_6H_5COONa]$ (БН), лауриновой $[C_{11}H_{23}COONa]$ (ЛН), олеиновой $[C_{17}H_{33}COONa]$ (ОЛН), линоленовой $[C_2H_5(CH=CH-CH_2)_3(CH_2)_6COOH]$ (ЛИН); олеилсаркозина $(CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CON(CH_3)CH_2COONa)$ (ОСН) и диоктилового эфира фосфорной кислоты (диоктилфосфат) $[(C_8H_{17}O)_2P(O)ONa]$ (ДОФ); триазолы (Табл. 2.6): 1,2,4-триазол (ТА), 1,2,3-бензотриазол (БТА), 5-хлор-бензотриазол (С1-БТА); и промышленный ингибитор на основе производных триазола ИФХАН-92.

Табл. 2.6 Названия и химические формулы исследованных триазолов

Химическая формула	Название
	1,2,4-триазол (ТА)
	1,2,3-бензотриазол (БТА)
	5-хлорбензотриазол (С1-БТА)

Для приготовления концентратов расчетное количество соответствующих ИК растворяли в дистиллированной воде и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30-60 мин. Растворы ВС, С1-БТА и ИФХАН-92 готовили растворением в изопропиловом спирте (ИПС), перемешивая в течение 30 мин. В результате получали концентрированные

растворы ИК. Рабочие растворы готовили разбавлением концентратов дистиллированной водой до нужных концентраций. Величины рН растворов определяли при помощи прибора ЭКСПЕРТ-рН.

2.2 Электрохимические методы

Электрохимические исследования проводились на цилиндрических образцах черных и цветных металлов, с площадью рабочей поверхности $S = 1 \text{ см}^2$. Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст3 снимали в стеклянной ячейке с разделенными электродными пространствами с помощью потенциостата ПИ-50-1, снабженного программатором ПР-8 и аналогово-цифровым преобразователем ЛА-50. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод, вспомогательным – платина. Рабочий электрод предварительно оксидировали в течение 40 мин в кипящем растворе, содержащем 25 г/л NH_4NO_3 , 0,4 г/л Na_3PO_4 , 1,2 г/л NaNO_2 и 0,4 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, и затем запрессовывали в тефлоновую оправку во избежание щелевых эффектов. Перед началом опыта электрод зачищали наждачной бумагой различной зернистости до «зеркального» блеска и обезжиривали ацетоном. Затем электрод погружали в электрохимическую ячейку так, чтобы расстояние от рабочей поверхности электрода до кончика капилляра Луггина не превышало 1 мм. Для удаления образованной на воздухе оксидной пленки перед снятием поляризационной кривой электрод активировали 15 мин при потенциале $E = -0.65 \text{ В}$ и затем ожидали 15 мин для установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$. Раствор исследуемого ИК вводили после установления нового $E_{\text{кор}}$, поддерживая его величину потенциостатом, затем поляризацию отключали и после 15 мин выдержки, для установления нового $E_{\text{кор}}$, снимали поляризационные кривые со скоростью развертки потенциала $V = 0.2 \text{ мВ/с}$.

Электроды из технического магния Мг-90 предварительно полировали, а затем обезжиривали ацетоном. При снятии поляризационных кривых, исследуемый раствор ИК вводился в электрохимическую ячейку, а затем в неё погружался магниевый электрод. Электрод выдерживали 15 мин до

установления $E_{кор}$, далее снимали катодные или анодные поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме с $V = 0.2$ мВ/с.

Электрод из алюминиевого сплава АМг6 не подвергался предварительной активации, его выдерживали 1 ч в фоновом растворе. После установления $E_{кор}$ в ячейку вводили исследуемый ИК. Через 15 мин при новом $E_{кор}$ включали потенциостат и проводили анодную поляризацию электрода. Потенциал локальной депассивации ($E_{пт}$) фиксировали на анодных поляризационных кривых по скачку плотности анодного тока (i_a) или появлению его осцилляций с последующей визуальной идентификацией питтинга на электроде.

Электроды из цинка перед снятием поляризационной кривой предварительно подвергались активации в течении 15 мин при потенциале $E = -1.1$ В и затем ожидали 15 мин для установления потенциала свободной коррозии $E_{кор}$. Раствор исследуемого ИК вводили после установления нового $E_{кор}$, после 15 мин выдержки для установления нового $E_{кор}$, осуществляли анодную поляризацию электрода.

Кроме того, определяли $E_{пт}$ на электродах, обработанных в течение 10-20 мин в пассивирующих растворах ИК. Анодные поляризационные кривые снимали в боратном буферном растворе рН 7.4 содержащем 1 ммоль/л NaCl. Во избежание нарушения сформированной на поверхности пленки ИК, предварительную активацию электрода и выдержку его в растворе до установления $E_{кор}$ не проводили. Обработанные образцы погружали в раствор и сразу включали анодную поляризацию.

2.3 Методы коррозионных испытаний

2.3.1 Гравиметрия

Коррозионные испытания проводили на пластинах из Мг-90 размером 3,5×2,0×0,5 см в боратных растворах с рН 7.4 или 9.2 (без и с добавлением 10 ммоль/л NaCl) в стеклянных ячейках при $t = 20^\circ\text{C}$, в гидростатическом режиме. Рабочую поверхность образцов зачищали наждачными бумагами до «зеркального» блеска. Зачищенные и обезжиренные ацетоном образцы

выдерживали в эксикаторе над силикагелем в течение 24 ч, затем их взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0001 г. Впоследствии образцы погружались в ячейки, содержащие боратный раствор и добавку ИК, продолжительность экспозиции образцов в растворах варьировали от 1 до 12 ч. После испытаний с образцов удаляли продукты коррозии с помощью травильного раствора. В качестве травильного раствора использовался 1% водно-гликолевый раствор азотной кислоты [160]. Затем образцы обезжировали и снова выдерживали в эксикаторе над силикагелем, и проводили взвешивание образцов.

Скорость коррозии Mg определяли по потере массы образцов после удаления продуктов коррозии и рассчитывали по формуле:

$$K [\text{г/м}^2\cdot\text{ч}] = \Delta m / S \cdot \tau [\text{г/м}^2\cdot\text{ч}] \quad (2.1)$$

где S – площадь поверхности образца [м^2]; τ – продолжительность испытания [ч]. Степень защиты металла (Z) рассчитывали по формуле:

$$Z (\%) = [(K_{\text{фон}} - K_{\text{ин}}) / K_{\text{фон}}] \cdot 100 \quad (2.2)$$

где $K_{\text{фон}}$ и $K_{\text{ин}}$ – скорости коррозии Mg соответственно в фоновом растворе без и с добавкой ингибитора.

2.3.2 Испытания в камере тепла и влаги и камере солевого тумана

Устойчивость пассивирующих слоев проверяли во влажной атмосфере с конденсацией влаги на образцах и в камере солевого тумана. Пластины из низкоуглеродистой стали Ст3, меди М1, цинка Ц0, магния Mg-90 и алюминиевых сплавов (АД31, АМг6 и Д16), площадью $S = 10 \text{ см}^2$, зачищали наждачной бумагой, обезжировали, декапировали (только образцы Ст3), выдерживали в растворе ИК при заданной $t = 20^\circ\text{C}$ или 60°C в течение 10-20 мин при постоянном перемешивании. Затем образцы подвергались сушке на воздухе в течение 60 мин или сушке в сушильном шкафу при $t = 105^\circ\text{C}$ и помещались в камеру влажности и/или солевого тумана.

Испытания проводили согласно ГОСТ 9.054-75 [161] в камере влажности с периодической конденсацией влаги. В камере поддерживали 100%-ную относительную влажность воздуха и 8 ч в сутки поддерживалась t

= $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, после выключения нагрева происходила обильная конденсация воды на образцах. В процессе испытаний проводили осмотр пластинок через равные промежутки времени от начала испытаний, но не реже одного раза в сутки для установления времени появления первого коррозионного очага ($\tau_{\text{кор}}$).

Испытаниям в камере солевого тумана согласно ГОСТ Р 52763-2007 [162] подвергались образцы, обработанные лишь растворами наиболее эффективных пассиваторов. В качестве солевого раствора использовали 5% NaCl (pH $6.5 \div 7.2$). Солевой раствор распылялся внутри камеры с испытываемыми образцами в виде тумана. Камера работала непрерывно в циклическом режиме (1 цикл - распыление солевого раствора в течение 15 мин, затем камера отключена в течение 45 мин, далее повторение цикла). Испытания проводили при температуре 35°C и влажности 95-100%. Осмотр образцов проводили три раза в сутки для установления времени появления первого коррозионного поражения ($\tau_{\text{кор}}$).

2.3.3 Определение защитных характеристик пленок ИК по методу Г.В. Акимова

Экспресс-методом при изучении пассивирующего действия растворов ингибиторов на низкоуглеродистую сталь Ст3 и алюминиевый сплав АМг6 служил капельный метод с применением реактива Акимова согласно ГОСТ 9.302-88 [163]. Предварительно проводили пассивацию металлических образцов, варьируя концентрацию ИК, его состав, температуру среды и продолжительность обработки.

На предварительно запассивированную стальную поверхность наносилась капля контрольного раствора, содержащего 40 мл 0.5 М раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20 мл 10% раствора NaCl и 0,8 мл 0.1 н раствора HCl. Затем определялось время до появления первых изменений окраски капли (τ_1) и время, за которое окраска капли полностью изменяется от голубого до кирпично-красного цвета для стальных образцов (τ_2). Испытание проводили

на 3 различных участках образца и рассчитывали среднее значение характеристик защитной способности.

Для оценки защитной способности пленок на алюминиевом сплаве АМг6 готовили раствор двуххромовокислого калия в соляной кислоте (30 г/л $K_2Cr_2O_7$ в 2,0 М НСl). После чего его наносили на поверхность заранее запассивированного образца и наблюдали за изменением цвета с оранжевого на зелёный. Стойкость покрытия оценивалась по времени прошедшему до изменения цвета.

2.4 Физико-химические методы исследования поверхности

2.4.1 Эллипсометрия¹

Для оценки адсорбции исследованных соединений из водных растворов на низкоуглеродистой стали Ст3 в работе был использован эллипсометрический метод. Этот оптический метод позволяет исследовать *in situ* поверхность раздела электрод-раствор в электрохимической ячейке при заданном от потенциостата потенциале, определяя изменение состояния поляризации света. Если на границу двух однородных сред с разными оптическими свойствами под углом φ падает плоская волна, она разделяется на две волны: проходящую во вторую среду и отраженную.

При отражении и преломлении света от зеркальной поверхности компоненты электрического вектора световой волны параллельные плоскости падения (p) и перпендикулярные к ней (s) меняют не только величину, но и фазу при любом угле падения. Метод отражательной эллипсометрии позволяет определить эти изменения. Отношение ρ комплексных Френелевских коэффициентов отражения для p и s поляризаций записывается в виде:

$$\rho = tg \Psi e^{(i\Delta)} \quad (2.3)$$

¹ В настоящей работе все эллипсометрические исследования проводились совместно с к.х.н. Андреевой Н.П., которой автор приносит свою искреннюю благодарность.

где углы Ψ и Δ характеризуют соответственно относительные изменения амплитуды и фазы, испытываемые при отражении p и s компонентами электрического вектора световой волны.

Экспериментально определяются углы Δ и Ψ . Δ - разность фаз колебаний параллельной и перпендикулярной плоскости падения компонент электрического вектора световой волны и Ψ , тангенс которого представляет собой отношение амплитуд этих компонент.

Эти углы зависят от длины волны λ источника излучения, угла падения света φ , от комплексных показателей преломления «подложки» $N_s = n_s - ik_s$, пленки $N_{пл} = n_{пл} - ik_{пл}$ толщиной $d_{пл}$ и показателя преломления среды, в которой распространяется свет $N = n_0$. Для раствора $n_0 = 1.338$, для воздуха $n_0 = 1$. Здесь n_s , $n_{пл}$, – действительные части комплексных показателей преломления, а k_s и $k_{пл}$ – коэффициенты поглощения подложки и пленки. В общем случае уравнение для Δ и Ψ для трехслойной модели (среда – пленка – поверхность) записывается в виде:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = f(n_0, N_{пл}, N_2, d_{пл}, \varphi, \lambda) \quad (2.4)$$

В области малых толщин изменения углов Ψ и Δ пропорциональны толщине образующейся пленки [164, 165].

Эти измерения проводили на ручном эллипсометре в ячейке, служащей для одновременного проведения электрохимических и эллипсометрических исследований. Измеряемые эллипсометрические углы Δ и Ψ характеризуют состояние поверхности электрода и меняются при наложении потенциала и добавлении ингибитора в раствор. Коэффициент пропорциональности β связывает степень заполнения поверхности θ с изменениями угла Δ :

$$\theta = -\beta(\Delta - \Delta_0) \quad (2.5)$$

где Δ_0 – значение угла, относящееся к исходной поверхности (до введения ингибитора), Δ – текущее значение угла. Обычно принимается, что, если $\delta\Delta < 0$, то на поверхности растет пленка, а, если $\delta\Delta > 0$ – плёнка становится

тоньше. Если в первом случае такие изменения угла Δ указывают на адсорбцию ингибитора, то во втором – на уменьшение толщины плёнки или десорбцию адсорбата. Когда при добавлении очередной порции органического вещества угол Δ перестаёт меняться, мы предполагаем, что степень заполнения поверхности адсорбатом (θ) близка к 1.0, т.е. заканчивается формирование условного монослоя. Зависимость изменения ($-\delta\Delta$) от концентрации C перестраиваем в изотерму его адсорбции и определяем каким из известных уравнений адсорбции можно описать экспериментальные данные.

Выбор изотермы адсорбции для описания экспериментальных данных носит формальный характер. Значение свободной энергии адсорбции, определенное из уравнения изотермы, позволяет нам сравнивать адсорбционную способность разных ИК при разных потенциалах поверхности. Значения действительной и мнимой части показателя преломления «чистой» Ст3 (без оксидов) $N_s = n_s - ik_s$, определялись при удалении воздушно образованного оксида при потенциале $E = -0.65$ В (н.в.э.) в течение 20 мин.

В эллипсометрических измерениях использовали электрод из низкоуглеродистой стали Ст3. Для проведения эллипсометрических исследований для получения зеркальной поверхности электрод из Ст3 шлифуется на оптическом стекле наждачными бумагами, постепенно уменьшая степень ее зернистости. Полируется на фетре, пропитанном взвесью окиси алюминия. Поверхность электрода обезжирена, если на ней при промывке дистиллированной водой удерживается капля влаги. Электрод с каплей влаги помещается в специально сконструированную тефлоновую ячейку с кварцевыми окнами для проведения одновременно эллипсометрических и электрохимических измерений.

Адсорбцию измеряли на ручном эллипсометре RR2000 в ячейке, служащей для одновременного проведения электрохимических и

эллипсометрических исследований. Источник излучения – гелий-неоновый лазер с $\lambda = 640$ нм, угол падения света на образец 68.5° [166].

Компенсатор фиксирован в положении $+\pi/4$. Сигнал с фотоумножителя выводится на амперметр. Определение углов Δ и Ψ проводили по нулевой схеме: поочередно вращая поляризатор и анализатор, добивались минимума интенсивности на регистрирующем приборе. Величины Δ и Ψ вычисляли из угловых значений поляризатора и анализатора при минимуме интенсивности (в положении гашения).

Перед проведением эллипсометрических измерений образованную на воздухе пленку оксида железа удаляли катодной поляризацией ($E = -0.65$ В; 20 мин). О полноте восстановления оксида судили по достижению постоянства эллипсометрических углов Δ и Ψ во времени. При исследовании адсорбции ингибиторов на восстановленной поверхности стали в раствор добавляли порциями ингибитор. Новую порцию ингибитора добавляли лишь после установления постоянства эллипсометрических углов. Как правило, для каждой концентрации равновесие устанавливается за 1.5-2.0 ч.

При изучении же адсорбции на окисленной поверхности после удаления первичной оксидной пленки потенциал скачком смешали к $E = 0.2$ В и 2 ч выдерживали электрод при этом потенциале. Как показано ранее [167], дальнейшего изменения эллипсометрических параметров, связанных с ростом оксида после такой выдержки не происходит, что и позволяет проводить исследования адсорбции на стабильной окисленной поверхности. Для этого концентрат исследуемого органического соединения вводили в раствор и фиксировали изменения эллипсометрических углов в зависимости от концентрации во времени.

При расчете изотерм предполагали, что степени заполнения $\Theta \rightarrow 1$ соответствует выход на плато зависимости $(-\delta\Delta)$ от $\log C$.

Для выбора изотерм адсорбции и расчета адсорбционных характеристик ингибиторов оценивали адекватность описания полученных зависимостей следующими уравнениями:

$$\text{Уравнение Ленгмюра} \quad BC = \Theta / (1 - \Theta) \quad (2.6)$$

$$\text{Уравнение Фрумкина} \quad BC = [\Theta / (1 - \Theta)] \exp(-2a\Theta) \quad (2.7)$$

$$\text{Уравнение Темкина} \quad \Theta = (1/f) \ln[B_{\max} C]; \quad (2.8)$$

где B – константа адсорбции, связанная со стандартной свободной энергией адсорбции ($-\Delta G_A^0$) соотношением:

$$B = [\exp(-\Delta G_A^0/RT)]/55.5 \quad (2.9)$$

a – аттракционная постоянная, характеризующая взаимодействие между частицами адсорбата; f – фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с ее заполнением.

Для выбора уравнения изотермы адсорбции проведена статистическая оценка степени адекватности предложенных уравнений экспериментальным результатам по F-критерию Фишера. Сравнение между экспериментальными и теоретическими кривыми происходит по всем экспериментальным точкам, а не только в области средних заполнений. При статистической оценке степени адекватности модели экспериментальным результатам используют критерий значения квадрата отклонения этих результатов от расчетных методом наименьших квадратов [168]. Для этого уравнение Фрумкина (2.7) приводится к линейной зависимости в координатах: $X=\Theta$, $Y= \ln\{\Theta/[(1-\Theta)C]\}$.

Затем на плоскость X-Y наносят экспериментальные точки. Через эти точки проводят прямую линию так, чтобы суммы отклонения расстояний экспериментальных точек от этой прямой слева и справа были приблизительно одинаковы. Таким способом получают теоретическую кривую. Дисперсия адекватности модели $S_{\text{ад}}^2$ характеризует меру отклонения данных Y_i , полученных расчетом по уравнению регрессии от реальных экспериментальных результатов Y_i для i -й точки, в которой проведено измерение.

Для оценки применимости уравнения Темкина (2.8) линейная зависимость представляется в координатах: $X= \ln C$, $Y=\Theta$. Для уравнения Ленгмюра (2.6): $X= \ln C$, $Y= \ln[\Theta/(1-\Theta)]$.

В случае если несколько уравнений принимаются критерием Фишера на уровне 95%, дальнейшая задача заключается в выборе одного из этих уравнений для количественной интерпретации полученных изотерм адсорбции органических веществ и сравнения адсорбционной способности различных органических анионов.

Если изотерма адсорбции имеет S-образный вид, то согласно [169] для описания таких кривых наиболее предпочтительны изотермы Фрумкина (2.7), Хилла – де-Бура (2.10) и Парсонса (2.11):

$$BC = [\Theta / (1 - \Theta)] \exp[\Theta / (1 - \Theta)] \exp(-2a\Theta) \quad (2.10)$$

$$BC = [\Theta / (1 - \Theta)] \exp[(2-\Theta) / (1 - \Theta)^2] \exp(-2a\Theta) \quad (2.11)$$

Дамаскиным Б.Б. [169] предложен критерий, позволяющий определить каким из трех уравнений описывается экспериментальная кривая. Таким критерием является положение минимума на опытной кривой зависимости $d \ln C / d\Theta$ от Θ . Для уравнений (2.7), (2.10) и (2.11) соответственно положение минимума отвечает следующим значениям Θ : 0.500, 0.333 и 0.215.

Для того, чтобы по форме адсорбционной изотермы определить аттракционную постоянную a , входящую в изотерму Фрумкина, необходимо из графика зависимости Θ от C определить концентрацию органического вещества, соответствующую $\Theta = 0.5$, а затем полученная опытная изотерма представляется в координатах $\Theta - y = C / C_{\Theta=0.5}$.

Значение аттракционной постоянной определяется по уравнению:

$$a = [1 / (1 - 2\Theta) \ln[(y(1 - \Theta)) / \Theta]] \quad (2.12)$$

Подставляя в это соотношение значения Θ и y из опытной Θ, y -кривой, получаем ряд значений аттракционной постоянной из которых можно определить среднее арифметическое. Зная значение a из уравнения (2.7) определяем значение B для каждой Θ и рассчитываем среднее арифметическое. Таким образом определив значения адсорбционных констант a и B можно вычислить значение свободной энергии адсорбции из уравнения (2.9).

Для проверки уравнения Темкина в уравнение (2.8) подставляем опытные значения Θ и C и таким образом получаем набор уравнений. Из каждого последующего уравнения вычитаем предыдущее, тем самым имеем набор значений f , фактора энергетической неоднородности поверхности, отсюда рассчитываем его среднее арифметическое. Зная f , определяем значение B для каждого Θ и рассчитываем среднее значение. Имея значение f и опытные Θ и C , рассчитываем значение B_{\max} из уравнения (2.8), а затем и значение свободной энергии адсорбции по уравнению (2.9). В случае уравнения Ленгмюра, зная опытные Θ и C , по формуле (2.3) легко рассчитать B и значение $-\Delta G_A^0$.

Для сравнения с опытной кривой в каждом из трех случаев рассчитываем теоретические концентрации, используя определенные значения a , f и B . Теоретические кривые сравниваются с опытной изотермой в координатах $\Theta - \lg C$. Принимается та теоретическая кривая, которая совпадает с экспериментальной в наибольшей области концентраций с наименьшей ошибкой. Ошибка у всех изотерм для определения $(-\Delta G_A^0)$ равна 5%.

2.4.2 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)¹

РФЭС – высокочувствительный метод, который дает возможность определять качественный и количественный состав поверхностных слоев. Метод основан на определении кинетической энергии электронов, выбиваемых с помощью рентгеновского излучения ($h = 1486.6$ эВ) [170, 171]. РФЭС основана на принципе эмиссии и анализе низкоэнергетических электронов (обычно от 20 до 2000 эВ).

При воздействии рентгеновского излучения на образец из внутренних оболочек атомов выбиваются электроны, кинетическая энергия $E_{\text{кин}}$ которых определяется в анализаторе, и данные представляются в виде спектра

¹ В настоящей работе все РФЭС-исследования проводились совместно с д.х.н. Казанским Л.П. которому автор приносит свою искреннюю благодарность.

зависимости интенсивности (число электронов) от энергии, чаще всего энергии связи ($E_{\text{св}}$) электронов данной электронной оболочки. В первом приближении интенсивность линии пропорциональна числу атомов в анализируемой поверхности.

Положение и величина пиков РФЭ-спектров, обусловленных выбиваемыми электронами, позволяет провести количественный анализ состава слоев на поверхности металла глубиной до 60 Å.

По химическому сдвигу пика от положения, которое наблюдается для состояния элемента в нулевой степени окисления, можно сделать выводы о степени окисления данного элемента или о его ближайшем окружении, поскольку увеличение степени окисления обычно приводит к увеличению $E_{\text{св}}$. Энергия связи $E_{\text{св}}$ определяется согласно уравнению:

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} \quad (2.13)$$

В настоящей работе РФЭ-спектры поверхностных слоев, формирующихся в присутствии исследуемых веществ, регистрировались с помощью специальной ячейки CLAM для регистрации РФЭ-спектров на Оже микроскопе HB100 (Vacuum Generators, GB). Давление в аналитической камере было ниже 10^{-8} Торр. В качестве источника рентгеновского излучения использовали Al – анод мощностью 200 Вт. Энергия анализатора составляла 50 эВ. Регистрировались следующие линии: C1s, O1s, Mg2p, MgKLL, N1s, Cl2p, P2p, интенсивность которых определяли после вычитания фона [172]. Для количественного определения атомного содержания использовались сечения фотоионизации упомянутых оболочек атомов по Скофилду [173].

Используя программу MultiQuant [174], которая основана на комбинации соответствующих уравнений для каждого элемента, были рассчитаны толщины слоев, сформированных в результате экспозиции поверхности образцов в испытуемых растворах. Программа рассчитывает толщины предполагаемых слоев, минимизируя среднеквадратичное отклонение между рассчитанными ($I_{\text{рас}}$) и экспериментальными ($I_{\text{экс}}$) относительными интенсивностями соответствующих элементов.

Для РФЭС исследования образец магния Mg-90 ($S = 0.8 \text{ см}^2$) предварительно зачищали на наждачной бумаге и обезжиривали ацетоном, затем выдерживали в растворе, содержащем ингибитор в течение 10 мин. После промывки образца дистиллированной водой (в некоторых опытах проводили промывку в ультразвуковой ванне в течение 10 минут) его переносили в камеру спектрометра.

ГЛАВА III. ПАССИВАЦИЯ И ИНГИБИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ДЕПАССИВАЦИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ТАС И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ С ИК

3.1 Пассивирующее действие ТАС по отношению к низкоуглеродистой стали Ст3

Как видно из анодных поляризационных кривых низкоуглеродистой стали в боратном буферном растворе (рН 7.4), содержащем 10 ммоль/л NaCl (*Рис. 1*), добавка ВС в раствор концентрацией $C_{ин} = 2$ ммоль/л ведёт к снижению критического тока пассивации i_p , хотя самопроизвольной пассивации стали не происходит даже при увеличении $C_{ин}$ до 20 ммоль/л. В присутствии ВС локальная депассивация стали несколько затрудняется, но её потенциал $E_{пт}$ увеличивается слабо. Даже при $C_{ин} = 10$ или 20 ммоль/л величина $E_{пт}$ возрастает лишь на 0,1 В. Установлено, что за 8-10 ч пребывания в водном растворе ВС полностью гидролизуеться, наблюдается помутнение раствора и образование осадка и раствор становится не пригодным для дальнейшего использования.

Подобного не наблюдали с водными растворами ТАС, содержащих в своём составе аминогруппу: АПТЭС и АЭАПТС. Внешне они сохраняли стабильность в течение длительного времени, даже после нескольких недель оставаясь прозрачными. В том же буфере АПТЭС существенно снижает i_p уже при $C_{ин} = 1$ ммоль/л, а при увеличении её до 3 ммоль/л вызывает самопроизвольную пассивацию низкоуглеродистой стали (*Рис. 2*). Величина $E_{пт}$ в присутствии АПТЭС, хотя и слабо, но увеличивается с ростом его $C_{ин}$ в растворе. Вместе с тем, преимуществ АПТЭС в способности стабилизировать пассивное состояние стали перед ВС не замечено.

Пассивирующее действие АПТЭС может усиливаться во времени, подобно тому, как это отмечалось ранее для алкилфосфонатов [10]. Так, замечено, что иногда 15 мин выдержки стального электрода в растворе после введения ИК является недостаточно для установления $E_{кор}$, после которого накладывали поляризацию и получали анодную поляризационную кривую.

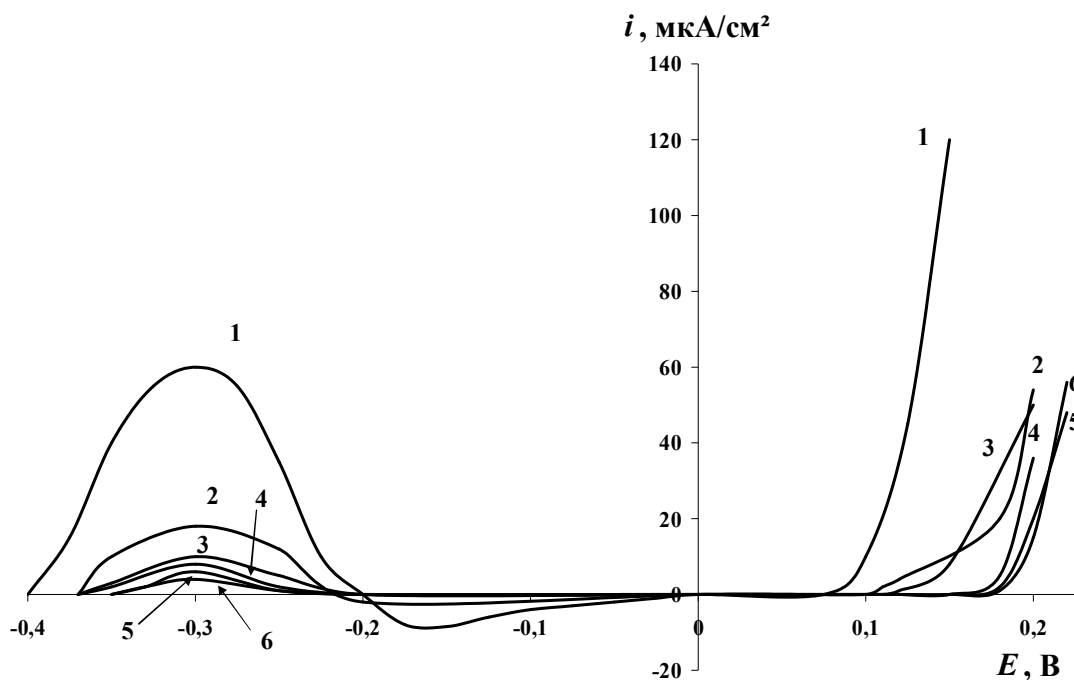


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стали Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и ВС при $C_{ин}$ в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 2; **3** – 4; **4** – 6; **5** – 10; **6** – 20.

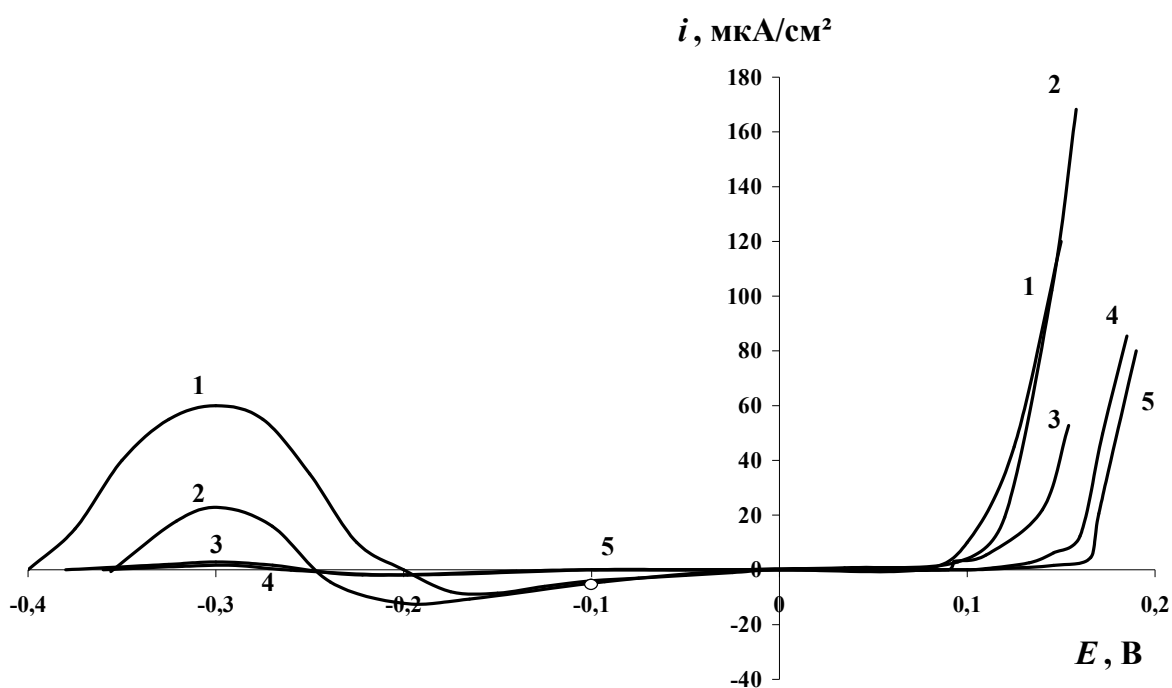


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые стали Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и АПТЭС при $C_{ин}$ в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 0,5; **3** – 1; **4** – 2; **5** – 3.

Например, 30 мин выдержки электрода в растворе АПТЭС приводит к самопроизвольной пассивации стали уже при $C_{ин} = 1$ ммоль/л (Рис. 3), тогда как за 15 мин этого не удаётся достичь и при $C_{ин} = 2$ ммоль/л (Рис. 2). Дальнейшее увеличение времени выдержки (до 1 ч), хотя практически не сказывается на защитной способности АПТЭС в пассивной области, но способно уменьшить $i_{п}$ и при меньшей $C_{ин} = 0,5$ ммоль/л.

Среди исследованных ТАС, наиболее высокой пассивирующей способностью по отношению к низкоуглеродистой стали обладает АЭАПТС (Рис. 4). Самопроизвольная пассивация стального электрода наблюдается при добавлении в нейтральный боратный буфер 0,5 ммоль/л АЭАПТС, а при увеличении времени выдержки до 60 мин $C_{ин}$ снижается до 0,25 ммоль/л. Столь низкая защитная $C_{ин}$ ставит АЭАПТС в ряд наиболее эффективных водорастворимых пассиваторов не обладающих окислительными свойствами.

Принимая во внимание возможность гидролиза аminosиланов в растворе, анодные поляризационные кривые на стали снимали без и после выдержки растворов АПТЭС и АЭАПТС в течение 7, 14, 21 и 28 сут. Несмотря на то, что все это время растворы оставались прозрачными и внешний вид их не менялся, как видно из Табл. 3.1, некоторое изменение пассивирующих свойств ТАС происходило. Они сохраняли способность снижать $i_{п}$, но $C_{ин}$, вызывающая самопроизвольную пассивацию стали, увеличивается, т.е. растворы ТАС «стареют».

Пассивирующая способность раствора АЭАПТС более 14 сут сохраняется неизменной и при $\tau_{ст} = 15$ и 60 мин минимальная пассивирующая $C_{ин}$ составляет 0,50 и 0,25 ммоль/л, соответственно. Однако при таких $C_{ин}$, значение $E_{пт}$ мало отличается от этой величины, измеренной в фоне.

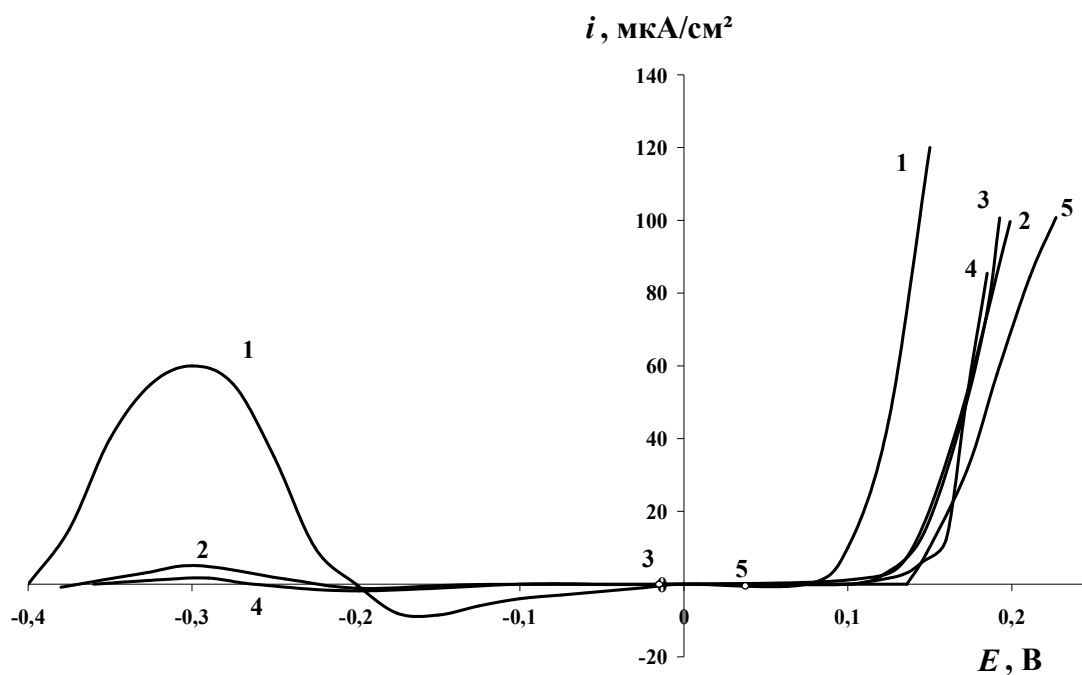


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые стали Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и АПТЭС при $C_{ин}$ в ммоль/л: **1** – 0; **2** - 0,5 (30 мин); **3** – 1 (30 мин); **4** – 0,5 (60 мин); **5** – 1 (60 мин).

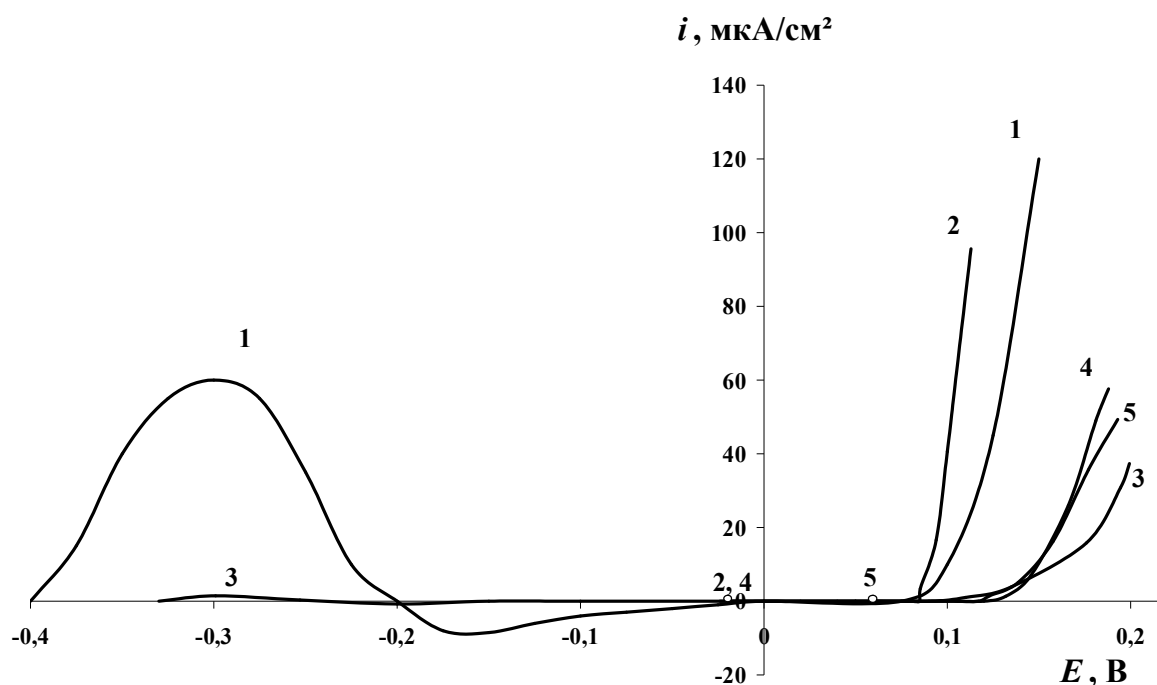


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые стали Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и АПТЭС при $C_{ин}$ в ммоль/л: **1** – 0; **2** - 0,5 (15 мин); **3** – 0,3 (30 мин); **4** – 0,35 (30 мин); **5** – 0,25 (60 мин).

Табл. 3.1 Зависимость минимальной пассивирующей концентрации ТАС от времени выдержки их растворов ($\tau_{ст}$), и времени ($\tau_{E_{кор}}$) до установления $E_{кор}$.

$\tau_{ст}$, сутки	$\tau_{E_{кор}}$, мин	$C_{ин}$, моль/л		
		15 мин	30 мин	60 мин
АПТЭС				
0		3,0	1,0	1,0
7		3,0	2,0	2,0
14		3,0	3,0	2,0
21		4,0	3,0	2,5
28		4,0	3,0	2,5
АЭАПТС				
0		0,50	0,35	0,25
7		0,50	0,35	-
14		0,50	0,35	0,25
21		0,50	0,35	-
28		0,55	0,40	0,30

Как видно из анодных поляризационных кривых стали, представленных на *Рис. 5*, даже при $C_{ин} = 2$ ммоль/л увеличение $E_{пт}$ не превышает 0,07 В, а при 10 ммоль/л - 0,10 В. Однако, если формирование пассивирующей пленки ТАС проводить в течение 1 ч в том же буфере без NaCl, а добавлять его в раствор лишь непосредственно перед началом поляризации, то сдвиг $E_{пт}$ достигает 0,20 В.

Этот факт интересен тем, что указывает на слабую конкуренцию АЭАПТС с адсорбцией хлоридов в пассивной области потенциалов и важность формирования пассивной пленки при условии отсутствия их в растворе. Вместе с тем, оба аминоксодержащие ТАС сохраняют свои пассивирующие свойства минимум две недели, а растворы АЭАПТС не только эффективнее в пассивации стали, но и стабильнее, чем АПТЭС. Увеличение его пассивирующей $C_{ин}$ во времени не превышает 0,05 ммоль/л и происходит даже через 28 суток, оставаясь в 2,5 ÷ 5,4 раза ниже, чем $C_{ин}$ в свежеприготовленном растворе АПТЭС.

3.2 Усиление пассивирующего действия АЭАПТС композициями с органическими ИК, по отношению к низкоуглеродистой стали Ст3

Выше показано, что АЭАПТС обладает высокими пассивирующими способностями по отношению к Ст3, но, слабо препятствует депассивации её хлоридами. Усилить эффективность пассивации стали и защитную способность АЭАПТС возможно, используя его композиции с органическими ИК, например карбоксилатами.

Одним из широко известных ИК карбоксилатного типа является натриевая соль бензойной кислоты (БН), которая способна замедлять коррозию не только железа, но и цветных металлов: Cu, Al и их сплавов [7]. Добавка $C_{\text{БН}} = 1,0$ ммоль/л в боратный буфер (рН 7.4), содержащий 10 ммоль/л NaCl не изменяет хода анодной поляризационной кривой Ст 3 (Рис. б). Увеличение $C_{\text{БН}}$ до 10 ммоль/л повышает $E_{\text{пт}}$ на 0,10 В, хотя снижения $i_{\text{п}}$ не происходит даже при увеличении $C_{\text{БН}}$ до 50 ммоль/л, в этом случае $E_{\text{пт}}$ возрастает на 0,4 В. Характерно, что потенциал $E_{\text{пт}}$ при $C_{\text{АЭАПТС}} = C_{\text{БН}} = 10$ ммоль/л (Рис. 5 и б) одинаков, хотя БН не обладает пассивирующим действием. Однако добавка силана к БН способна придать этой композиции способность пассивировать сталь и усилить ингибирование депассивации её хлоридом. Хотя БН является нетоксичным и давно применяемым на практике ИК, он всё же относится к слабым адсорбционным ИК и уступает в эффективности защиты стали многим высшим карбоксилатам [7].

Одним из наиболее сильных пассиваторов является ОСН [116]. Ранее в нашей лаборатории изучена его адсорбция на железе зонной плавки в боратном буферном растворе с рН 7.4, а также способность облегчать пассивацию и стабилизировать пассивное состояние железа Армко в том же растворе, но содержащем 10 ммоль/л NaCl [144]. Оказалось, что для пассивации железа достаточно $C_{\text{ОСН}} \geq 0,05$ ммоль/л, а адсорбция этого ИК на восстановленной поверхности чистого железа имеет полимолекулярный характер. Высокая пассивирующая способность ОСН сохраняется и по отношению к Ст3.

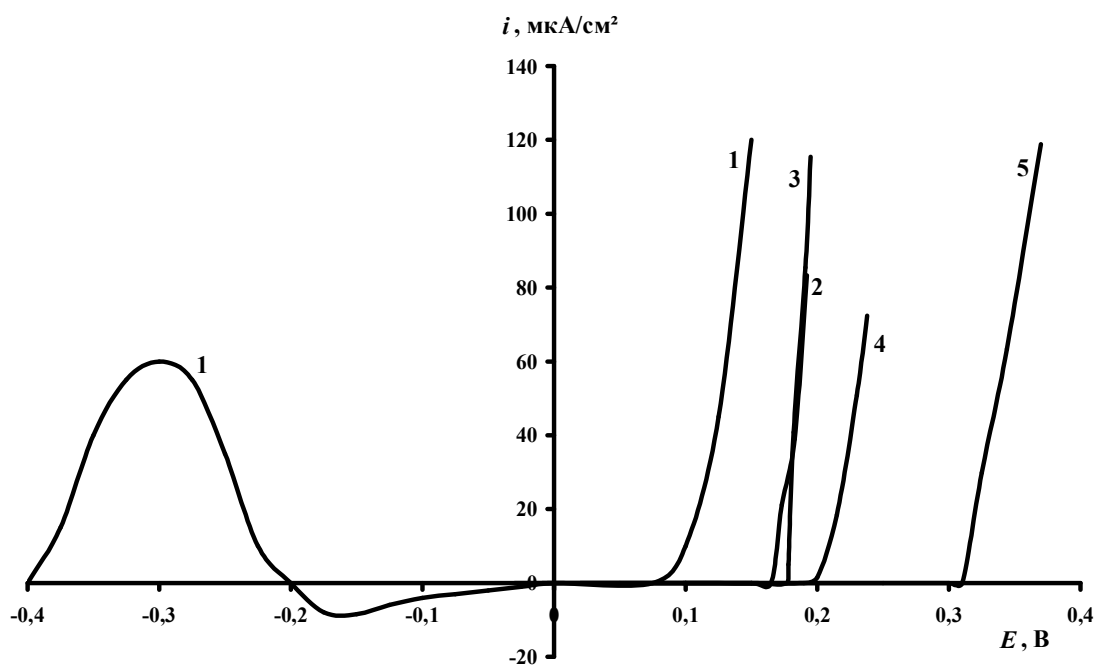


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые стали Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и АЭАПТС при $C_{ин}$ в ммоль/л: **1** – 0; **2**- 2 ($\tau_{ст}$ = 15 мин), **3**- 2 ($\tau_{ст}$ = 60 мин), **4** - 10 ($\tau_{ст}$ = 15 мин), **5** – 2 ($\tau_{ст}$ = 60 мин с последующим введением NaCl).

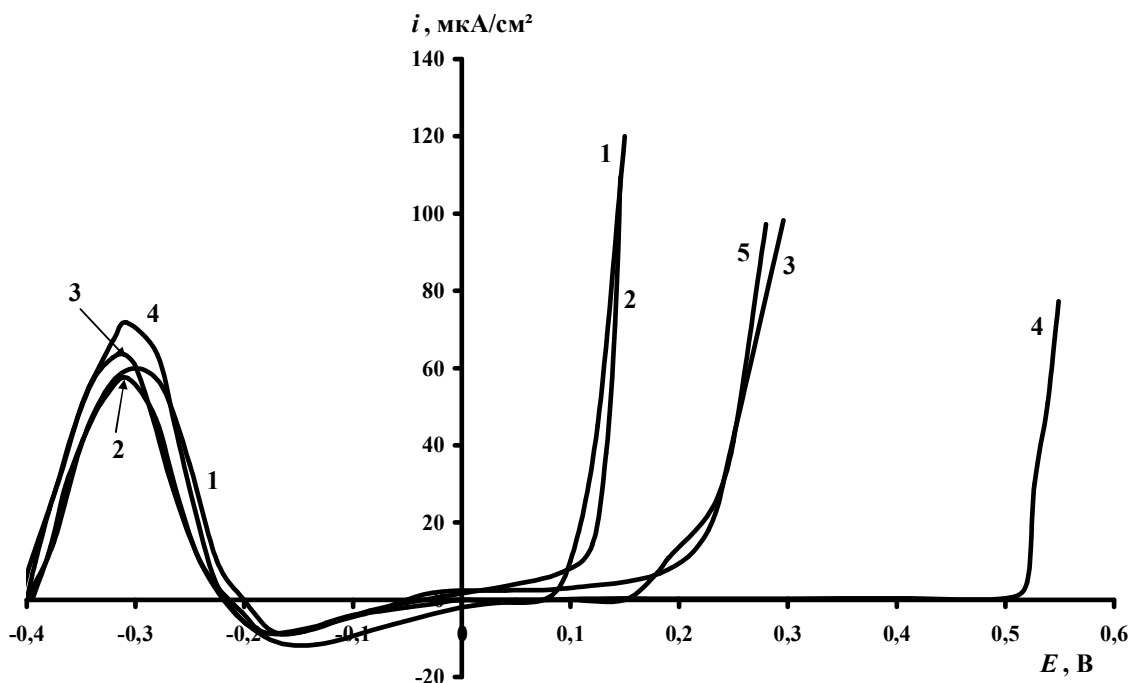


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и БН при $C_{ин}$ в ммоль/л: ($\tau_{ст}$ = 15 мин): **1** – 0; **2** – 1; **3** – 10; **4** – 50; **5** – 10 + 0,5 АЭАПТС.

При традиционной экспозиции электрода в растворе после удаления образованного на воздухе оксида (15 мин.) самопроизвольная пассивация происходит также при $C_{\text{ОСН}} \geq 0,05$ ммоль/л (Рис. 7). Однако если продлить экспозицию до 30 и 60 мин, она наблюдается уже при $C_{\text{ОСН}} \geq 0,03$ и $0,02$ ммоль/л, соответственно (Рис. 8). Нетрудно заметить, что и в защите Ст3 от локальной депассивации хлоридами ОСН довольно эффективен, хотя в меньшей степени, чем в подавлении её активного растворения.

В отличие от АЭАПТС карбоксилатный ИК, несмотря на порядок меньшую $C_{\text{ОСН}}$, увеличивает при этом и $E_{\text{пт}}$ (Рис. 9), поэтому логично использовать ОСН даже как небольшую добавку к АЭАПТС. Действительно, уже добавка 10 мкмоль/л ОСН позволяет уменьшить в 2 раза пассивирующую $C_{\text{ОСН}}$, а добавка 25 мкмоль/л – в 5 раз. Если увеличивать $C_{\text{см}}$, например при соотношении ОСН:АЭАПТС = 1:10, то это приведет к дальнейшему росту $E_{\text{пт}}$.

Существенно, что положительные результаты дают и обратные действия, т.е. добавление АЭАПТС к ОСН (Рис. 10). В этом случае, однако, не следует выходить за рамки соотношения $n = \text{ОСН:АЭАПТС} = (3:1) \div (4:1)$. При $n = 3$ удается снизить пассивирующую $C_{\text{см}}$ до 0,04 ммоль/л, т.е. превзойти сам ОСН.

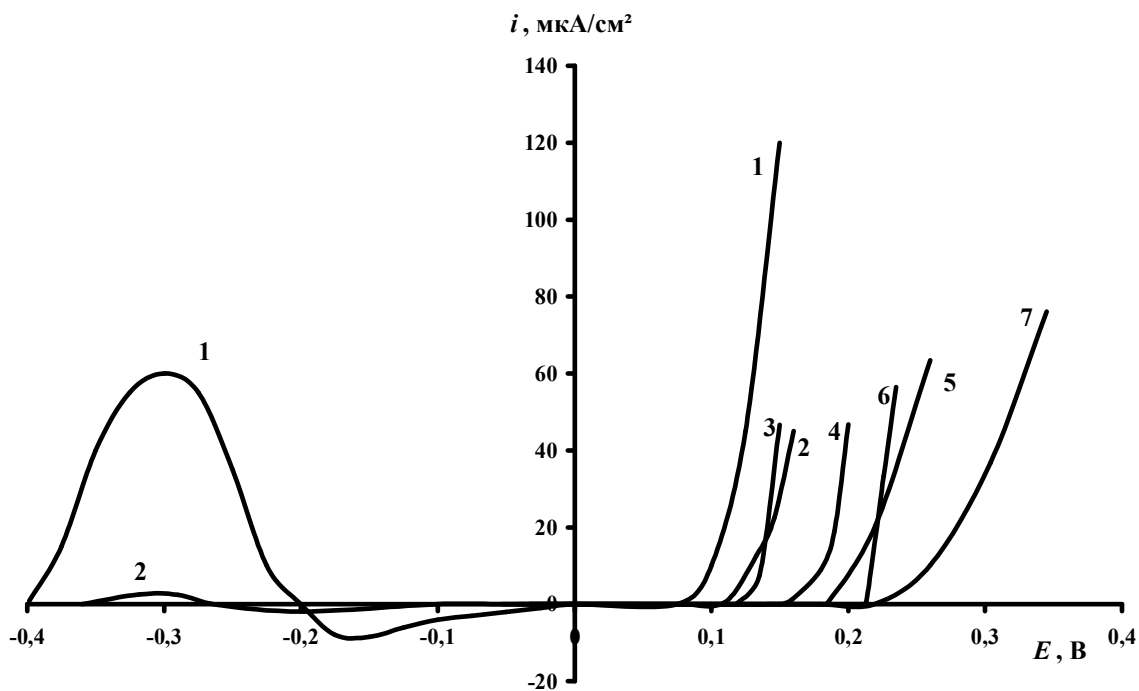


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и OCN при $C_{\text{ин}}$ в ммоль/л $\tau_{\text{ст}} = 15$ мин.: **1** – 0; **2** – 0,025; **3** – 0,05; **4** – 0,25; **5** – 0,50; **6** – 1,0; **7**–2,0

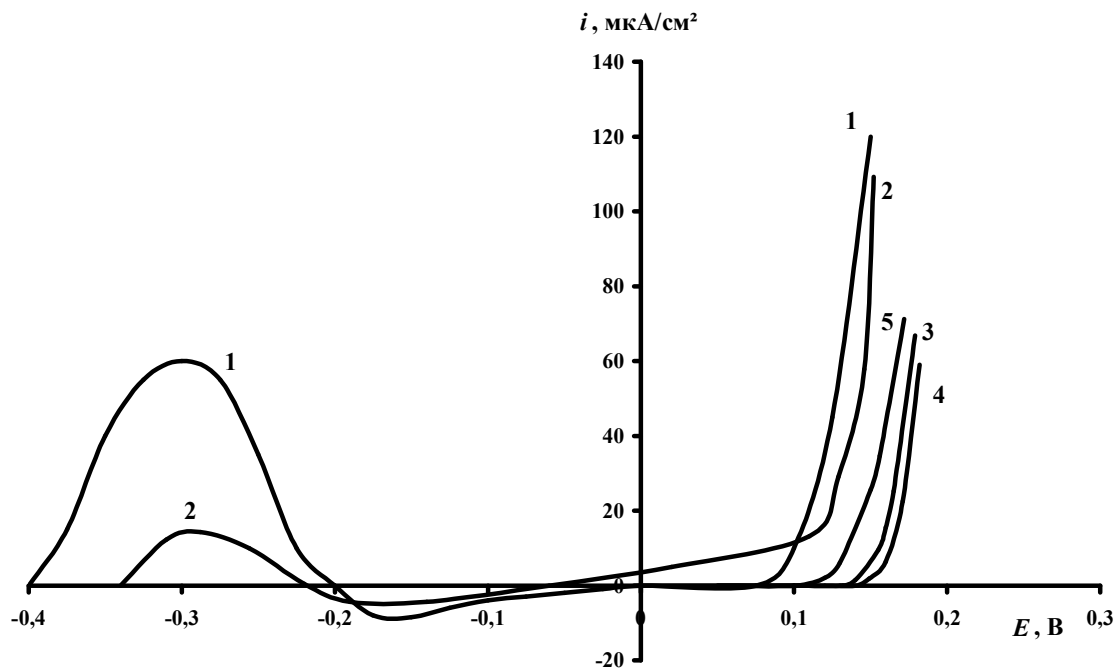


Рис. 8. Анодные поляризационные кривые Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и OCN при $C_{\text{ин}}$ в ммоль/л: $\tau_{\text{ст}} = 30$ мин.: **1** – 0; **2** – 0,02; **3** – 0,03; **4** – 0,04; **5** – 0,02 ($\tau_{\text{ст}} = 60$ мин).

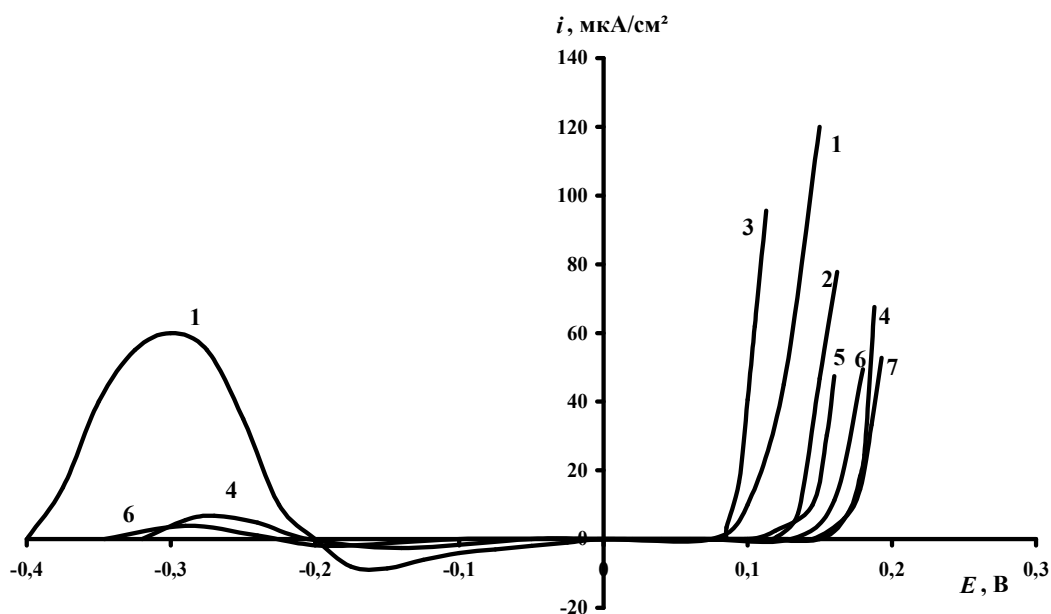


Рис. 9. Анодные поляризационные кривые Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и ИК при $C_{ин}$ в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 0,05 ОСН; **3** – 0,50 АЭАПТС; **4** – 0,01 ОСН+0,10 АЭАПТС; **5** – 0,01 ОСН + 0,25 АЭАПТС; **6** – 0,025 ОСН + 0,10 АЭАПТС; **7** – 0,05 ОСН + 0,50 АЭАПТС.

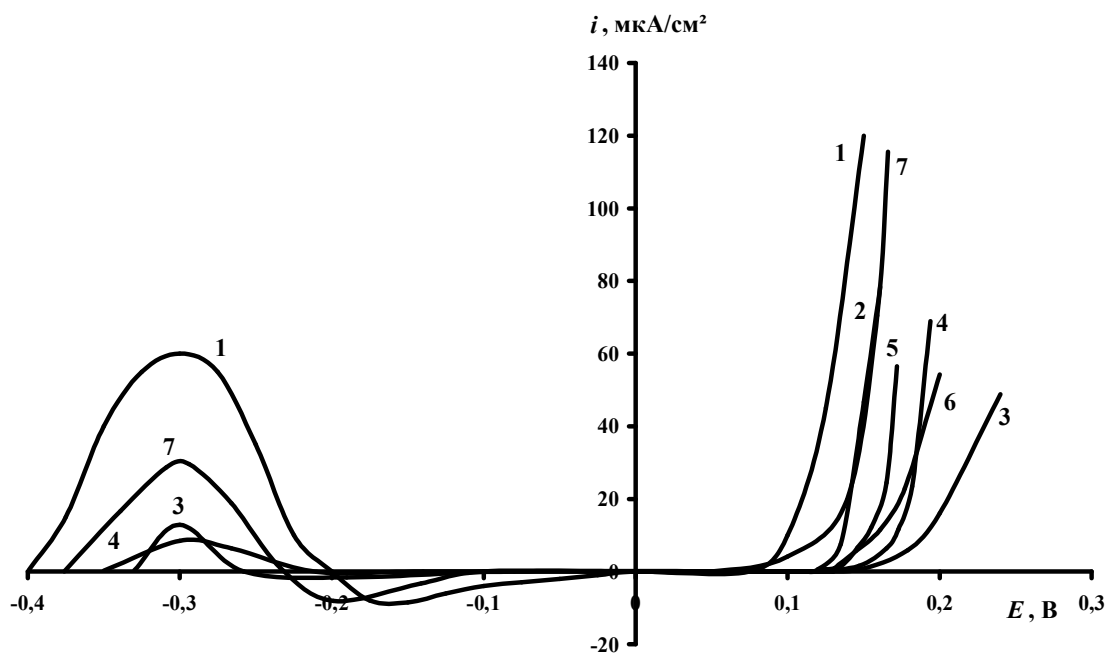


Рис. 10. Анодные поляризационные кривые Ст3 в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и ИК при $C_{ин}$ в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 0,05 ОСН; **3** – 0,01 ОСН + 0,04 АЭАПТС; **4** – 0,02 ОСН + 0,04 АЭАПТС; **5** – 0,03 ОСН + 0,02 АЭАПТС; **6** – 0,04 ОСН + 0,01 АЭАПТС; **7** – 0,03 ОСН + 0,01 АЭАПТС.

3.3 Адсорбция АЭАПТС и ОСН на поверхности низкоуглеродистой стали Ст3

3.3.1 Адсорбция АЭАПТС

Одним из факторов, влияющих на адсорбционную способность органических соединений, является их гидрофобность. Расчётные величины $\lg D$ при pH 7.4 для ВС, АПТЭС и АЭАПТС (без учета гидролиза) составляют соответственно 3,12, -1,36 и -3,40. По этому показателю они значительно уступают многим органическим пассиваторам, например, олеату натрия ($\lg D$ при pH 7.4 составляет 5,10). Вероятно, решающую роль играет способность ТАС к полимеризации на поверхности металла, а наличие аминогрупп в молекулах АПТС и АЭАПТС способствует их дополнительной адсорбционной активности. Поскольку АЭАПТС обладает высокой пассивирующей способностью по отношению к низкоуглеродистой стали, эллипсометрическим методом изучена его адсорбция из боратного буфера.

Как видно из рассмотрения зависимостей изменения эллипсометрических углов ($-\delta\Delta$) от концентрации адсорбата (*Рис. 11*), АЭАПТС легче адсорбируется на восстановленной, чем окисленной поверхности электрода. На это указывает тот факт, что угол Δ начинает меняться при меньших концентрациях ИК при адсорбции ТАС на восстановленной поверхности электрода. Полученные экспериментальные данные можно представить в виде изотерм адсорбции, полагая, что степень заполнения $\Theta \rightarrow 1$ соответствует выходу на плато зависимости ($-\delta\Delta$) от $\lg C$.

На *Рис. 12* представлены изотермы адсорбции АЭАПТС на поверхности Ст3 при $E = -0,65$ В («безоксидная» поверхность) и $E = 0,2$ В (предварительно окисленная поверхность). Изотермы адсорбции имеют S-образный характер, для их описания предпочтительно применение уравнения Фрумкина, Хилла – де-Бура или Парсонса.

Выбор уравнения изотермы адсорбции, для описания экспериментальной изотермы, определяется положением минимума на экспериментальной кривой $\delta \ln C / \delta \Theta$ от степени заполнения Θ [169].

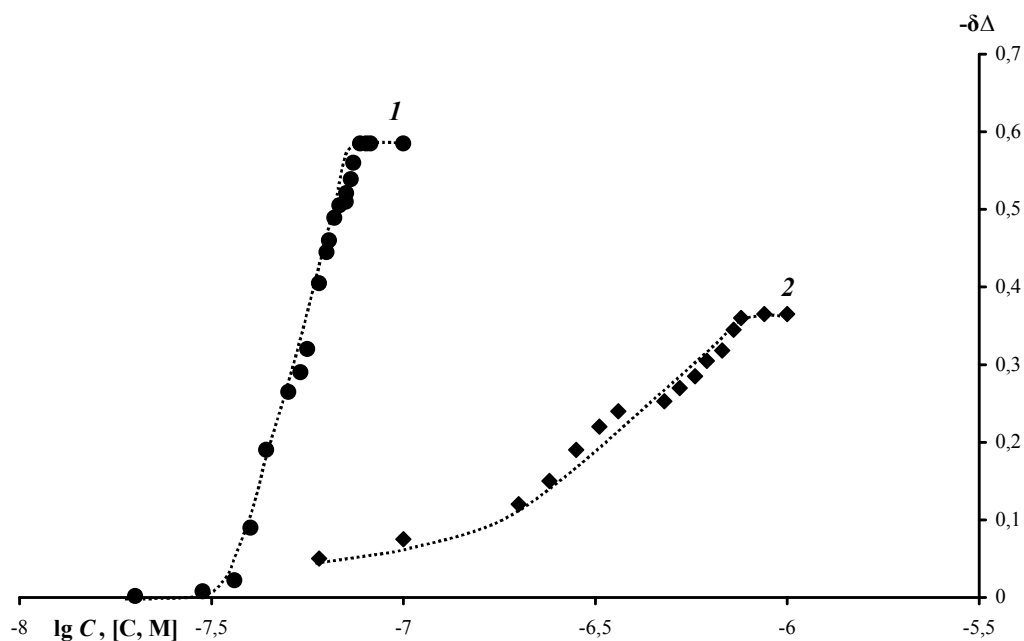


Рис. 11. Зависимость изменения эллипсометрического угла $\delta\Delta$ от C АЭАПТС в боратном буфере с рН 7.4 на восстановленной при $E = -0.65$ В (1) и окисленной при $E = 0.20$ В (2) поверхности стали Ст3.

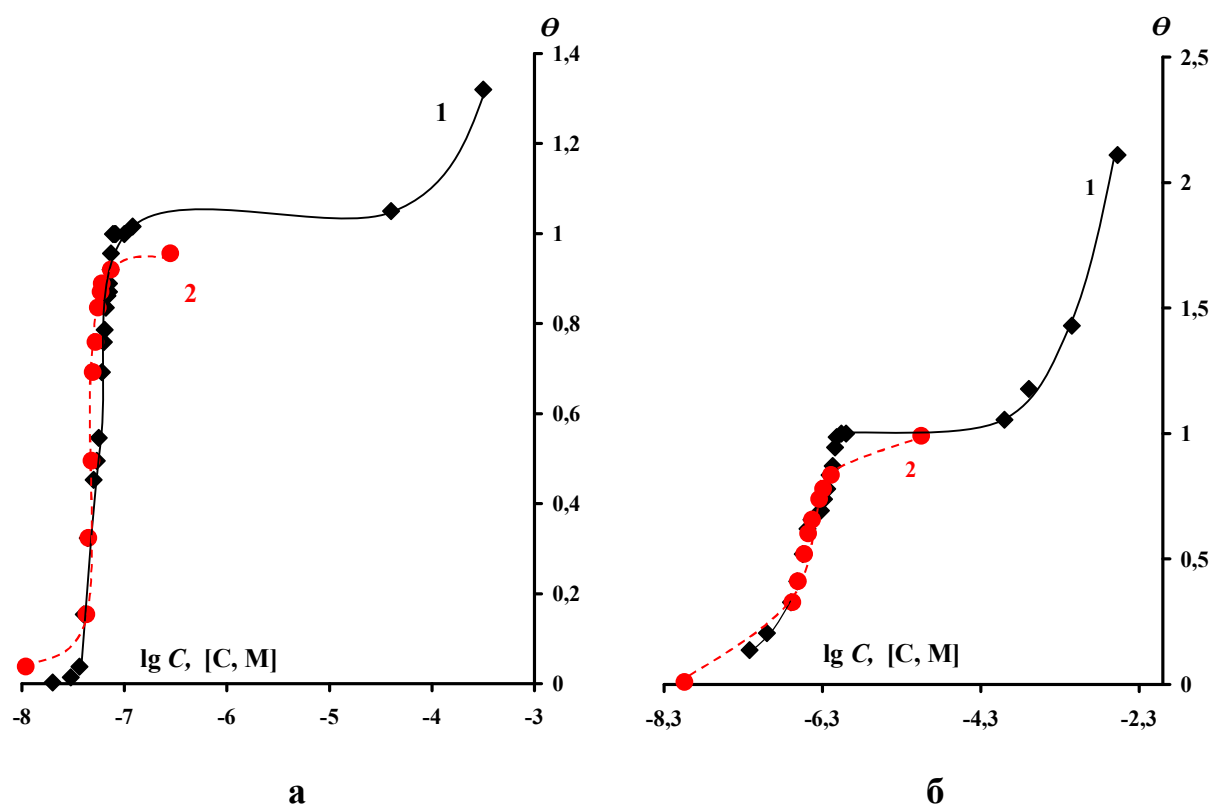


Рис. 12. Изотермы адсорбции АЭАПТС на стали Ст3 из боратного буфера с рН 7.4 при $E = -0.65$ В (а) и $E = 0,2$ В (б); 1 – экспериментальные; 2 – теоретически рассчитанные.

Расчеты показали, что для описания адсорбции АЭАПТС применимо уравнение Фрумкина (2.7). В результате получены следующие значения адсорбционных характеристик:

$$\text{при } E = -0.65 \text{ В} \quad (-\Delta G_A^0) = 45.1 \text{ кДж/моль}; a = 2.10$$

$$\text{при } E = 0.20 \text{ В} \quad (-\Delta G_A^0) = 43.6 \text{ кДж/моль}; a = 1.18$$

Столь высокие значения $(-\Delta G_A^0)$ свидетельствуют о прочной адсорбции АЭАПТС как на восстановленной, так и на окисленной поверхности стали и объясняют его высокую пассивирующую способность.

По результатам эллипсометрических измерений был проведен расчет толщин формируемых пленок по стандартной программе Мак-Кракина [175], со следующими параметрами: $N_S = (3.3 - 3.82i)$, $N_F = 1.42$, $N_0 = 1.3338$ (N_S – комплексный показатель преломления стали Ст3, N_F – показатель преломления пленки АЭАПТС, N_0 – показатель преломления электролита).

Изменения $|\delta\Delta|$ на восстановленной поверхности соответствует $(-\delta\Delta) \approx 0,6^\circ$, а на окисленной поверхности толщина $(-\delta\Delta) \approx 0,4^\circ$ (Рис. 11). Хотя мы и предполагаем, что на поверхности формируется условный монослой, попробуем рассчитать толщину этого условного монослоя на поверхности. Формирование монослоя АЭАПТС на восстановленной поверхности соответствует изменению $(-\delta\Delta) \approx 0,6^\circ$ (Рис. 11), что соответствует толщине адсорбционной пленки $d = 1.4$ нм. Средний размер молекулы АЭАПТС, вытянутой вертикально и рассчитанный с учетом валентных углов и длин связей составляет $\approx 1,46$ нм, поэтому можно предположить, что на восстановленной поверхности молекулы АЭАПТС адсорбируются практически вертикально. На окисленной поверхности толщина адсорбционного слоя $d = 1.0$ нм (изменение $(-\delta\Delta) \approx 0,4^\circ$). Это позволяет предполагать, что при адсорбции на оксиде частицы адсорбата располагаются под наклоном. В пользу этого свидетельствует и значительно меньшая величина a , отражающая латеральное взаимодействие между молекулами. Возможно, что менее плотная упаковка ТАС в адсорбционном слое на окисленной поверхности является одной из причин меньшей

эффективности АЭАПТС при стабилизации пассивности стали, чем при переводе её в пассивное состояние.

3.3.2 Адсорбция ОСН

Отличные пассивирующие свойства ОСН возможно объяснить его высокой адсорбционной активностью. В работе [144] показано, что в области низких $C_{\text{осн}} < 0,08$ ммоль/л его адсорбция адекватно описывается изотермой Фрумкина со стандартной свободной энергией $(-\Delta G_a^0) = 40,2$ кДж/моль, что свидетельствует о высокой прочности связи ОСН с железом. Высказано предположение, что это обусловлено координацией атомов азота и кислорода карбоксильной группы с ионом металла и образованием устойчивого пятичленного хелатного цикла.

Можно предположить, что этот анионоактивный ИК прочно адсорбируется и на низкоуглеродистой стали, как на восстановленной, так и на окисленной поверхности. В связи с этим была исследована адсорбция ОСН на Ст3 при $E = -0,65$ В и $E = 0,2$ В, соответственно. На *Рис. 13* представлена изотерма изменения эллипсометрического угла Δ при адсорбции ОСН на восстановленной катодной поляризации стали (1) и на ее окисленной поверхности (2). Зависимость изменения $(-\delta\Delta)$ от $C_{\text{ин}}$ перестраивали в изотерму его адсорбции, и оценивали стандартную свободную энергию адсорбции $(-\Delta G_a^0)$ по уравнению изотермы Темкина (2.8).

На поверхности стали, свободной от оксидов его адсорбция не ограничивается монослойным заполнением с $(-\Delta G_a^0) = 55,8$ кДж/моль, а имеет полимолекулярный характер. На окисленной поверхности адсорбция монослойная с $(-\Delta G_a^0) = 38,9$ кДж/моль. Образование только монослоя анионами ОСН при $E = 0,2$ В наблюдали и на железе зонной плавки [144]. Разная величина $|\delta\Delta|$ указывает на разную толщину монослоя ИК на поверхности в зависимости от потенциала. Используя изменения эллипсометрического угла Δ , были рассчитаны толщины адсорбированных слоев ОСН (d) с помощью стандартной программы МакКракина. Для Ст3 при

$E = -0,65$ В и $E = 0,2$ $d = 1,5$ и $0,5$ нм, соответственно. Для расчета приняты следующие параметры: комплексный показатель преломления СтЗ $N_S = (3,3 - 3,82i)$ - $N_F = 1,5$, где N_F - комплексный показатель преломления пленки ингибитора. Показатель преломления электролита, содержащий ОСН $N_0 = 1,334$. Из толщин монослоя можно судить о расположении молекулы на поверхности. При $E = -0,65$ В ингибитор адсорбируется вертикально, т.к. d совпадает с длиной молекулы, а на окисленной поверхности почти горизонтально.

3.4 Коррозионные испытания пленок, сформированных на поверхности СтЗ ТАС и их совместными композициями с ИК

Испытания предварительно формируемых на стали защитных пленок ТАС по методу капельной пробы (Табл. 3.2) продемонстрировали более высокие защитные свойства АЭАПТС, чем ВС и АПТЭС. Это можно объяснить наличием в молекуле АЭАПТС двух атомов азота, обеспечивающих лучшую адсорбцию.

При использовании ТАС для предварительной обработки материалов рекомендуется их водные растворы подкислять уксусной кислотой до рН 4.0. В этом случае значительно ускоряется их гидролиз [84], протекающий с образованием силантриолов, которые склонны к конденсации с образованием олигомерных структур. Материал после обработки должен пройти стадию сушки при $t = 100 - 150^\circ\text{C}$. В результате дегидратации на поверхности обработанного материала образуются прочные силоксановые и металлосилоксановые связи.

Однако подкисление водных растворов ТАС для ускорения гидролиза и их последующая нейтрализация не позволили увеличить защитные свойства получаемых пленок. Сушка образцов после обработки в растворах силанов при $t = 150^\circ\text{C}$ несколько повышает защитные свойства получаемых нанослоев.

Одним из способов повышения защитных свойств ТАС является использование их композиций с ИК.

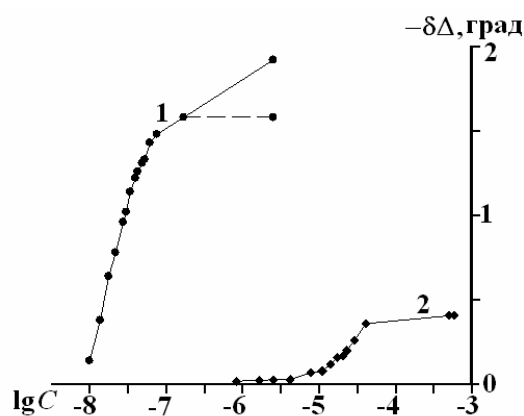


Рис. 13. Зависимость изменения эллипсометрического угла Δ от C ОСН в боратном буфере с рН 7.4 на Ст3 при $E = -0,65$ В (1) и $E = 0,2$ В (2). Пунктир на кривой (1) – образование монослоя.

Табл. 3.2. Результаты испытаний защитных пленок ТАС на низкоуглеродистой стали методом капельной пробы и в камере тепла и влаги.

№	Обработка, моль/л	рН	Испытания по методу Акимова		Испытания в камере Г-4 $\tau_{\text{перв. пораж.}}, \text{ Ч.}$
			$\tau_{\text{перв. пораж.}}, \text{ с}$	$\tau_{\text{кор.}}, \text{ с}$	
1	Без обработки	-	1	2	0,5
2	0,1 ВС (водн.) (сушка 20 °С)	7.4	10	14	0,5
3	0,1 ВС (водн.) (сушка 150 °С)	7.4	20	25	-
4	0,1 АПТЭС (водн.) (сушка 20 °С)	10.85	12	20	-
5	0,1 АПТЭС (водн.) (сушка 150 °С)	10.85	25	40	3
6	0,1 АПТЭС (кисл.) (сушка 150 °С)	4.0	10	12	-
7	0,1 АПТЭС (нейтр.) (сушка 150 °С)	7.32	12	16	-
8	0,1 АЭАПТС (водн.) (сушка 20 °С)	11.2	18	24	-
9	0,1 АЭАПТС (водн.) (сушка 150 °С)	11.2	40	50	4
10	0,1 АЭАПТС (кисл.) (сушка 150 °С)	4.0	20	26	-
11	0,1 АЭАПТС (нейтр.) (сушка 150 °С)	7.36	32	38	-

Примечание: кисл. – подкисленный раствор ТАС уксусной кислотой; водн. – водный раствор ТАС; нейтр. – нейтрализованный раствор ТАС.

Электрохимические испытания композиции ОСН и АЭАПТС в боратном буферном растворе, содержащем 10 ммоль/л NaCl показали, что наиболее эффективным является соотношение компонентов $n = 3 : 1$ (Рис. 10). Оптимальность этого соотношения подтверждают, и результаты поляризационных измерений на образцах стали, предварительно запассивированных в более концентрированных растворах ИК при $t = 60^{\circ}\text{C}$. В них критерием устойчивости пассивных ультратонких пленок служила величина $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$, определенная в растворе боратного буфера, содержащего 1 ммоль/л NaCl (Табл. 3.3). Устойчивость пассивной пленки на стали при одинаковой $C_{\text{ин}} = 8$ ммоль/л практически одинакова $\Delta E = 85 \pm 5$ мВ, а при $C_{\text{осн}} = 4$ ммоль/л очень мала. При $C_{\text{ин}} = 16$ ммоль/л защитное действие ОСН увеличивается в 2 раза, но его частичная замена на АЭАПТС делает обработку стали ещё эффективней, достигая 0,40 В при $n = 3$.

Как недавно показано в [31], наноразмерные покрытия со слабой защитной способностью характеризуются $\Delta E < 0,20$ В, но при $\Delta E \geq 0,40$ В можно ожидать высокой защиты от коррозии стали даже в жестких условиях высокой влажности воздуха и ежесуточной конденсацией влаги. Коррозионные испытания в термовлагокамере подтвердили, что электрохимический метод в целом, по меньшей мере, не уступает капельной пробе в предсказании эффективности защитных свойств ультратонких покрытий. Его преимуществом является то, что он осуществляется не в кислом, а нейтральном растворе хлоридов, т.е. в условиях более близких к реальной влажной атмосфере в термовлагокамере. Пассивация стали в водном растворе с $C_{\text{осн}} = 16$ ммоль/л не придаёт наноразмерному покрытию удовлетворительных защитных свойств: $\tau_1 = 45$ с, $\Delta E = 0,16$ В и $\tau_{\text{кор}} \approx 8$ суток. Любая из исследованных смесей при $C_{\text{см}} = 16$ ммоль/л обеспечивает значительно лучшую защиту стали: $\tau_1 \geq 70$ с, $\Delta E > 0,20$ В и $\tau_{\text{кор}} = 16 \div 19$ суток и оптимальный состав при всех методах оценки пассивирующей смеси наблюдается при $n = 3$. Хорошее соответствие между собой результатов этих

трех методов повышает надёжность оценки эффективности защитных нанослоёв ИК.

Табл. 3.3 Результаты электрохимической оценки устойчивости пассивации низкоуглеродистой стали, обработанной 20 мин в водных растворах ИК при 60⁰С и сушке при 20⁰С. ΔE определялась из поляризационных кривых Ст3 в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 1 мМ NaCl при $t=20^0\text{C}$.

№	Состав пассивирующего раствора, в ммоль/л	$\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$, в мВ
1	8 АЭАПТС	90
2	16 АЭАПТС	100
3	4 ОСН	15
4	8 ОСН	80
5	16 ОСН	160
6	8 ОСН и 8 АЭАПТС	280
7	4 ОСН и 12 АЭАПТС	300
8	12 ОСН и 4 АЭАПТС	400
9	8 ОСН и 16 АЭАПТС	350

Коррозионные испытания капельным методом и в термовлагокамере подтвердили способность АЭАПТС усиливать защитные свойства ИК, что особенно заметно при более длительных тестах в камере Г-4, когда появление признаков коррозии замедляется в 6 раз, а эффект обработки раствором смеси АЭАПТС и БН увеличивается почти в 24 раза (Табл. 3.4).

Ускоренные испытания капельным методом также показали, что пассивационная обработка Ст3 в растворе смесях ОСН и АЭАПТС независимо от соотношения их компонентов значительно превосходит в эффективности защиты аналогичную обработку раствором одного из лучших карбоксилатных ИК при $C_{\text{ОСН}}=16$ ммоль/л (Табл. 3.4). Оптимальным, как и по результатам электрохимических измерений, согласно капельным пробам является пассивация раствором с $n = 3$. Она более эффективна, чем обработка

в растворе смеси при $n = 1$ даже с большей $C_{см} = 24$ ммоль/л (Табл. 3.3). Среди ИК широко известен и промышленно доступен олеат натрия (ОЛН). Его защитное действие намного превосходит БН уже по данным капельной пробы и в 11÷18 раз увеличивает $\tau_{кор}$ (Табл. 3.4).

Табл. 3.4 Результаты ускоренных испытаний образцов из Ст3, подвергнутых пассивирующей обработке в растворах ингибиторов (20 мин., 60⁰С).

№	Состав пассивирующего раствора, в ммоль/л	Капельный метод		Камера Г-4
		Появление 1-го корроз. поражения, τ_1 , в с.	Изменение окраски капли, τ_2 , в с.	Появление 1-го корроз. поражения, $\tau_{кор}$, в Ч.
1	Без обработки	1-2	3	0,5
2	8 АЭАПТС	3	5	3,0
3	8 БН	8	20	4,0
4	16 БН	12	20	5,0
5	12 БН и 4 АЭАПТС	15	30	12
6	8 ОЛН	30	55	46
7	16 ОЛН	50	75	93
8	8 ОЛН и 8 АЭАПТС	50	80	98
9	12 ОЛН и 4 АЭАПТС	45	75	104
10	8 ОСН	35	50	142
11	16 ОСН	45	80	196
12	8 ОСН и 8 АЭАПТС	70	120	382
13	10 ОСН и 6 АЭАПТС	75	110	400
14	12 ОСН и 4 АЭАПТС	90	115	456
15	8 БТА	25	40	30
16	16 БТА	35	50	48
17	8 БТА и 8 АЭАПТС	45	80	102
18	4 БТА и 12 АЭАПТС	40	60	92
19	12 мм БТА и 4 АЭАПТС	50	80	116

Замена половины ОЛН на АЭАПТС не сказывается на величине τ_1 и немного увеличивает τ_2 . Испытания в камере Г-4 позволяют сделать вывод, что ОЛН и АЭАПТС вполне совместимы, но серьезного преимущества смеси перед ОЛН при рассматриваемом соотношении компонентов не обнаружено.

АЭАПТС способен усилить защитное действие не только ИК карбоксилатного ряда, а также азолов (Табл. 3.4). Обработка в растворе 16 ммоль/л БТА обеспечивает защиту до появления первых коррозионных поражений на 48 ч, а использование совместных композиций БТА и АЭАПТС независимо от соотношения эффективнее обработки самим БТА в 2÷2,4 раза.

ГЛАВА IV. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МАГНИЯ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

4.1 Ингибирующее и пассивирующее действие анионоактивных ПАВ по отношению к техническому магнию

Как уже отмечено в литературном обзоре, наиболее изученным и весьма эффективным ИК для Mg и его сплавов является хромат. Однако его токсичность и опасность для окружающей среды вызывает необходимость замены хромата. Наиболее близок к нему по химическим свойствам молибдат натрия, который малотоксичен и часто предлагался в качестве заменителя хромата [176].

Как видно из хронопотенциометрических кривых, представленных на *Рис. 14*, электродный потенциал Mg при погружении его в боратный буфер (рН 7.4), не содержащий хлориды, весьма отрицателен: $E_n = -1,68$ В, но увеличивается во времени. Это обусловлено образованием оксидно-гидроксидного слоя, сопровождающегося выделением водорода на электроде, которое замедляется со временем. Величина E_k устанавливается через 3 ч достигая $-1,4$ В. В растворах, содержащих бихромат калия, E_n существенно менее отрицателен, что особенно заметно при повышенной концентрации ($C_{ин} = 10$ ммоль/л) и E_k достигается быстрее. При этом его величина в разбавленном растворе бихромата даже немного отрицательнее, чем в фоновом растворе. В растворе же 10 ммоль/л $K_2Cr_2O_7$ не только E_n , но и E_k на сотни милливольт положительнее аналогичных величин для Mg в чистом боратном буфере. Это объясняется тем, что являясь окислителем бихромат, восстанавливаясь на поверхности Mg, способен формировать на ней защитную пленку, содержащую труднорастворимые соединения, например Cr_2O_3 , что приводит к торможению обеих электродных реакций и обеспечивает пассивацию металла.

Действительно, из рассмотрения поляризационных кривых Mg (*Рис. 15*) следует, что уже при $C = 1$ ммоль/л бихромат существенно увеличивает катодную поляризуемость электрода, хотя влияние на анодное растворение

металла, по крайней мере до $i_{ан} \leq 40$ мкА/см², слабо выражено. При $C_{ин} = 5$, а тем более 10 ммоль/л, не остаётся сомнения в пассивирующей способности хромата и повышения эффективности торможения им катодной реакции на Mg.

Увеличение агрессивности боратного буферного раствора добавками 1 и 10 мМ NaCl снижает эффективность ингибирования анодного растворения Mg бихроматом (Рис. 16), хотя она и остаётся достаточно высокой. При $C_{ин}$ хромата 10 ммоль/л потенциал депассивации Mg электрода в бесхлоридном буферном растворе составляет $E_{пт} = -0,30$ В, а для боратных растворов содержащих 1 и 10 мМ NaCl $E_{пт} = -0,35$ и $-1,0$ В, соответственно.

Можно было предположить, что молибдат натрия, еще сильнее увеличивающий потенциал Mg (Рис. 14), подобно хромату снизит скорость электродных реакций. Однако это не подтверждается поляризационными измерениями (Рис. 17): существенного изменения поляризуемости Mg при смещении потенциала как в катодную, так и анодную область не наблюдается, а увеличение E_k объясняется лишь восстановлением молибдата, т.е. его окислительными свойствами, по-видимому, приводящему к ускорению катодной реакции в целом. Это способно вызвать не ингибирование, а стимулирование коррозии металла, что подтверждают коррозионные испытания (Табл. 4.1).

Табл. 4.1 Результаты коррозионных испытаний Mg в боратном буфере с рН 7.4, содержащих молибдат натрия.

№	Состав раствора	K, г/м ² ·ч	Z, %
Продолжительность испытаний 1 час			
1	Боратный буферный раствор	6,20	-
2	То же + молибдат натрия (ммоль/л): 1,0	8,48	-36,7
3	5,0	7,98	-28,7
4	10,0	7,06	-13,8

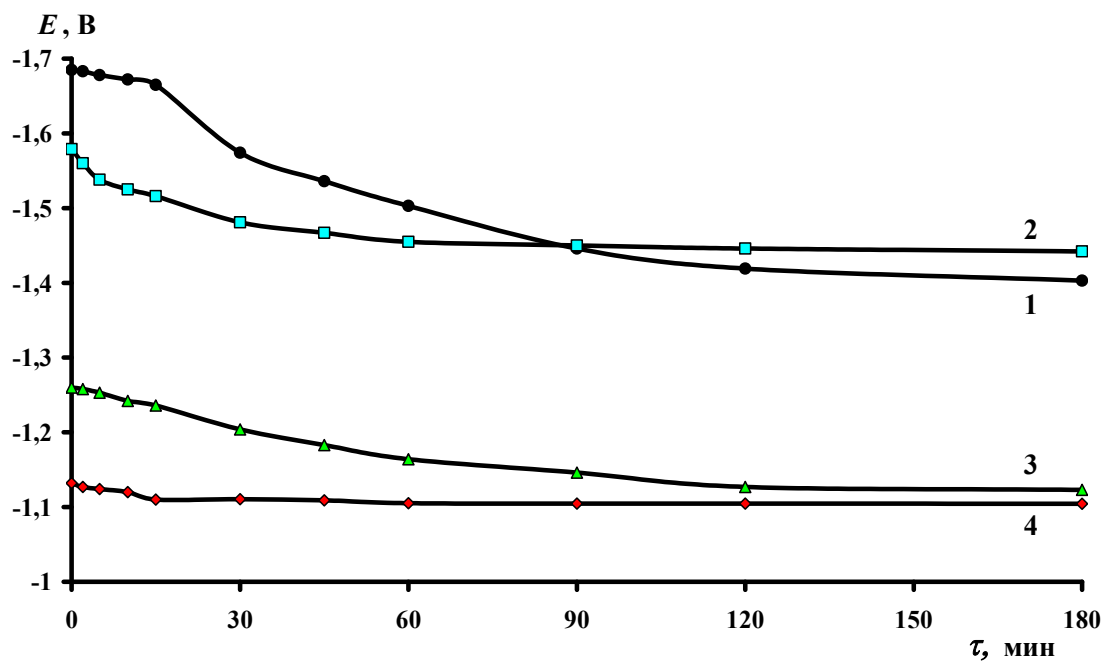


Рис. 14. Изменение электродного потенциала Mg в боратном буфере с pH 7.4 без (1) и с добавкой ИК (ммоль/л): $K_2Cr_2O_7$ (2 – 1; 3 – 10); Na_2MoO_4 (4 – 10).

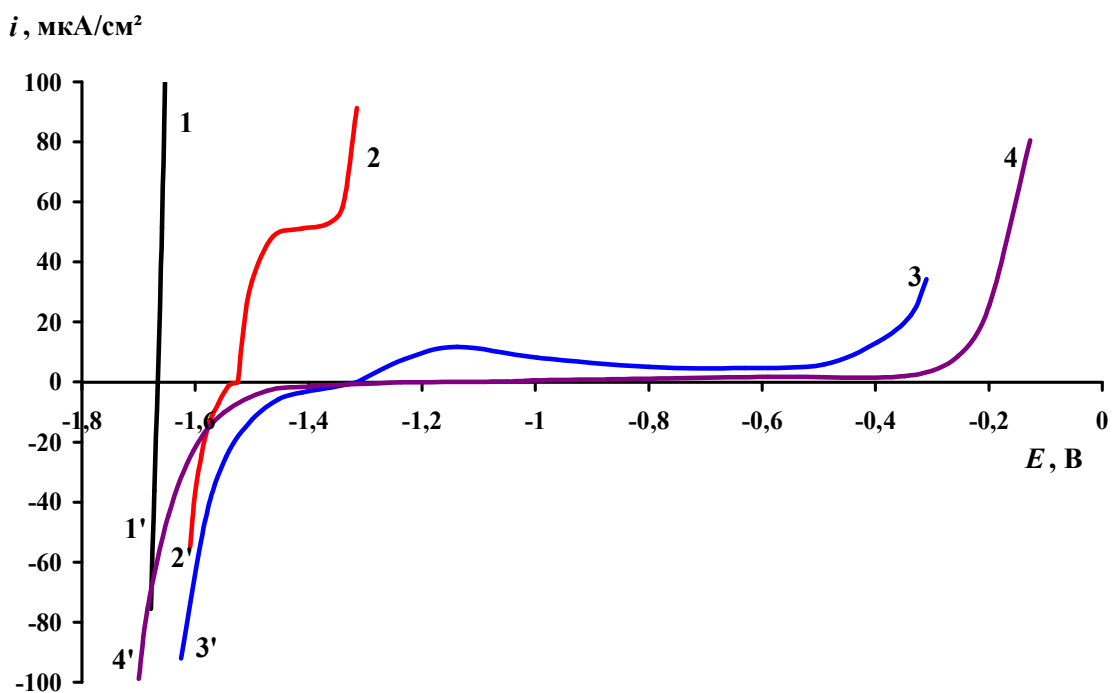


Рис. 15. Поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4, содержащем $K_2Cr_2O_7$ при концентрации в ммоль/л: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10.

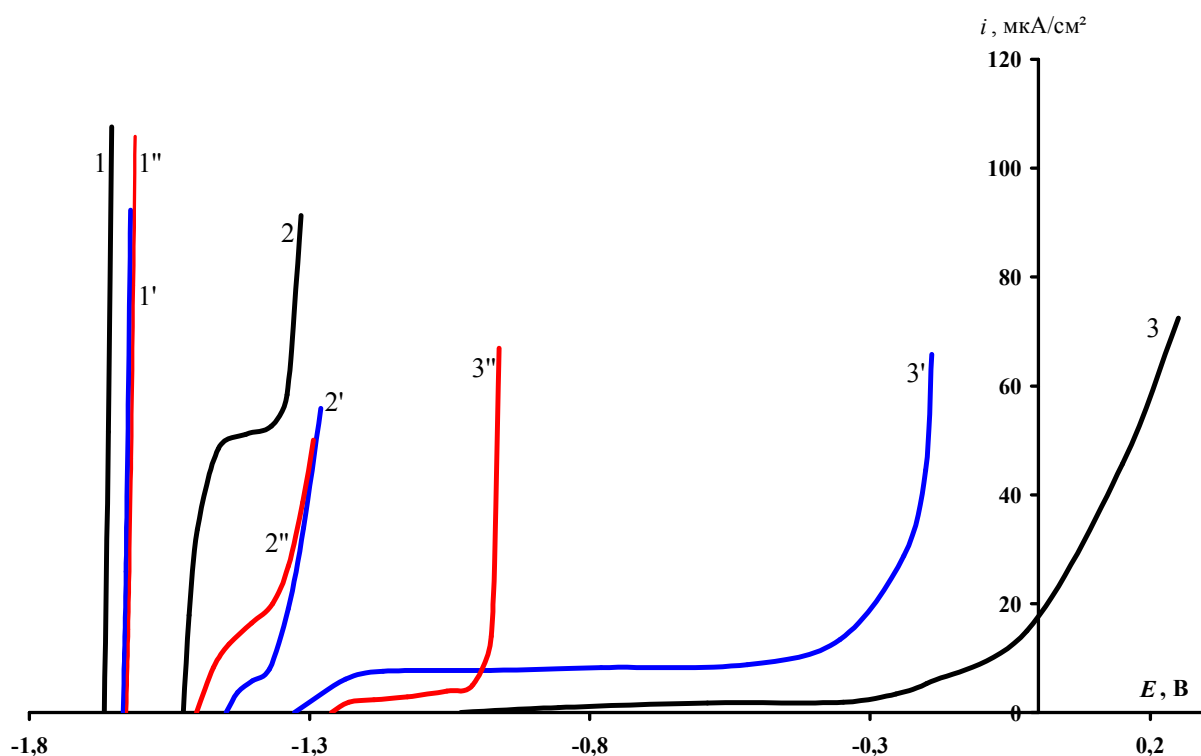


Рис. 16. Анодные поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 0 мМ (1), 1мМ (1'), 10 мМ NaCl (1'') и $K_2Cr_2O_7$ при концентрации в ммоль/л: 2, 2', 2'' – 1; 3, 3', 3'' – 10.

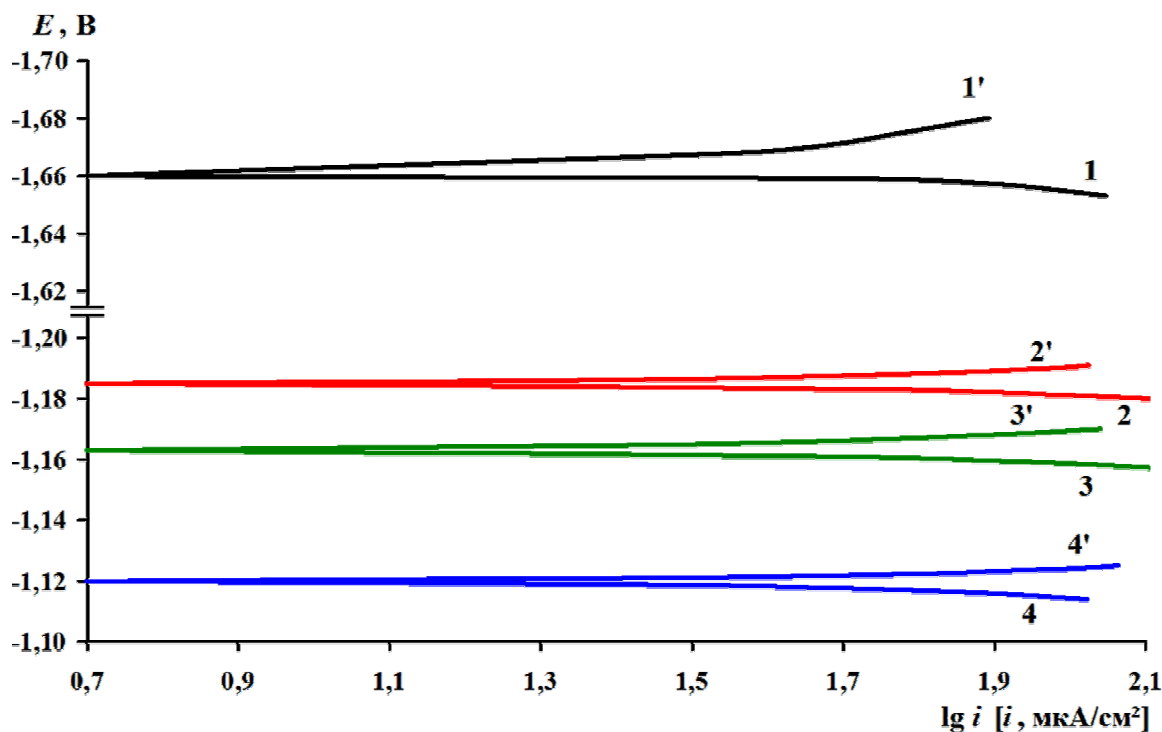


Рис. 17. Поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4 без (1) и с добавкой Na_2MoO_4 (моль/л): 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10.

Одним из лучших ИК, обладающих высокой адсорбционной и пассивирующей способностью на некоторых металлах, является натриевая соль диоктилового эфира фосфорной кислоты (ДОФ) [32-34].

Действительно, уже небольшие добавки ДОФ способны замедлить не только анодное растворение Mg, но и протекание на его поверхности катодной реакции (Рис. 18). Интересно, что при низкой $C_{\text{ДОФ}} = 1$ ммоль/л его ингибиторное действие на катодную реакцию проявляется сильнее, а при ее увеличении заметно снижается. Возможно, что при таких отрицательных E анион ДОФ способен восстанавливаться, подобно тому как это наблюдали с неорганическими фосфат-ионами на цинке [177, 178]. Их восстановление до фосфитов было подтверждено не только в слабокислых и нейтральных растворах при $E \leq -0,86$ В, но и в щелочных средах при $E \leq -0,97$ В [178].

Потенциальными ИК для Mg и его сплавов могут быть высшие карбоновые кислоты, так и их производные. Добавки ЛН $C_{\text{ин}} = 1$ и 5 ммоль/л увеличивают $E_{\text{к}}$ на 80 мВ и 220 мВ (Рис. 19), но не замедляют анодное растворение Mg. Увеличение концентрации ЛН до 10 ммоль/л несколько изменяет наклон анодной поляризационной кривой, но пассивации Mg электрода не наблюдается.

Самыми известными ИК карбоксилатного ряда в нейтральных средах являются соли олеиновой кислоты - дешевые и доступные ПАВ, эффективно ингибирующие коррозию некоторых металлов не только в водных растворах, но и атмосфере [116].

Добавка ОЛН $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л обеспечивает подавление растворения Mg в буферном растворе в широком интервале потенциалов, а значение $E_{\text{пт}}$ достигает 3 В (Рис. 20), превосходя в этом бихромат не только при $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л, но и $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л. С введением в боратный буферный раствор хлоридов (1 и 10 ммоль/л), защитное действие ОЛН снижается, но при одинаковых $C_{\text{ин}}$ не уступает в эффективности бихромату.

Сходным по структуре с ОЛН является ЛИН, который отличается наличием двух дополнительных двойных связей в углеводородном радикале.

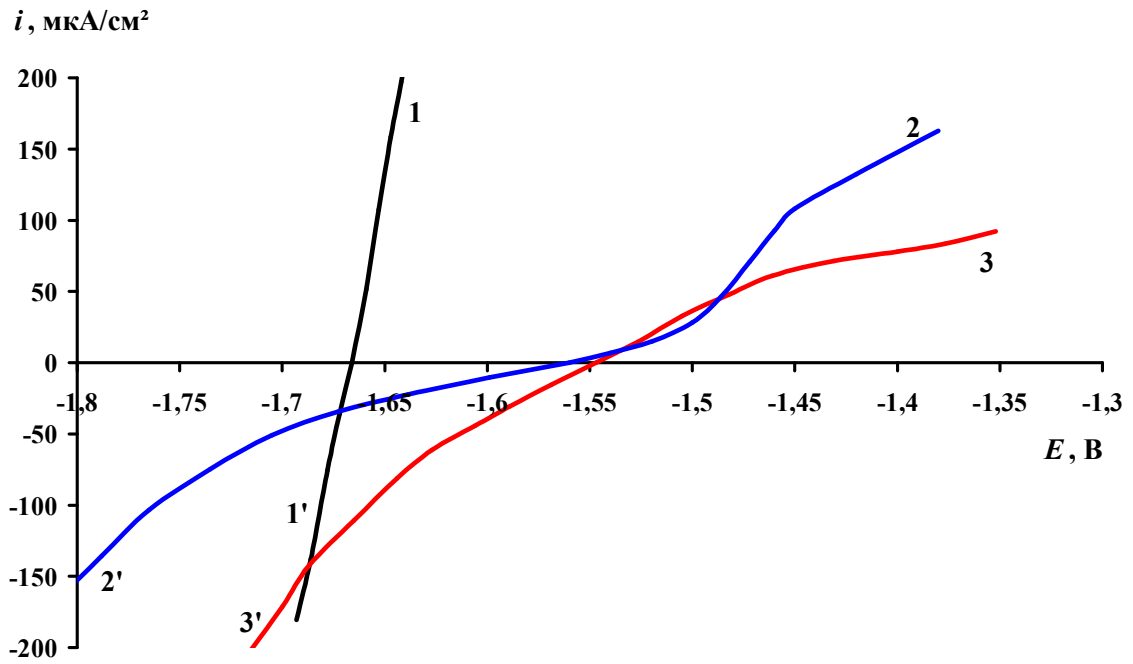


Рис. 18. Поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4 без (1) и с добавками ДОФ (в моль/л): 2 - 1; 3 - 5.

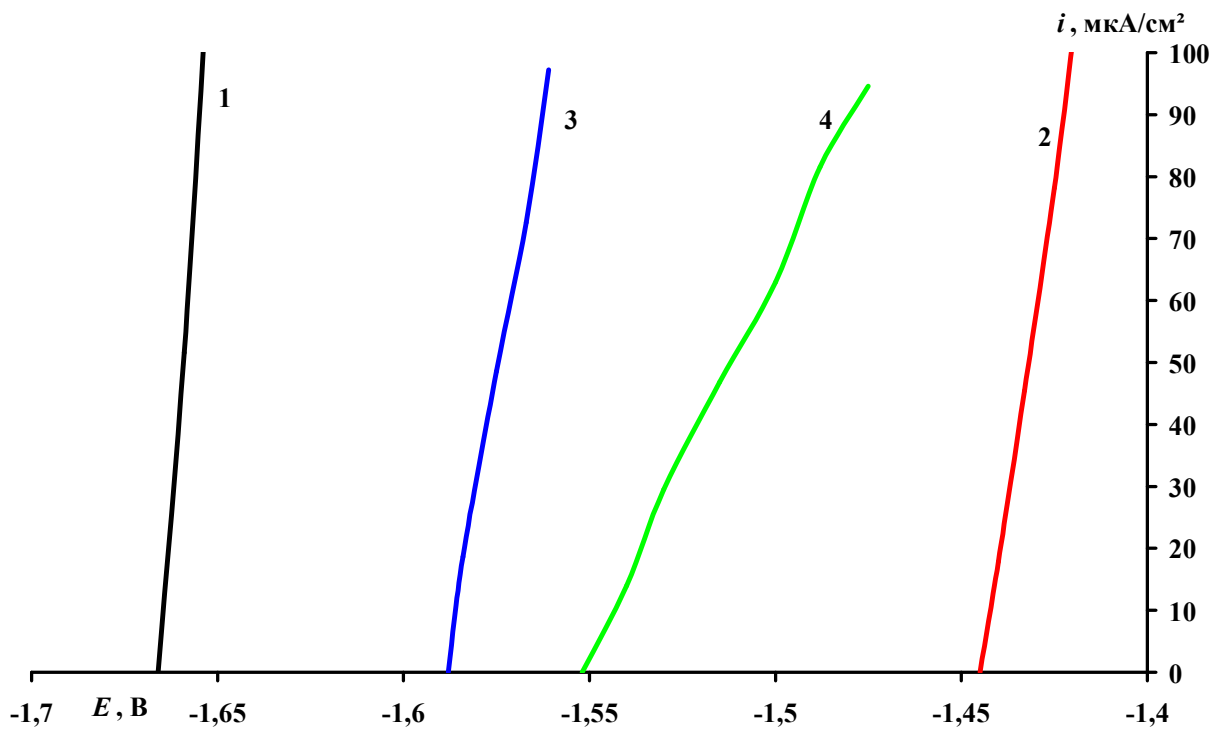


Рис. 19. Анодные поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4 без (1) и с добавками ЛН (в моль/л): 2 - 1; 3 - 10; 4 - 10 (выдержка 30 мин).

Предполагая возможность частичной полимеризации молекул ОЛН и ЛИН на поверхности Mg, защитная способность последнего ИК должна быть выше, чем для ОЛН. Однако, как показали поляризационные измерения, в растворе ЛИН менее эффективен, чем ОЛН (*Рис. 21*). Возможно, что здесь сказывается большая гидрофильность углеводородной цепи ЛИН. Действительно, как показал наш расчет коэффициентов распределения соединений в системе октанол-вода $\lg P$ для молекулярной формы и $\lg D$ для ионизированной, характеризующих их гидрофобность [36], выше для ОЛН: $\lg P = 7.7$ и $\lg D = 5.1$ против $\lg P = 6.5$ и $\lg D = 3.9$ для ЛИН.

Другим известным ИК различных металлов в водных средах является *N*-олеилсаркозинат натрия (ОСН) [144, 149]. Он содержит карбоксильную группу и азот, которые могут образовывать координационные связи с металлом, и длинный алкил, придающей его молекуле гидрофобность и поверхностную активность в воде. Так, добавка ОСН в $C_{ин} = 1$ ммоль/л не только смещает E_k в анодную область, но и значительно увеличивает наклон анодной поляризационной кривой (*Рис. 22*). При $C_{ин} = 10$ ммоль/л E_k больше смещается в положительную сторону, хотя пассивации Mg не наблюдается. Добавки в боратный раствор NaCl, даже 1 или 10 ммоль/л, снижают замедление анодного растворения Mg этим ИК. Ингибирующее действие ОСН при $C_{ин}$ до 10 ммоль/л оказывается недостаточным, что может быть обусловлено недостаточно высокой гидрофобностью их анионов $\lg D = 5,65$. Возможно, ОСН образует с катионами Mg частично растворимые соединения.

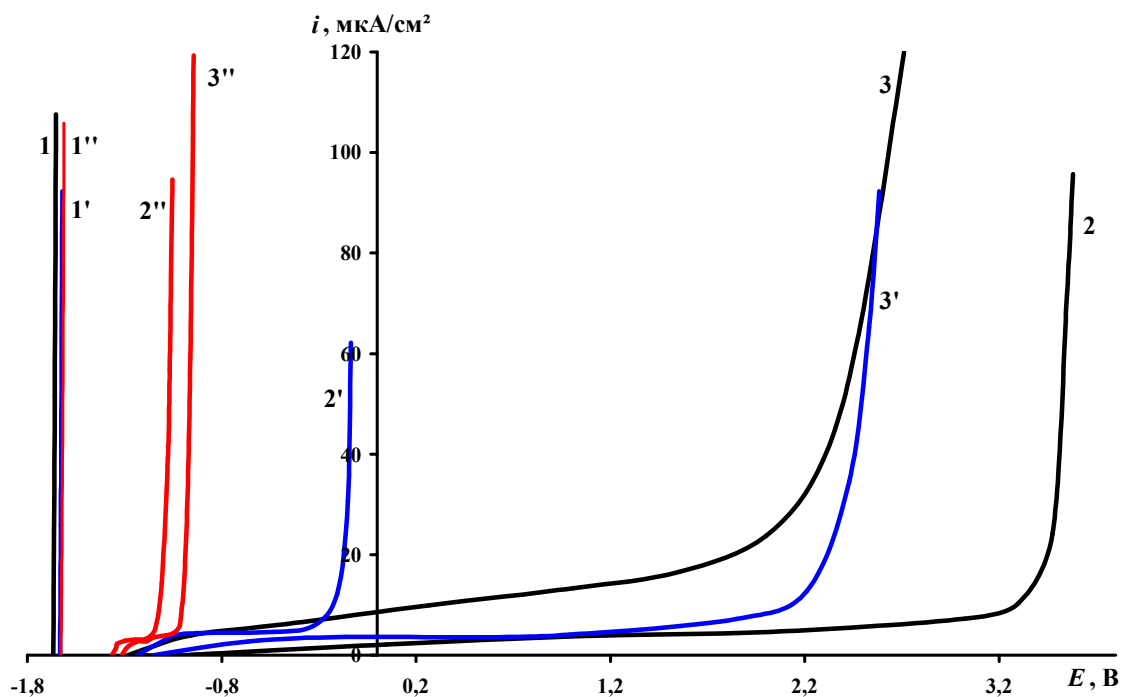


Рис. 20. Анодные поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 0 мМ (1), 1мМ (1'), 10 мМ NaCl (1'') и ОЛН при $C_{ин}$ в ммоль/л: 2, 2', 2'' – 1; 3,3',3'' – 10.

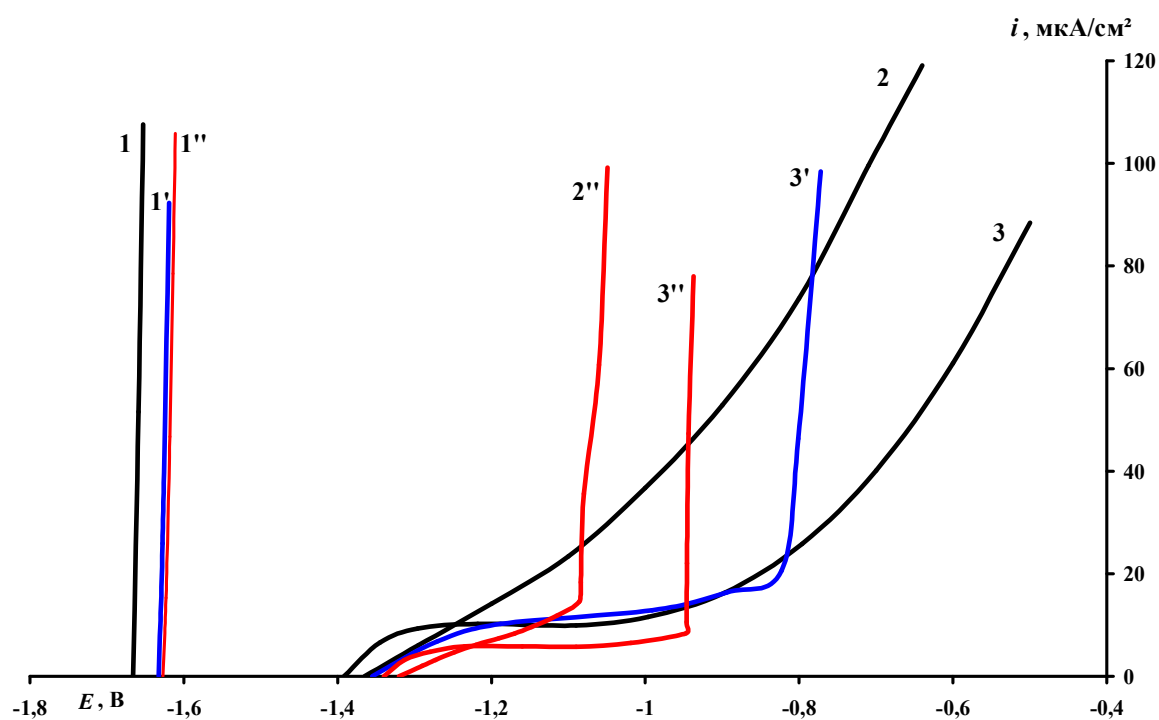


Рис. 21. Анодные поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 0 мМ (1), 1мМ (1'), 10 мМ NaCl (1'') и ЛИН при $C_{ин}$ в ммоль/л: 2, 2'' – 1; 3,3',3'' – 10.

4.2 Ингибирование коррозии магния триазолами и их совместными композициями с ДОФ и ВС

Среди других ИК заслуживают внимания различные триазолы, еще мало изученные для защиты Mg и его сплавов. Согласно [179] эффективным ингибитором коррозии Mg-сплава AZ31, содержащего 3% Al и 1% Zn, проявил себя ТА, поэтому интересно было изучить это соединение и его производные в качестве ИК самого Mg в нейтральном водном растворе. В растворах, содержащих 10 ммоль/л исследуемых триазолов, величина E_n не столь отрицательна, как в чистом боратном буфере и во времени также увеличивается (Рис. 23). В случае добавок ТА, БТА или С1-БТА E_n для Mg становится на 20 - 30 мВ положительней, чем в фоне, но особенно заметно проявляется увеличение $E_n = -1,60$ в растворе, содержащем известный ИК ИФХАН-92, являющийся смесью производных 3-амино-1,2,4-триазола [180]. Хотя во всех исследованных растворах потенциал Mg увеличивается со временем, установившаяся величина E_k в чистом боратном буфере менее отрицательна, чем в присутствии органической добавки. Только в растворе БТА E остается в течение 2 ч положительней, чем в фоне, но и он устанавливается на той же величине $E_k = -1,40$ В. Существенно, что наиболее отрицателен E_k в растворах замещенных триазола с существенной гидрофобностью, т.е. С1-БТА и ИФХАН-92¹.

Для индивидуальных веществ, которыми являются все исследованные добавки кроме ИФХАН-92, критерием гидрофобности принято считать $\lg P$ или с учетом поправки на диссоциацию кислот $\lg D$ [35]. Например, $\lg P$ в ряду ТА – БТА - С1-БТА возрастает от гидрофильного ТА к наиболее гидрофобному С1-БТА: -0,58; 1,34 и 2,10.

Анодные поляризационные кривые Mg в боратном буфере, содержащем различные $C_{ТА}$, практически не отличаются от таковых, полученных в отсутствие триазола, что свидетельствует о слабом

¹ Об этом свидетельствует тот факт, что из-за низкой растворимости в воде их вводили в буферный раствор в виде изопропанольного раствора. Добавка самого изопропанола в том же количестве ($\leq 10\%$) слабо влияла на коррозионно-электрохимическое поведение Mg.

ингибировании растворения металла этим триазолом (Рис. 24).

Это подтверждает и результат коррозионных испытаний, проведенных при $C_{ТА} = 10$ и 30 ммоль/л (Табл. 4.2). Возможно, что гидрофильный ТА и способен обеспечить неплохой уровень защиты технического Mg, подобно тому, что наблюдали на Mg-сплаве авторы работы [179], но при более высоких $C_{ТА}$. Однако предпочтение здесь явно следует отдать более гидрофобному Cl-БТА, который заметно увеличивает анодную поляризуемость электрода (Рис. 25).

При одинаковой $C_{ин}$ величина Z (Табл. 4.2) более, чем на порядок выше для Cl-БТА, чем для ТА. Эффективней он и БТА, что связано не только с его более высокой гидрофобностью. Другой причиной является возрастание кислотности в ряду ТА (pK_a 10,0) < БТА (pK_a 8,38) < Cl-БТА (pK_a 5,46), поскольку при уменьшении pK_a этих NH-кислот, облегчается их диссоциация и возрастает количество триазолят-анионов в растворе. Если поверхность защищаемого металла положительно заряжена, то анионы легче адсорбируются, чем нейтральные органические молекулы. Следовательно, их ингибирующие свойства могут возрастать при переходе от нейтрального к слабощелочному раствору.

Табл. 4.2 Результаты коррозионных испытаний Mg в боратном буфере, содержащих ИК (моль/л).

№	Состав раствора	$K, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$Z, \%$
Продолжительность испытаний 1 час			
1	Боратный буферный раствор с pH 7.4	6,20	-
2	То же + ТА 10,0	6,28	-1,2
3	То же + ТА 30,0	5,89	5,0
4	То же + БТА 10,0	6,08	1,9
5	То же + Cl-БТА 10,0	3,48	43,9
6	То же + 1,0 ДОФ + 1,0 ИФХАН-92	0,14	97,7
7	Боратный раствор с pH 9.2	3,91	-
8	То же + Cl-БТА 1,0	1,70	56,5
9	То же + Cl-БТА 5,0	0,87	77,7
10	То же + Cl-БТА 10,0	0,38	90,3
11	То же + ТА 10,0	4,39	-12,3
12	То же + БТА 10,0	4,26	-8,9

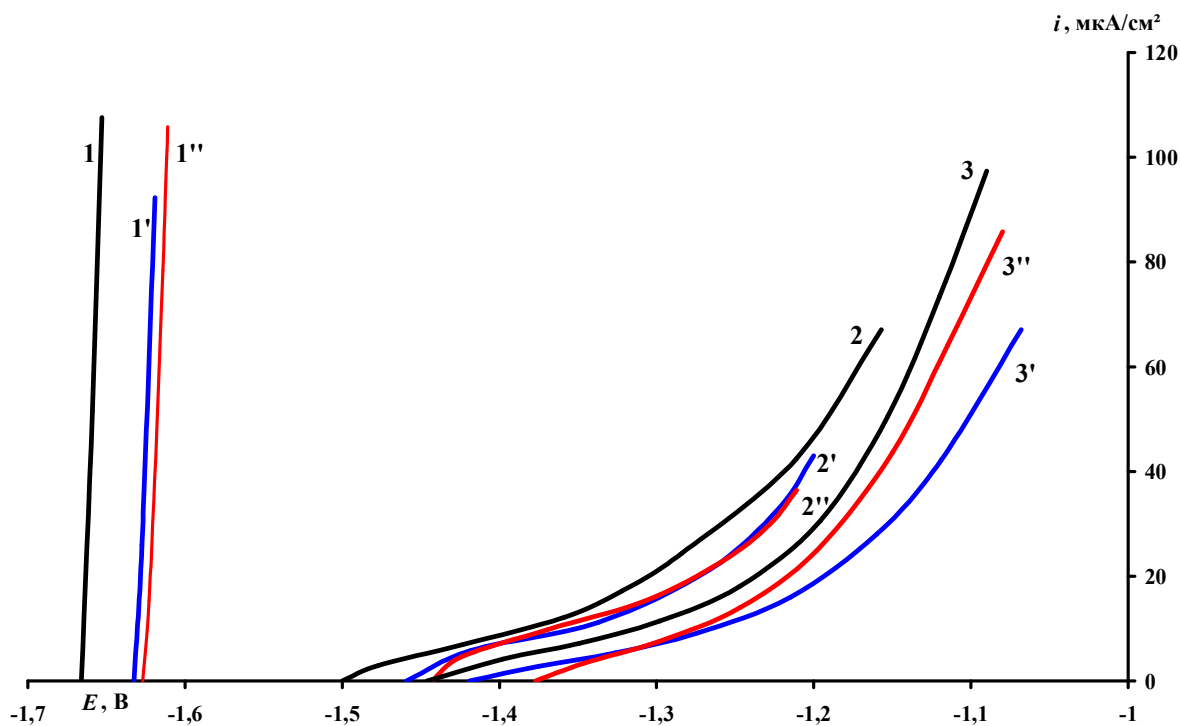


Рис. 22. Анодные поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 0 мМ (1), 1мМ (1'), 10 мМ NaCl (1'') и OCN при C_{OHN} в ммоль/л: 2, 2', 2'' – 1; 3,3',3'' – 10.

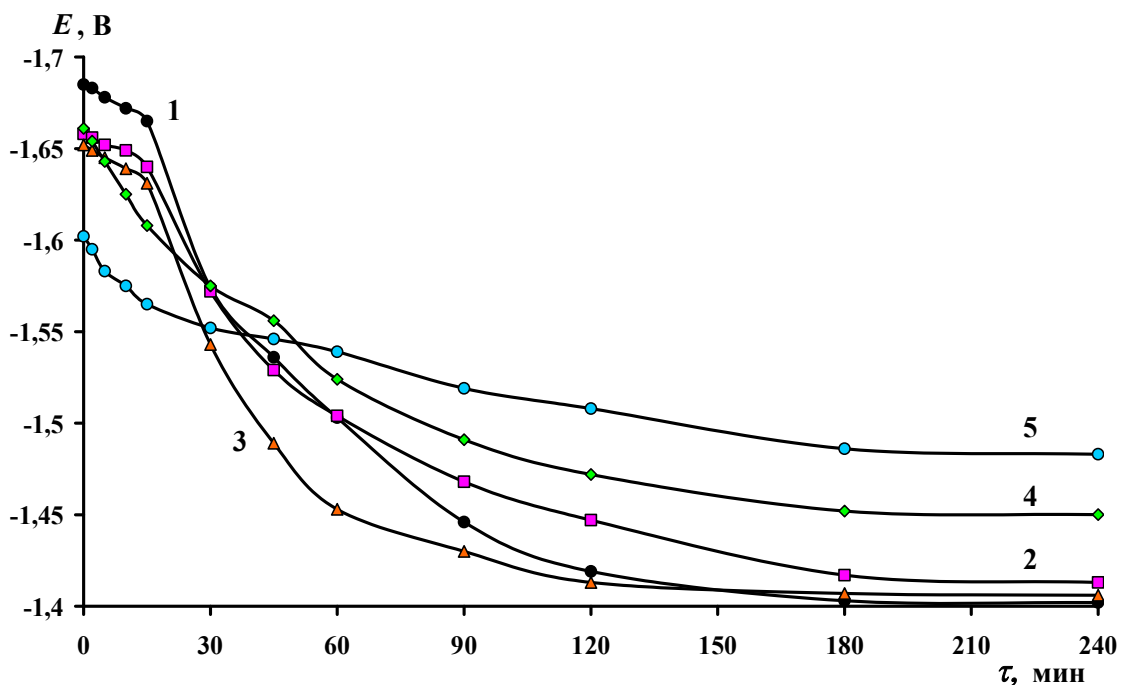


Рис. 23. Изменение электродного потенциала Mg в боратном буфере с pH 7.4 без (1) и с добавкой 10 ммоль/л триазолов: 2 – ТА; 3 – БТА; 4 – СІ-БТА; 5 – ИФХАН-92.

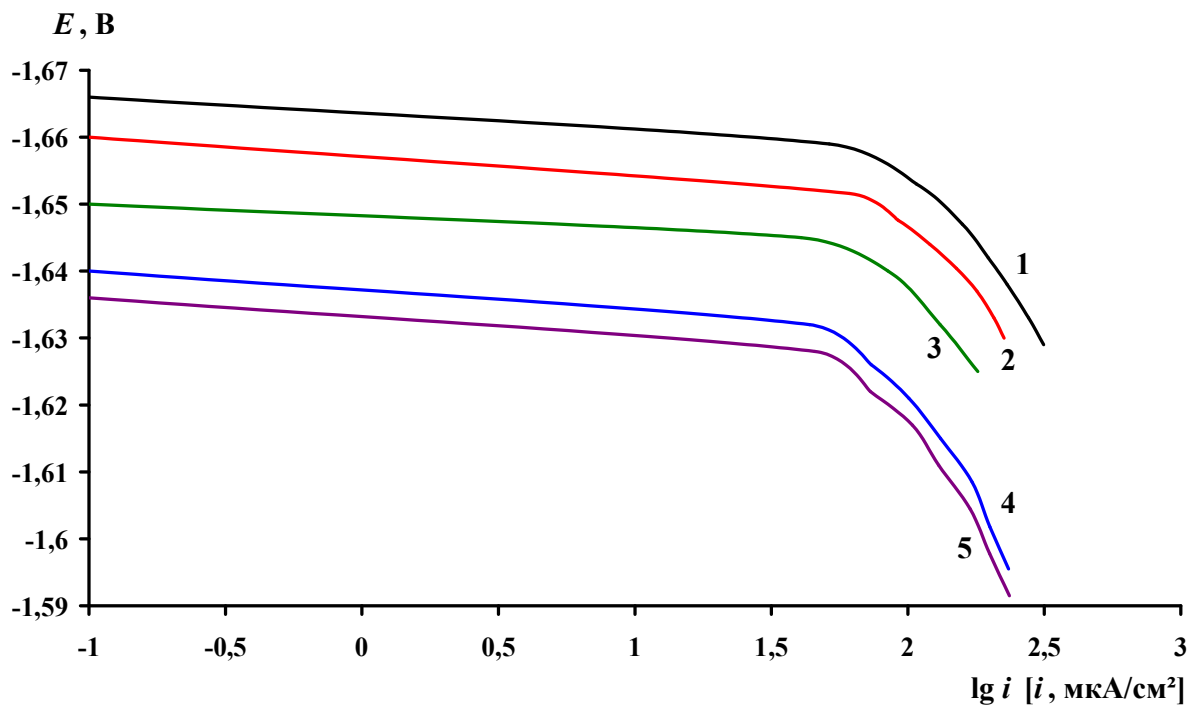


Рис. 24. Поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4 без (1) и с добавками ТА в ммоль/л: 2 - 1; 3 - 5; 4 - 10; 5 - 25.

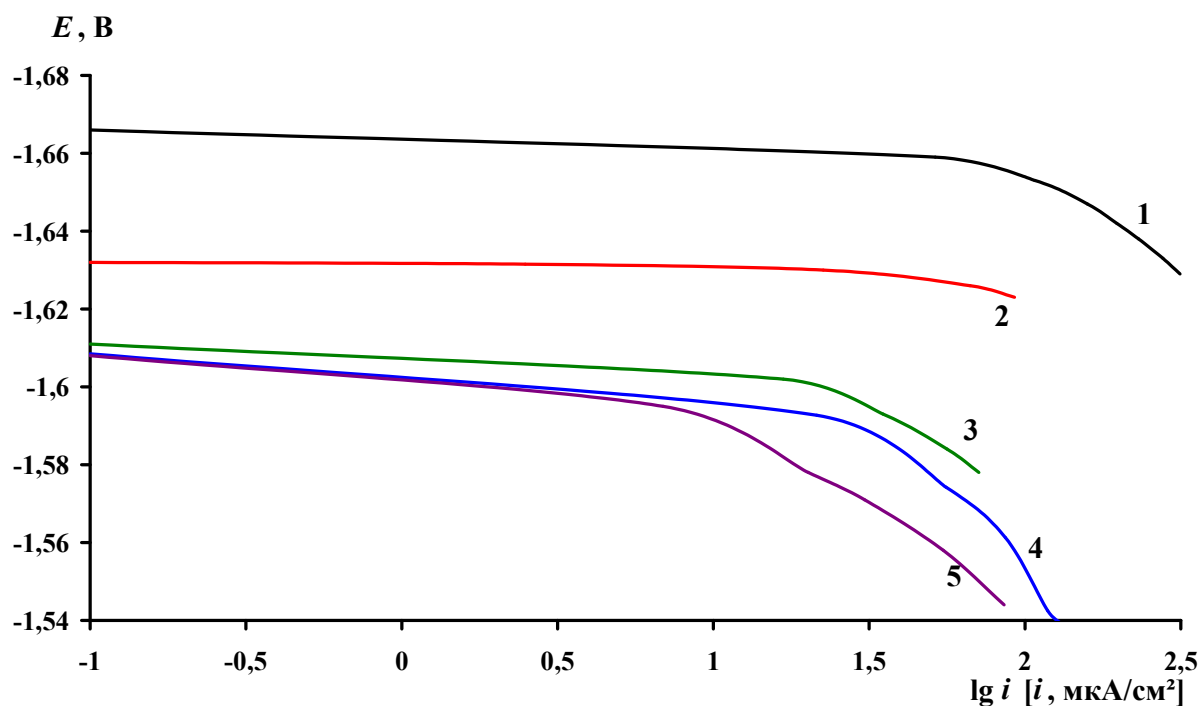


Рис. 25. Поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4 без (1) и с добавками Cl-BTA в ммоль/л: 2 - 1; 3 - 5; 4 - 10; 5 - 25.

Действительно, при увеличении pH боратного раствора с 7.4 до 9.2 его коррозионность по отношению к Mg снижается на 37 %, но степень его защиты 1,0 и 10 ммоль/л Cl-БТА возрастает соответственно с 3,95 и 47,0 % до 56,5 и 90,0 % (Табл. 4.2). К сожалению, такое увеличение pH боратного раствора, столь благотворно влияющее на ингибиторные свойства Cl-БТА, по крайней мере при $C = 10$ ммоль/л, не придает защитных свойств ТА или БТА.

В нейтральном растворе наиболее эффективен при защите Mg ИФХАН-92. Он хорошо зарекомендовал себя как ингибитор коррозии и наводороживания сталей в весьма агрессивных H_2S -содержащих средах и растворах различных кислот [181-183]. Как и ожидалось, ИФХАН-92 способен существенно увеличивать поляризуемость электрода не только анодную, но и катодную, хотя для этого необходимо относительно высокие его $C_{ин} \geq 10$ ммоль/л (Рис. 26). Коррозионные испытания подтвердили, что с помощью ИФХАН-92 возможно в нейтральном растворе добиться $Z = 74,7 - 75,5\%$, но большей защите препятствует ограниченная растворимость в воде ингибитора, даже при её улучшении 10%-ной добавкой изопропанола (Рис. 27а). В связи с этим интересны данные, полученные в слабощелочном боратном растворе, в котором удается повысить Z до 90% при $C = 10$ ммоль/л (Рис. 27б). При меньших $C = 1,0$ и $5,0$ ммоль/л, он хотя и несколько менее эффективен, чем Cl-БТА, но всё же способен существенно снизить скорость коррозии Mg. Вместе с тем, увеличение $C_{ин}$ до 15 и 20 ммоль/л несколько понижает Z , соответственно до 83,6 и 80,8 %, что однако выше лучшего результата в нейтральном боратном растворе.

Представлялось целесообразным изучить еще одну возможность повышения защитных свойств лучших ИК – производных триазола. Для этого можно использовать ИФХАН-92 совместно с небольшими добавками анионоактивного ингибитора коррозии металлов, например ДОФ.

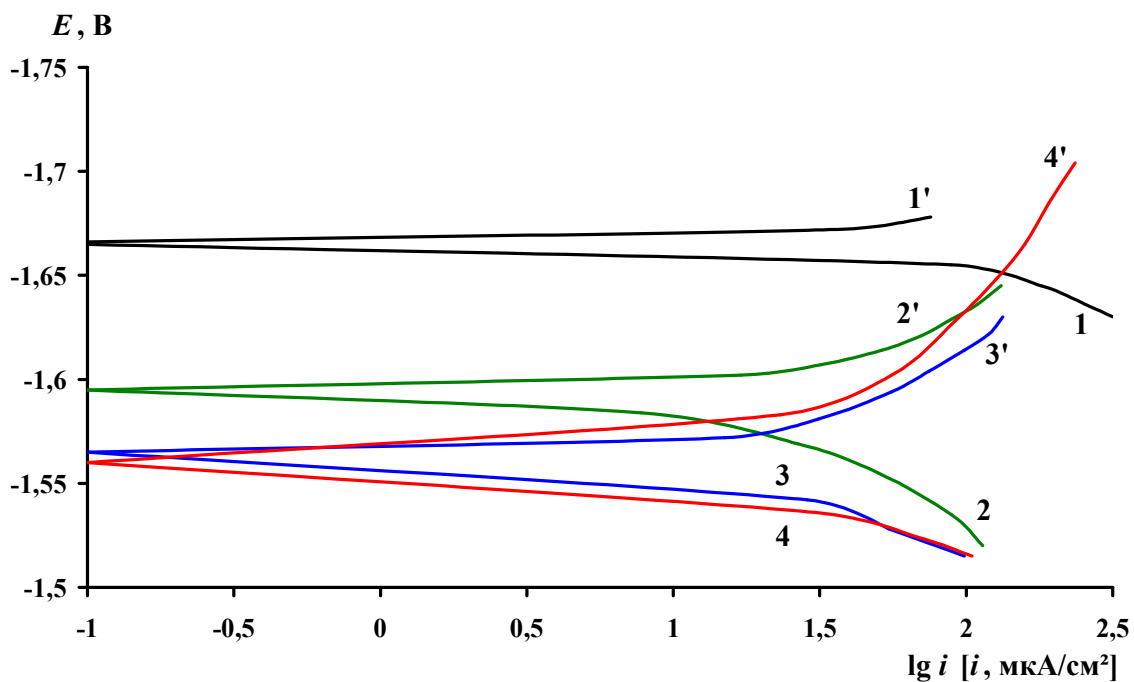


Рис. 26. Катодные (1-4) и анодные (1'- 4') поляризационные кривые Mg в боратном буфере с pH 7.4 без (1,1') и с добавками ИФХАН-92 (в моль/л): 2 - 1; 3 - 10; 4 -25.

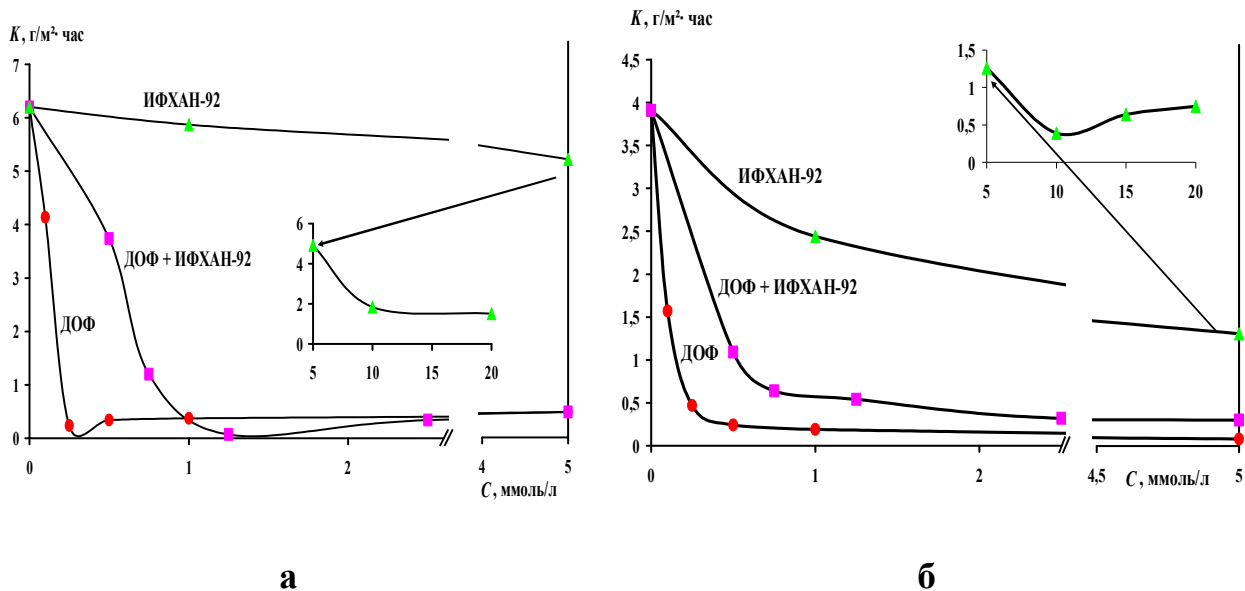


Рис. 27. Зависимость скорости коррозии Mg в боратном буфере с pH 7.4 (а) и 9.2 (б) от концентрации ДОФ(1), ИФХАН-92 (2) и смеси ИФХАН-92+ ДОФ (1:4).

Коррозионные испытания продемонстрировали эффективность малых добавок ДОФ и их способность повышать степень защиты Mg до еще больших величин при совместном применении с ИФХАН-92 (Рис. 27 а). Характерно, что при соотношении компонентов ДОФ:ИФХАН-92 = 1:4 резко снижается расход замещенного триазола и повышается величина $Z_{см}$ по сравнению с $Z_{ДОФ}$, обеспечиваемой при той же $C_{ин}$. В слабощелочной среде это отмечено лишь при низких $C_{ДОФ} < 0,25$ ммоль/л, при увеличении же её ДОФ эффективней смеси (Рис. 27 б). В нейтральном буфере преимущество смеси перед обоими ее компонентами наблюдается и при увеличении доли в ней ДОФ. Так, при $C_{ин} = 1$ ммоль/л ДОФ обеспечивает $Z = 94$ %, ИФХАН-92 – 3,5%, а их смесь – 97,7%, что выше, чем даже 5 ммоль/л ДОФ ($Z = 92,7\%$).

Важной особенностью действия изучаемых ИК на коррозию Mg является изменение Z во времени (Табл. 4.3). В чистом буфере с pH 7.4 скорость коррозии проходит через небольшой максимум, т.е. во временном промежутке от 0,5 до 4,0 ч она увеличивается, что связано, вероятно, с разрушением образованного на воздухе оксидного слоя, а затем снижается благодаря защитным свойствам образовавшейся пленки продуктов коррозии серого цвета и через 12,0 ч, по-видимому, достигает постоянной величины $K = 5,53 \pm 0,02$ г/м²·ч. Введение небольшой $C_{ИФХАН-92}$ несколько снижает скорость коррозии, но ее зависимость от времени испытаний мало отличается от таковой для исходного буфера. Еще меньшая добавка ДОФ значительно эффективней снижает скорость коррозии, но ее ингибирующее действие во времени изменяется иначе: сначала оно медленно ослабевает, а затем резко падает. Резкое падение защитного эффекта ДОФ не может объясняться тем, что $C_{ДОФ}$ просто мала и недостаточна для блокировки всей поверхности металла, поскольку рост $C_{ДОФ} > 0,25$ ммоль/л сам по себе (при одинаковом времени испытаний) не увеличивает, а уменьшает Z ингибитора (Рис. 27а). Можно предположить, что ДОФ подобно органическим комплексонам, способным образовывать растворимые в воде соединения с катионами защищаемого металла при увеличении их C в растворах, препятствует

образованию гидроксидо-оксидной пленки на Mg [7]. Именно поэтому для улучшения защитного действия ИФХАН-92 по отношению к Mg перспективными могут быть небольшие $S_{\text{ДОФ}}$.

Табл. 4.3 Результаты коррозионных испытаний Mg в ББР с pH 7,4, содержащем добавки ингибиторов.

Состав раствора, в ммоль/л	Скорость коррозии магния в г/м ² ·час при продолжительности испытаний (в часах):				
	0,5	1,0	4,0	12,0	
Боратный буферный раствор	5,60	6,20	5,74	5,51	
То же + 1,0 ИФХАН-92	5,30	5,88	5,34	5,24	
То же + 0,25 ДОФ	0,18	0,24	0,31	1,88	
То же + 0,25 ДОФ + ИФХАН-92	1,0	0,06	0,07	0,12	1,67
	4,0	-	0,27	-	2,95
То же + 1,0 ДОФ + ИФХАН-92	1,0	-	0,14	0,15	2,83
	4,0	-	0,45	0,76	2,43

Действительно, композиция 0,25 ммоль/л ДОФ с 1,0 ммоль/л ИФХАН-92 демонстрирует особенно высокие защитные свойства за первые 4,0 ч, превосходя в них сам ДОФ в его оптимальной концентрации в 2,6 - 3,4 раза. Вместе с тем, увеличение не только $S_{\text{ДОФ}}$, но и $S_{\text{ИФХАН-92}}$ в этой композиции заметно ухудшает эффективность ингибитора, что, по-видимому, обусловлено конкуренцией адсорбции ингибитора с формированием оксидно-гидроксидной пленки. Это хорошо согласуется с тем фактом, что даже при оптимальном соотношении компонентов ингибитора высокой степени защиты им удастся добиться лишь при непродолжительной экспозиции Mg в нейтральном растворе и при относительно низкой его $S_{\text{ин}}$. Так, в нейтральном растворе за 1 ч испытаний наиболее эффективный его

состав (0,25 ммоль/л ДОФ + 1,0 ммоль/л ИФХАН-92) обеспечивает $Z = 98,8\%$, но через 12 ч эта величина уменьшается до 69,7%.

В слабощелочном растворе защитное действие смесового ингибитора заметно меняется. В растворе с pH 9.2 лучшая защита Mg достигается при большей суммарной $C_{ин}$ (1,5 мМ ДОФ + 6,0 мМ ИФХАН-92), чем в нейтральном растворе, но величина Z снижается во времени медленней (с 95,4 за 1 ч испытаний лишь до 92,9 % за 12 ч, тогда как в растворе с pH 7.4 при той же $C_{ин}$ Z снижается с 92,6 до 82,6%).

В нейтральном боратном буферном растворе Cl-БТА обеспечивает $Z = 36,6\%$, но заметно уступает в эффективности защиты не только бихромату, но и ДОФ (Рис. 28а). Увеличение pH боратного раствора до 9.2 не позволило обнаружить заметные защитные свойства ТА или БТА вплоть до $C_{ин} = 10$ ммоль/л ($Z \leq 5-10\%$), но подтвердило их для ДОФ, Cl-БТА и хромата (Рис. 28б).

Первые два ингибитора становятся более эффективными в слабощелочном растворе, что отчасти может объясняться уменьшением агрессивности самого фона. В то же время, стоит отметить, что хромат обладает лучшими защитными свойствами к магнию, чем ДОФ и Cl-БТА, и при концентрации $C_{ин} = 1$ ммоль/л защитный эффект достигает значения $Z = 96,9\%$.

Для увеличения агрессивности слабощелочного раствора в него ввели хлорид натрия и дальнейшие исследования проводили в боратном растворе, содержащем 10 мМ NaCl с pH 9.2. Как видно из хронопотенциометрических кривых (Рис. 29), электродный потенциал магния при погружении в боратный раствор весьма отрицателен и составляет $E_n = -1,66$ В.

В растворе, содержащем 5 ммоль/л Cl-БТА, величина $E_n = -1,53$ В, как и в присутствии хромата менее отрицательна, чем в чистом слабощелочном боратном растворе, но $E_k = -1,48$ В отрицательнее. Подобная тенденция наблюдается в растворе содержащем 5 ммоль/л ДОФ, при этом $E_n = -1,53$ В, а $E_k = -1,51$ В.

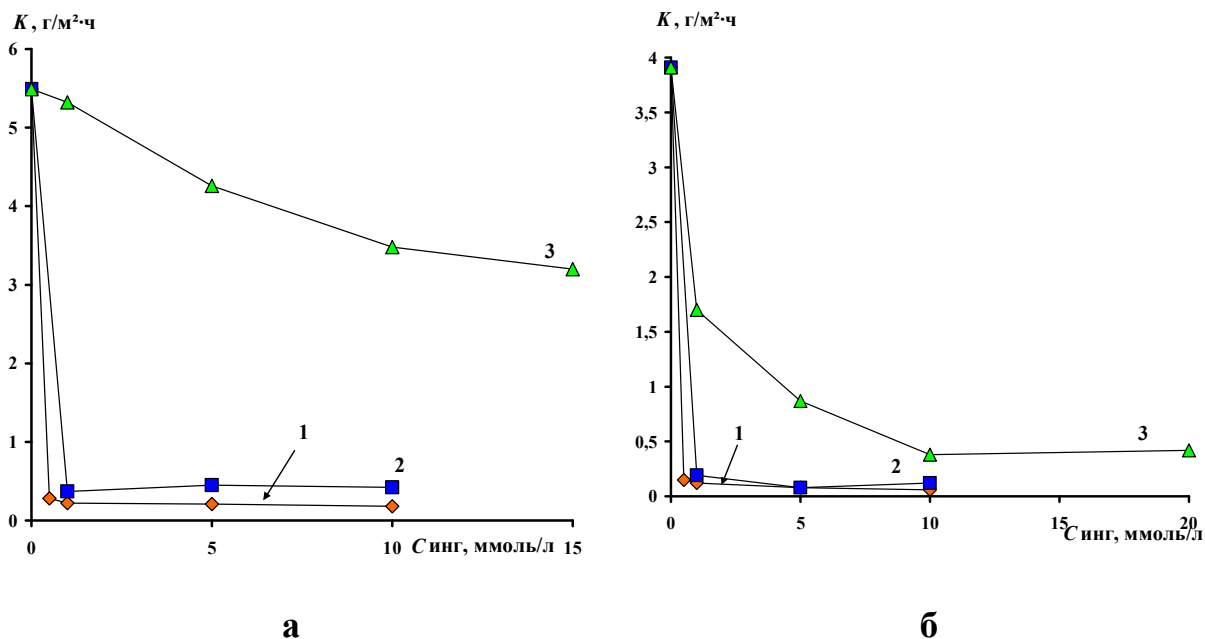


Рис. 28. Зависимость скорости коррозии Mg в боратном буфере с pH 7.4 (а) и 9.2 (б) от концентрации $K_2Cr_2O_7$ (1), ДОФ (2) и Cl-БТА (3).

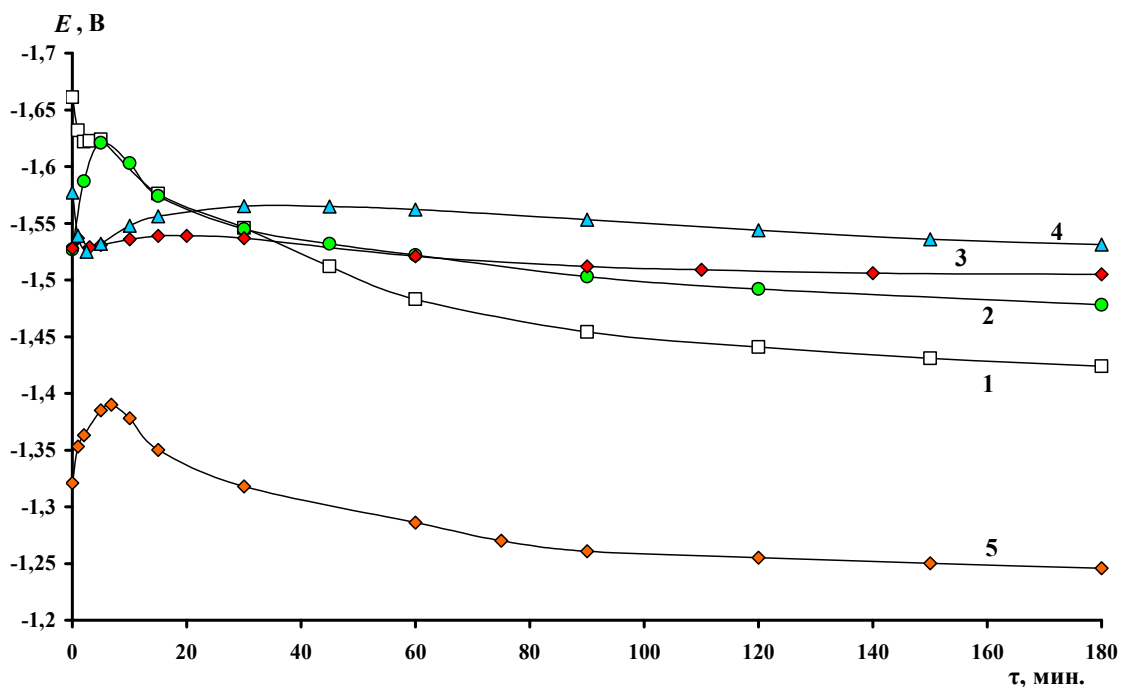


Рис. 29. Изменение потенциала свободной коррозии Mg во времени в боратном растворе с pH 9.2, содержащем 10 мМ NaCl без (1) и с добавкой (в моль/л): 2 – 5 Cl-БТА, 3 – 5 ДОФ, 4 – смесь 4 Cl-БТА и 1 ДОФ, 5 – 5 K_2CrO_7 .

В присутствии ДОФ E_k достигается быстрее, а разница между E_k и E_n составляет не более 20 мВ. Возможно, что при таких отрицательных потенциалах ДОФ способен быстро восстанавливаться и формировать защитную пленку алкилфосфата на Mg. В присутствии смеси 4 ммоль/л СІ-БТА + 1 ммоль/л mM ДОФ значения потенциалов для электрода составляют: $E_n = -1,58$ В, а $E_k = -1,53$ В, соответственно.

Анодные поляризационные кривые Mg в боратном растворе, содержащем 10 mM хлорида, с добавлением СІ-БТА $C_{ин} = 1$ и 5 ммоль/л практически не отличаются от таковых, полученных в отсутствии триазола, что говорит о слабом ингибировании растворения Mg СІ-БТА (Рис. 30). Добавление ДОФ $C_{ин} = 1$ и 5 ммоль/л несколько увеличивает поляризуемость электрода по сравнению с СІ-БТА, но пассивации Mg в этом случае также не наблюдается. Добавление даже 1 ммоль/л бихромата подтверждает его высокое пассивирующее действие и в присутствии хлоридов.

Ранее показано, что небольшие добавки ДОФ (одной пятой молярной доли от общей $C_{ин}$) к смесям с ИФХАН-92 способно повысить их защитные свойства в боратных растворах с pH 7.4 или 9.2. Оказалось при этом, что не только снижается расход самих триазолов, но может повышаться и величина $Z_{см}$ по сравнению с $Z_{ДОФ}$ при той же $C_{ин}$. В связи с этим можно предположить, что совместное использование СІ-БТА и ДОФ позволит улучшить защитные свойства триазола. Действительно, из сравнения поляризационных кривых Mg в боратном растворе, содержащем 10 mM NaCl и смесового ИК СІ-БТА+ДОФ (Рис. 31) видно, что он несколько увеличивает поляризуемость электрода по сравнению с самим СІ-БТА или ДОФ (Рис. 30). Увеличение концентрации компонентов в смесовом ИК при $C_{см} = 8,0$ ммоль/л СІ-БТА + 2,0 ммоль/л ДОФ также смещают значение величины E_k в положительную сторону на 0,06 В по сравнению с E_k в чистом боратном растворе.

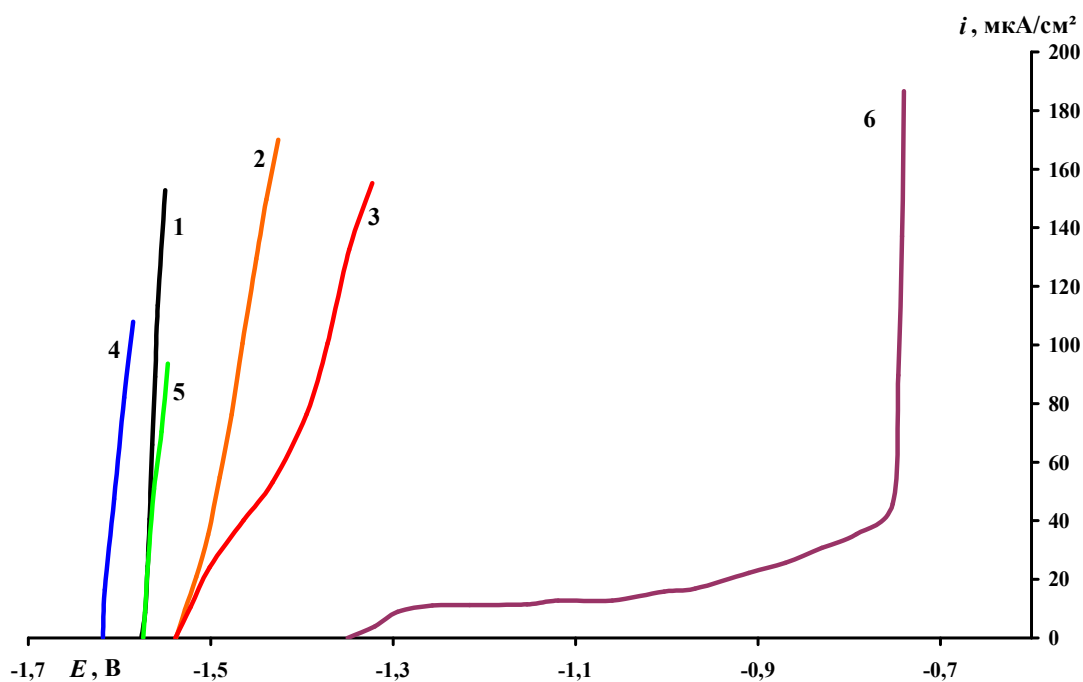


Рис. 30. Анодные поляризационные кривые Mg в боратном растворе, содержащем 10 мМ NaCl с pH 9.2 без (1) и с добавками (в ммоль/л): 2 – 1 ДОФ; 3 – 5 ДОФ; 4 – 1 Cl-БТА; 5 – 5 Cl-БТА; 6 – 1 $K_2Cr_2O_7$.

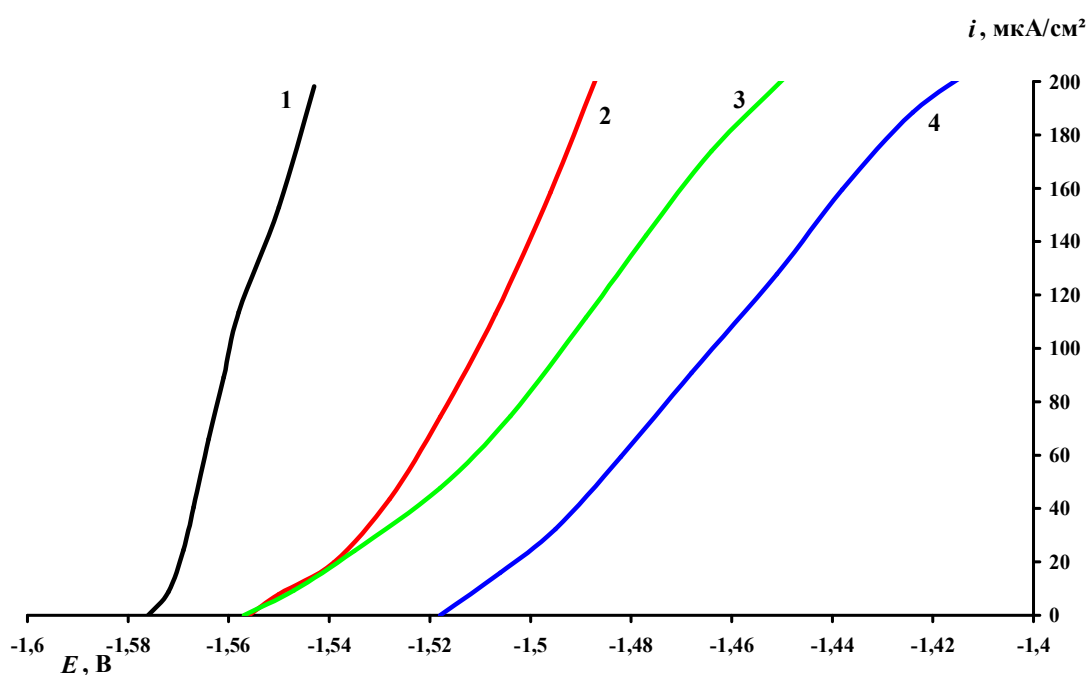


Рис. 31. Анодные поляризационные кривые Mg в боратном растворе, содержащем 10 мМ NaCl с pH 9.2 без (1) и с добавками смеси Cl-БТА+ ДОФ (в ммоль/л): 2 – 0,25 + 1,0; 3 – 1,0 + 4,0; 4 – 2,0 + 8,0.

Скорость коррозии Mg в боратном растворе, содержащем 10 мМ NaCl составляет $3,23 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ за 1 ч испытания, но со временем (через 12 ч) она снижается до $K = 2,06 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, что обусловлено защитными свойствами самой гидроксидной пленки на Mg. Добавка Cl-БТА в боратный раствор обеспечивает защитный эффект $Z = 69,3\%$ при $C_{\text{инн}} = 10 \text{ ммоль/л}$, увеличение концентрации триазола до 15 ммоль/л способно повысить Z до 74,6% за 1 ч испытаний, но со временем (через 12 ч) он снижается, при этом добавка $C_{\text{инн}} = 15 \text{ ммоль/л}$ обеспечивает $Z = 38,8\%$.

Уже небольшая добавка ДОФ $C_{\text{инн}} = 1 \text{ ммоль/л}$ обеспечивает $Z = 90,1\%$. С увеличением $C_{\text{инн}}$ происходит снижение Z , совместное же применение ДОФ и Cl-БТА улучшает защиту Mg. Так, композиция 5 ммоль/л Cl-БТА + 5 ммоль/л ДОФ обеспечивает $Z = 94,1\%$, т.е. выше, чем достигается самим ДОФ и тем более Cl-БТА даже при значительно больших значениях $C_{\text{инн}}$ (Рис. 32а). Смесь Cl-БТА с ДОФ при соотношении (4:1) в случае небольших $C_{\text{инн}} \leq 1 \text{ ммоль/л}$ обеспечивает даже лучший защитный эффект, достигая $Z = 87,0 \%$, намного опережая Cl-БТА и почти не уступая ДОФ ($Z = 90,1 \%$). Коррозионные испытания продемонстрировали высокую эффективность небольших добавок ДОФ и их способность улучшать защиту Mg до ещё больших величин при совместном применении с Cl-БТА. При соотношении компонентов Cl-БТА:ДОФ = 4:1 снижается расход триазола и повышается величина $Z_{\text{см}}$ по сравнению с $Z_{\text{ДОФ}}$ при той же $C_{\text{инн}}$.

Особенностью действия исследованных ИК на коррозию Mg является изменение Z во времени, что видно из сравнения результатов, представленных на Рис. 32а и 32б. Существенно, что падение защитного эффекта ДОФ при $C_{\text{ДОФ}} > 5 \text{ ммоль/л}$ может быть связано с образованием растворимых в воде соединений с катионами защищаемого металла. Этот фактор с увеличением $C_{\text{ДОФ}}$ может оказывать негативное действие на образование защитной гидроксидно-оксидной пленки на магнии. Поэтому для улучшения защитного действия по отношению к Mg Cl-БТА перспективны небольшие $C_{\text{ДОФ}}$.

Так, в слабощелочном боратном растворе за 1 ч испытаний наиболее эффективный состав смесового ИК (4 ммоль/л ДОФ + 16 ммоль/л С1-БТА) обеспечивает $Z = 94,4\%$, а через 12 ч эта величина уменьшается лишь до 86,4%.

Улучшить защиту Mg смесями триазолов с ДОФ, возможно добавляя к ним небольшие количества ТАС. Сами силаны слабо ингибируют коррозию Mg. Так, ВС при добавлении 5 ммоль/л за 1 ч испытаний обеспечивает $Z = 54,8\%$ ($K = 1,46 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$), а при увеличении времени испытания (12 ч) Z снижается до 6,3%. Однако они способны усиливать защитное действие других ИК, в частности ДОФ и С1-БТА. Действительно, добавление всего 1 ммоль/л ВС к смесовому ИК (4 ммоль/л С1-БТА + 1 ммоль/л ДОФ) увеличивает Z с 87,9 до 90,7% при кратковременном испытании и с 75,7% до 83,5% при 12 ч испытании (Табл. 4.4). Пятикратное повышение концентрации ВС немного увеличивает Z , соответственно до 91,0 и 84,5 %, но более эффективно повышение содержания в растворе самого ИК, позволяющее достигнуть $Z = 95,7$ и 89,3 %, соответственно при часовом и 12-ти часовом испытании. Существенно, что в присутствии ВС замедляется уменьшение величины Z с ростом продолжительности испытаний, оно не превышает $6,9 \pm 0,4 \%$. В тех же растворах, не содержащих ВС оно составляет $8,0 \div 12,6 \%$. Можно предположить, что ВС непосредственно включается в защитные адсорбционные слои, образуемые ИК на Mg, а его способность при гидролизе образовывать сначала силанол, а затем силоксановые структуры оказывают дополнительное защитное действие.

Хотя тройная смесь обладает, несомненно лучшей защитной способностью, чем двойная, она всё же заметно уступает в ингибировании коррозии бихромату.

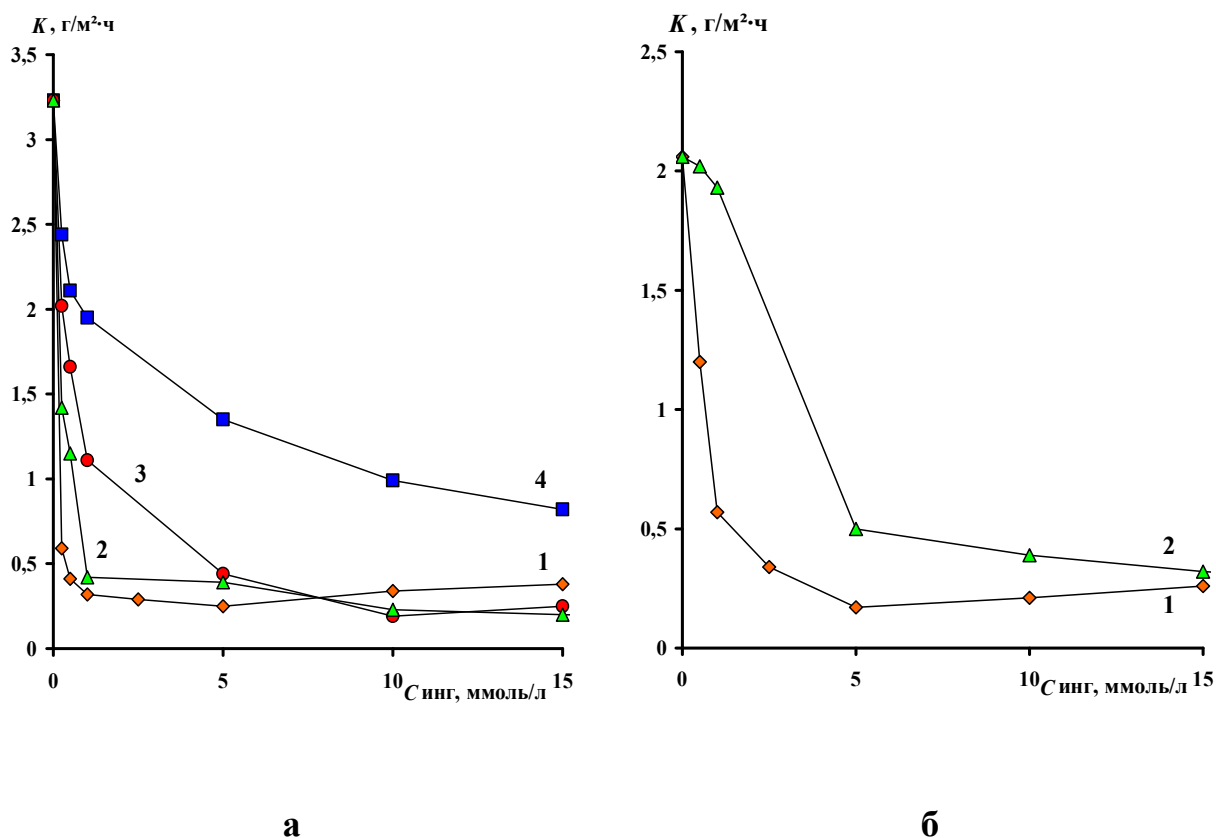


Рис. 32. Зависимость скорости коррозии Mg в боратном растворе, содержащем 10 мМ NaCl с pH 9.2 от концентрации ДОФ(1), смеси Cl-БТА+ДОФ (1:4) (2) и (1:1) (3) и Cl-БТА (4). Продолжительность испытаний - 1 ч (а), 12 ч (б).

Табл. 4.4 Результаты коррозионных испытаний Mg в боратном растворе, содержащем 10 мМ NaCl с pH 9.2 и добавками ингибиторов.

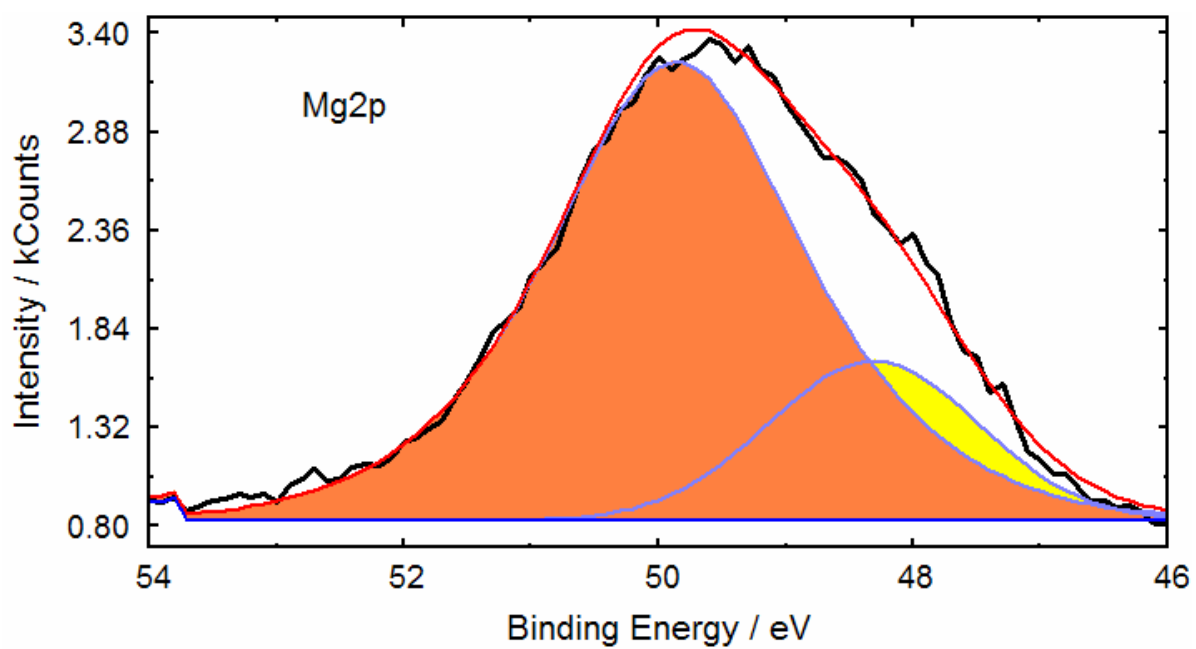
Состав раствора в ммоль/л:	Скорость коррозии магния в $г/м^2 \cdot ч$ и степень его защиты в % при продолжительности испытаний (в ч):			
	1,0	Z, %	12,0	Z, %
Боратный раствор	3,23	-	2,06	-
Боратный раствор +				
5 ВС	1,87	42,1	1,93	6,3
4,0 Cl-БТА + 1,0 ДОФ + 1,0 ВС	0,30	90,7	0,34	83,5
4,0 Cl-БТА + 1,0 ДОФ + 5,0 ВС	0,29	91,0	0,32	84,5
8,0 Cl-БТА + 2,0 ДОФ + 5,0 ВС	0,22	93,2	0,29	85,9
12,0 Cl-БТА + 3,0 ДОФ + 5,0 ВС	0,18	94,4	0,24	88,3
16,0 Cl-БТА + 4,0 ДОФ + 5,0 ВС	0,14	95,7	0,22	89,3
4,0 Cl-БТА + 5,0 ДОФ + 1,0 ВС	0,17	94,7	0,24	88,3

4.3 Структура поверхностных слоев сформированных СІ-БТА и ДОФ на поверхности магния

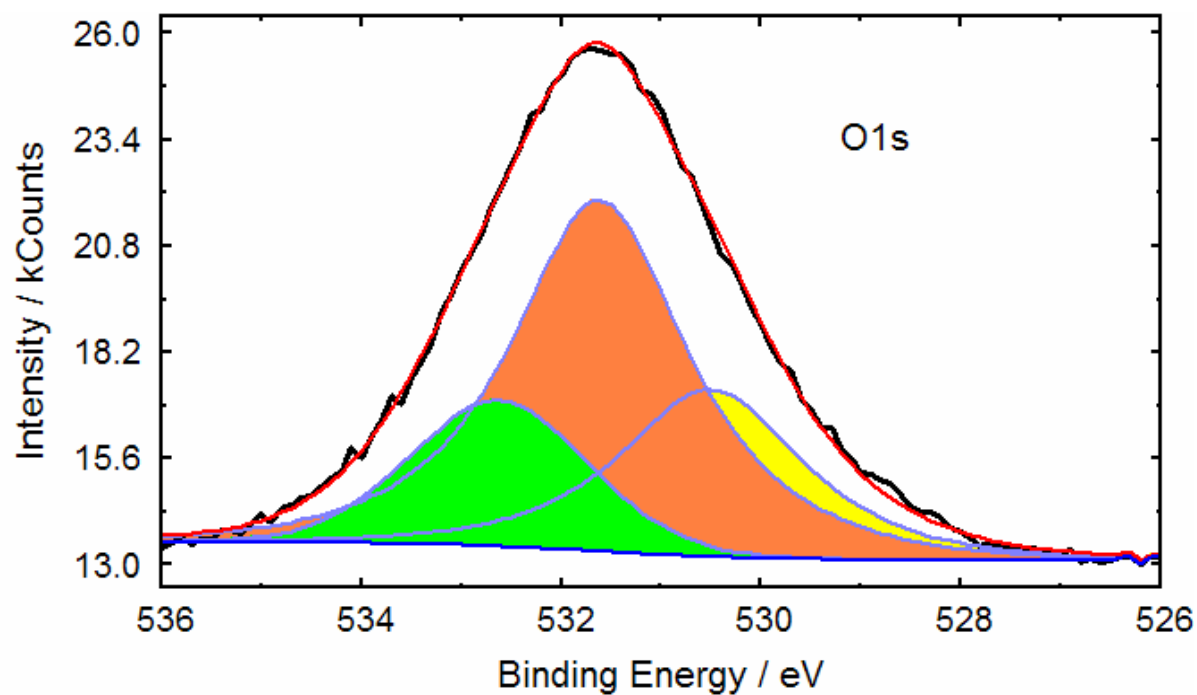
Практически во всех случаях, в которых исследовались образцы Mg, выдержанные в растворах СІ-БТА или/и ДОФ, данные РФЭС указывают на наличие этих веществ в поверхностных слоях. При выдерживании Mg в воде наблюдается спектр Mg2p (*Рис. 33а*), который составлен из двух пиков, обусловленных металлическим (пик при 48 эВ) и окисленными состояниями (пик при 50 эВ) [184]. Часто предполагается, что пик при ~50 эВ, соответствующий окисленному Mg, является неразрешённым синглетом, обусловленным MgO и Mg(OH)₂ [185-187].

Тем не менее, следует упомянуть одну работу [188], в которой утверждается, что пик Mg2p в спектре для Mg(OH)₂ совпадает с пиком для металлического состояния. Однако это противоречит общей закономерности, согласно которой переход от оксида к гидроксиду приводит к увеличению $E_{св}$ основного пика [185]. На наличие большого количества гидроксильных анионов указывает спектр O1s (*Рис. 33б*), который может быть разложен на три компонента, обусловленных адсорбированными молекулами воды, OH- и кислородом, формирующим оксид магния. Исходя из обработки интенсивностей пиков, рассчитанная толщина смешанного оксида-гидроксида в данном случае составляет не более 5 нм.

Выдерживание образцов в растворах, содержащих СІ-БТА или ДОФ, приводит к появлению пиков N1s, Cl2p и P2p электронов (*Рис. 34*). Однако после ультразвуковой (УЗ) отмывки в изопропиловом спирте интенсивность этих пиков заметно уменьшается, что указывает на физическую адсорбцию слоёв. Оставшиеся органические молекулы образуют хемосорбированный слой, благодаря замещению поверхностного атома кислорода, связанного с катионом магния, на лигандные атомы азота, в случае СІ-БТА, и кислорода фосфатной группы.



а



б

Рис. 33. РФЭСпектр Mg2p электронов (**а**) и O1s (**б**), для поверхности образцов магнии, выдержанных в воде.

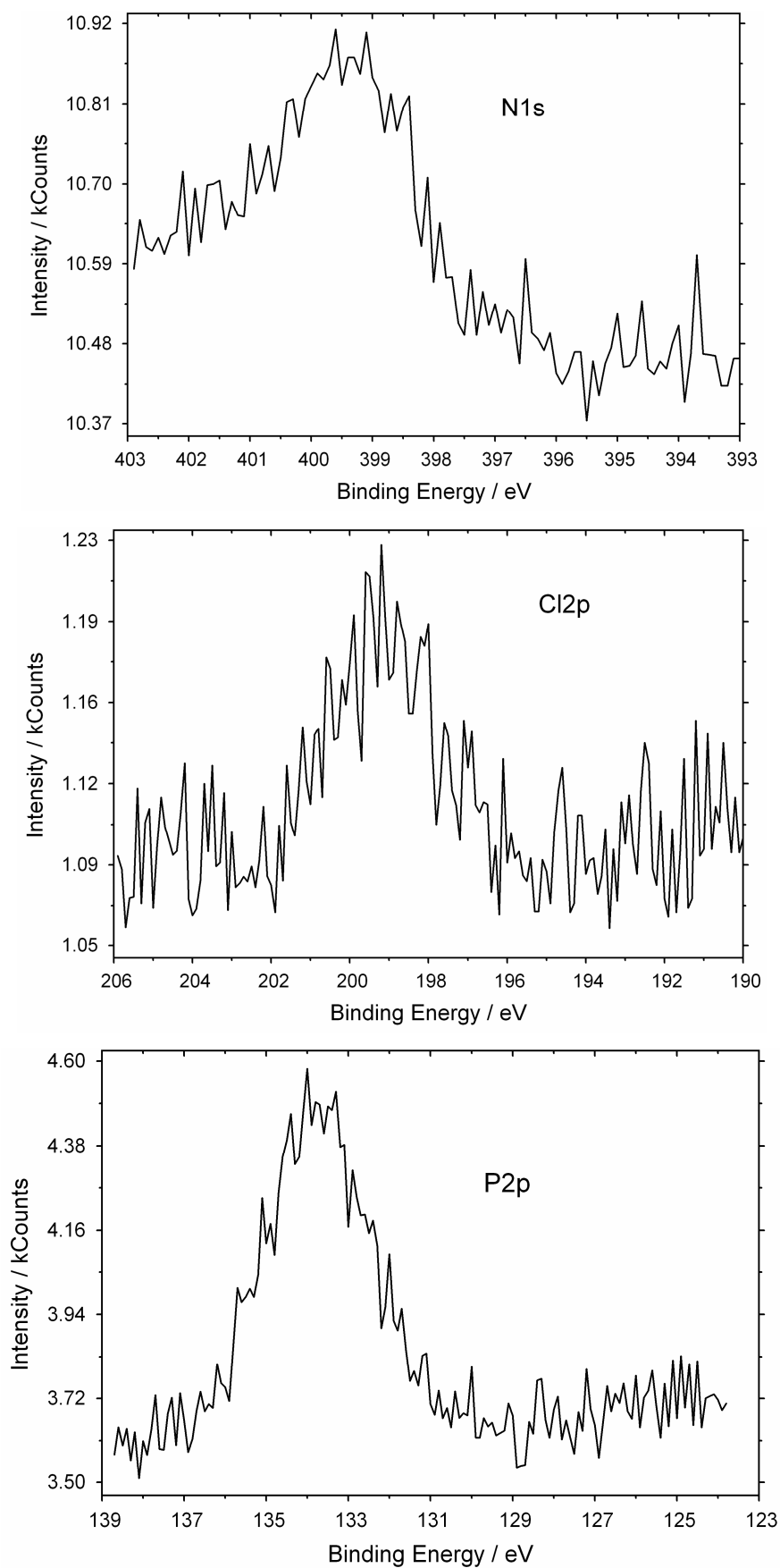


Рис. 34. РФЭСпектры N1s, Cl2p и P2p электронов, для поверхности образцов Mg, выдержанных в растворах ИК с $C = 5$ ммоль/л.

Толщина слоя СІ-БТА не превышает 0.35 нм, что меньше длины молекулы и поэтому можно предположить пятнистое размещение молекул при вертикальной ориентации молекул по отношению к поверхности. Конечно, в случае СІ-БТА смежные атомы азота могут координироваться к двум соседним катионам магния, как это предполагается в случае адсорбции на меди [189]. В другом случае плоскости молекул могут располагаться под углом к поверхности металла, и поэтому получается псевдо монослой, покрывающий всю поверхность оксо-гидроксолоя магния, что и влияет на коррозионные свойства защищаемого металла. В случае ДОФ толщина слоя после УЗ отмывки не превышает 0.8 нм, что может соответствовать довольно плотной упаковке молекул на поверхности.

4.4 Коррозионные испытания пленок ИК, сформированных из водных растворов на поверхности магния

В отсутствие пассивирующей обработки уже через 30 мин на образцах Mg, помещенных в камеру с 100%-ной относительной влажностью воздуха появляются точки коррозионных поражений, быстро увеличивающиеся во времени (*Табл. 4.5*). Хроматная обработка в кислом растворе (рН 4.4) независимо от её t обеспечивала устойчивость Mg в течение 2,5 ч, а в слабощелочном растворе - 3,0 ч. Обработка Mg в нейтральном растворе 5,0 ммоль/л ДОФ, независимо от t , предохраняла его от коррозии $\tau = 1,5$ ч, а в том же растворе с рН 9.2 при комнатной t повышала τ до 2 ч, но повышение t ослабляла защиту Mg.

Пассивационная обработка Mg, как в нейтральном, так и слабощелочном растворе смесового ИК (4,0 ммоль/л ИФХАН-92+1,0 ммоль/л ДОФ) обеспечивает лучшую защиту при $t = 20^{\circ}\text{C}$ ($\tau = 2,0$ ч). Она превосходит по эффективности аналогичную обработку раствором ДОФ, но уступает хроматной обработке, проведенную не только в слабощелочном, но и кислом растворе. Достигнуть эффекта хроматной обработки можно при повышении $C_{\text{см}}$ в 2 раза и перемешивая этот слабощелочной раствор. Перемешивание раствора, не оказывающее влияние на эффективность хроматной пассивации,

несколько увеличивает её для ДОФ ($\tau = 2,0$ ч), возможно, поэтому улучшается и защитное действие её смеси с ИФХАН-92.

Для повышения пассивирующего действия ИК возможно использовать небольшую добавку триалкоксисилана (ТАС), хотя она сама может и не обладать защитными свойствами. Химические превращения ТАС приводят к образованию на поверхности металла труднорастворимых силоксановых наноразмерных слоев, способных повысить стабильность адсорбционных пленок ИК [83, 89].

В рассматриваемом случае замена 4,0 ммоль/л ДОФ на эквимольное количество ВС не изменила эффективность обработки Mg при комнатной t , но несколько увеличила её при повышенной t (до $\tau = 2,0$ ч). Оказалось достаточным ввести в раствор смеси ингибитора (5,0 ммоль/л) с рН 9.2 всего 1,0 ммоль/л ВС, чтобы увеличить τ до 2,5 ч ($t = 20^{\circ}\text{C}$) и 3,0 ч ($t = 60^{\circ}\text{C}$). Увеличение $C_{\text{ВС}}$ до 5,0 ммоль/л делает эффективность пассивационной обработки Mg смесевым ИК ($t = 20^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3,5$ ч и $t = 60^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4,0$ ч) выше, чем хроматными растворами. Дальнейшее увеличение $C_{\text{ВС}}$ до 10,0 и 20,0 ммоль/л несколько ухудшает защитные свойства получаемых пленок $\tau = 3,0$ и 2,5 ч при $t = 60^{\circ}\text{C}$.

Пассивационная обработка Mg в слабощелочном растворе смеси ИК (4,0 ммоль/л С1-БТА + 1,0 ммоль/л ДОФ) обеспечивает лучшую защиту при $t=20^{\circ}\text{C}$ ($\tau = 2,5$ ч). Она превосходит аналогичную обработку раствором ДОФ, но уступает хроматной обработке. Для того, чтобы сравняться по эффективности с хроматной обработкой необходимо увеличить $C_{\text{см}}$ в 4 раза.

Так, обработка Mg в растворе, содержащем смесь 1,0 ммоль/л ДОФ + 1,0 ммоль/л ВС позволяет увеличить время до появления первых коррозионных поражений до 2,5 ч, а увеличение $C_{\text{ВС}}$ в смеси до 5,0 ммоль/л сравнивает её эффективность с хроматной пассивацией, независимо от температурного режима обработки. Использование тройной смеси 4,0 ммоль/л С1-БТА + 1,0 ммоль/л ДОФ + 5,0 ммоль/л ВС при $t= 20^{\circ}\text{C}$ позволяет увеличить τ до 4,5 ч, а при увеличении $C_{\text{ВС}}$ в смеси до 10,0 ммоль/л τ

достигает 5,5 ч. Коррозионные испытания тройной смеси ингибитора показывают лучшие защитные свойства, чем смесь СІ-БТА + ДОФ.

Табл. 4.5 Результаты испытаний в камере тепла и влаги образцов Mg, предварительно обработанных в водных растворах ИК, перемешиваемых с $V = 0,3$ м/с.

№	Состав пассивирующего раствора, ммоль/л	рН	t обраб отки, °С	τ до первых поражени й, ч
1	Без обработки	-	-	0,5
2	5,0 $K_2Cr_2O_7$	4.4	20 60	2,5 2,5
3	5,0 $K_2Cr_2O_7$	9.2	20 60	3,0 3,0
4	5,0 ДОФ Без Перемешивания	7.2	20 20 60	1,5 1,5 1,5
5	5,0 ДОФ	9.2	20 60	2,0 1,5
6	4,0 ИФХАН-92 + 1,0 ДОФ (4:1)	6.9	20 60	2,0 2,0
7	4,0 ИФХАН-92 + 1,0 ДОФ (4:1)	9.2	20 60	2,0 1,0
8	8,0 ИФХАН-92 + 2,0 ДОФ (4:1)	9.2	20 60	3,0 2,0
9	8,0 ИФХАН-92 + 2,0 ДОФ (4:1) Без перемешивания	9.2	20 60	2,0 1,5
10	5,0 ВС	9.2	20 60	1,0 1,0
11	10,0 ВС	9.2	20 60	1,5 1,0
12	1,0 ДОФ + 4,0 ВС	9.2	20 60	2,0 2,0
13	4,0 ИФХАН-92 + 1,0 ДОФ + 1,0 ВС	9.2	20 60	2,5 3,0
14	4,0 ИФХАН-92 + 1,0 ДОФ + 5,0 ВС	9.2	20 60	3,5 4,0
15	4,0 ИФХАН-92 + 1,0 ДОФ + 10,0 ВС	9.2	60	3,0
16	4,0 ИФХАН-92 + 1,0 ДОФ + 20,0 ВС	9.2	60	2,5
17	4,0 СІ-БТА + 1,0 ДОФ (4:1)	9.2	20 60	2,5 2,0
18	16,0 СІ-БТА + 4,0 ДОФ (4:1)	9.2	20	3,0

			60	2,0
19	1,0 мМ ДОФ + 1,0 мМ ВС	9.2	20 60	2,5 2,5
20	1,0 мМ ДОФ + 5,0 мМ ВС	9.2	20 60	3,0 3,0
21	4,0 СІ-БТА + 1,0 ДОФ + 5,0 ВС	9.2	20 60	4,5 4,0
22	12,0 СІ-БТА + 3,0 ДОФ + 5,0 ВС	9.2	20	5,0
23	4,0 СІ-БТА + 1,0 ДОФ + 10,0 ВС	9.2	20 60	5,5 4,5

Сочетание перемешивания, оптимальной t , рН и $C_{ин}$ смесового ИК в пассивирующем растворе с добавлением к нему ТАС способно улучшить защиту Mg формируемым ультратонким органическим покрытием в жестких условиях влажной атмосферы.

Сравнение результатов, представленных в *Табл. 4.5*, показывает, что в случае трехкомпонентного ИК такие его растворы при перемешивании, как правило, либо не снижают, либо улучшают устойчивость защитных слоев. При этом благотворное влияние $C_{ТАС}$ оптимально при 5,0 ммоль/л, что обеспечивает $\tau = 4,5 \div 5,0$ ч, т.е. продлевает индукционный период появления коррозии Mg в жестких условиях в $8 \div 9$ раз. Это позволяет надеяться, что дальнейшие исследования, направленных на оптимизацию методики пассивации Mg позволит разработать экологически безопасную технологию защиты этого металла и его сплавов от атмосферной коррозии тонкими и ультратонкими органическими покрытиями.

Значительно лучшими защитными свойствами, по отношению к коррозии Mg во влажной атмосфере обладают высшие карбоновые кислоты и их производные (*Табл. 4.6*). Пассивационная обработка Mg раствором, содержащим 16 ммоль/л ЛН обеспечивает защиту образцов при $t = 20^\circ\text{C}$ ($\tau_{кор} = 4 - 5$ ч), повышение t до 60°C снижает $\tau_{кор}$ до 2 ч, и эффективнее обработки в растворе бихромата при той же концентрации. Обработка в растворе бихромата $C = 16$ ммоль/л при $t = 20^\circ\text{C}$ обеспечивала защиту Mg в течение 3 ч, а с повышением t до 60°C $\tau_{кор}$ снижалась до 2,5 ч.

Табл. 4.6 Результаты испытаний в камере тепла и влаги образцов Mg, предварительно обработанных в водных растворах ИК, перемешиваемых с $V = 0,3$ м/с.

№	Состав пассивирующего раствора, моль/л	рН раствора	t, обработки °С	Время до первого коррозионного поражения, τ, ч
1	Без обработки	-	-	0,5-1,0
2	16 $K_2Cr_2O_7$	4.2	20	3,0
			60	2,5
3	16 ЛН	8.0	20	4,0-5,0
			60	2,0
4	16 ОЛН	7.9	20	20,0
			60	18,0
5	16 ОСН	8.0	20	8,0
			60	9,0
6	16 ЛИН	9.4	20	8,0
			60	6,0
7	12 ОСН + 4 ВС	7.8	20	12,0
			60	10,0
8	12 ОСН + 4 АЭАПТС	8.2	20	7,0
			60	5,0
9	12 ОЛН + 4 АЭАПТС	8.3	20	24,0
			60	20,0
10	12 ОЛН + 4 ВС	7.9	20	26,0
			60	20,0

Обработка в растворах, содержащих 16 ммоль/л ОСН или ЛИН, при $t = 20^\circ\text{C}$ обеспечивает $\tau_{\text{кор}} = 8$ ч, увеличение t позволяет немного повысить $\tau_{\text{кор}}$ для ОСН до 9 ч.

Наилучшими пассивирующими свойствами среди исследованных карбоксилатов обладает ОЛН, обработка в его растворе $C_{\text{ин}} = 16$ ммоль/л при $t = 20^\circ\text{C}$ обеспечивает защиту Mg в условиях влажной атмосферы в течение 20 ч, что оказывается эффективнее хроматной обработки более чем в 6 раз.

Усилить защитное действие карбоксилатных ИК можно ТАС, смесь 12 ммоль/л ОСН + 4 ммоль/л ВС обеспечивает защиту Mg $\tau_{\text{кор}} = 12$ ч при $t = 20^\circ\text{C}$, повышение t до 60°C снижает защитные свойства получаемой пленки $\tau_{\text{кор}} = 10$ ч. Подобная смесевая обработка эффективнее обработки в растворе

ОСН на 3-4 ч. Смесевая композиция ОСН + АЭАПТС уступает по защитным свойствам обработке ОСН и его смеси с ВС.

Обработка совместной композицией 16 ммоль/л ОЛН + ВС (3:1) предохраняет Mg от коррозии в течение 26 ч при $t = 20^{\circ}\text{C}$ и 20 ч при повышенной температуре 60°C . Смесь ОЛН с АЭАПТС (3:1) уступает совместной композиции ОЛН и ВС, хотя и превосходит обработку в растворе ОЛН.

Электрохимические испытания электродов с предварительно сформированными пленками ИК (*Рис. 35*), показали высокие защитные свойства исследованных карбоксилатов. Обработка раствором 16 ммоль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ значительно смещает $E_{\text{к}}$ в анодную область, но пассивный участок на поляризационной кривой отсутствует и её наклон сравним с анодной кривой необработанного Mg, что говорит о низкой эффективности бихромата.

Для образцов, обработанных водными растворами карбоксилатов, характерно плавное увеличение тока (до 20 мкА) на протяжении широкого интервала потенциалов (от 100 - 200 мВ для ЛИН и ОСН, и 400 мВ для ОЛН), а затем происходит резкий рост тока, связанный с образованием на электроде питтинга. Пассивация в растворах ОЛН является наиболее эффективной при одинаковой $S_{\text{ин}}$, а о различии между ней и обработкой в растворе второго по эффективности карбоксилатного пассиватора - ОСН свидетельствует тот факт, что она даже при 8 ммоль/л ОЛН не уступает по защите вдвое большей концентрации ОСН. Добавки 4 ммоль/л ВС увеличивают защитное действие карбоксилатных ИК ОЛН и ОСН (*Рис. 36*).

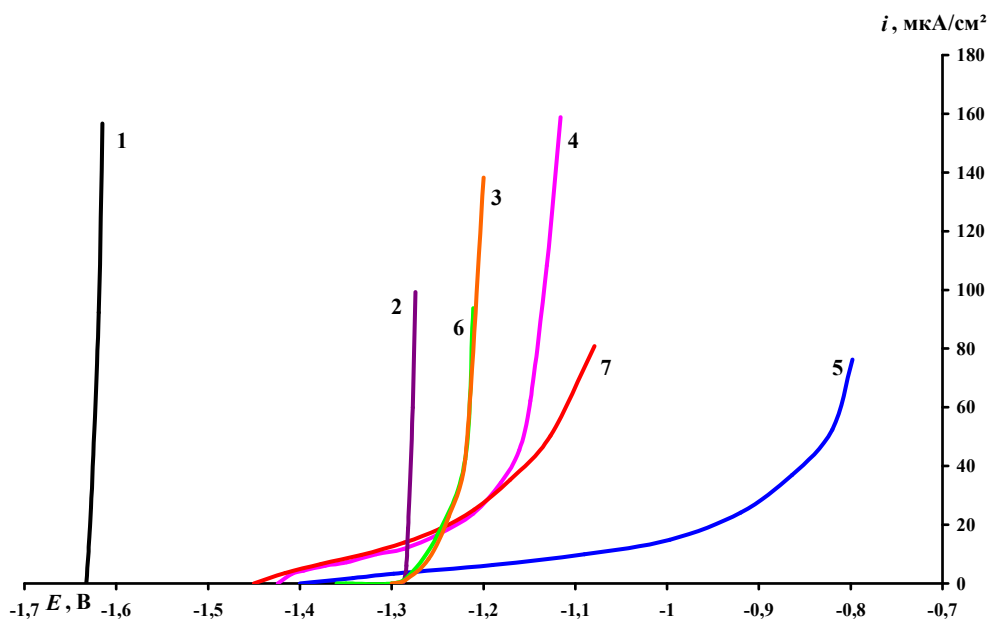


Рис. 35. Анодные поляризационные кривые Mg, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (16 ммоль/л), в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: **1** – без обработки; **2** – $K_2Cr_2O_7$; **3** - ЛН; **4** - ОСН; **5** - ОЛН; **6** - ЛИН; **7** - 8 ммоль/л ОЛН.

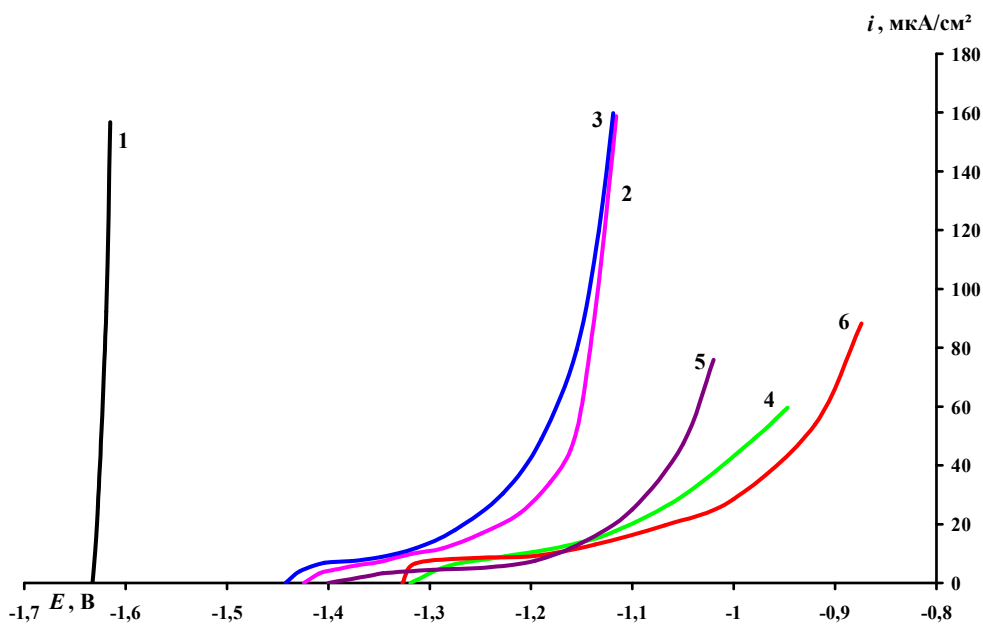


Рис. 36. Анодные поляризационные кривые Mg, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (ммоль/л), в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: **1** – без обработки; **2** – 16 ОСН; **3** - 12 ОСН + 4 АЭАПТС; **4** - 12 ОСН + 4 ВС; **5** - 16 ОЛН; **6** - 12 ОЛН + 4 ВС.

ГЛАВА V. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, МЕДИ И ЦИНКА ВОДНЫМИ ПАССИВИРУЮЩИМИ РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ ТАС И КАРБОКСИЛАТОВ

5.1 Ингибирование атмосферной коррозии алюминиевых сплавов ТАС и их композициями с карбоксилатами

Для Al и его сплавов, хотя и в меньшей степени, чем для Mg и его сплавов, хромат является одним из эффективных и широко применяемых на практике ИК. Однако из-за токсичности соединений Cr(VI) их применение серьёзно ограничивается. Например, согласно Директиве № 2002/525/ЕС в странах ЕС с июля 2007 года запрещено наличие шестилентного хрома в КП при производстве автомобилей. В связи с этим ведется поиск безопасных органических ИК, способных заменить хроматную пассивацию и обеспечить, как минимум, не уступающей ей защиту металлов и сплавов. Поскольку давно известно, что высшие карбоксилаты могут превосходить хромат в эффективности защиты некоторых сплавов Al [7], интересно проверить насколько пассивирующая обработка растворами ИК карбоксилатного типа способна усилиться от совместного применения с ТАС. С этой целью в работе были исследованы алюминиевые сплавы: АМг6, Д16 и АД31.

5.1.1 АМг6

Электрод алюминиевого сплава АМг6 в боратном растворе, содержащем 10 ммоль/л NaCl, благодаря наличию на поверхности оксидной пленки, находится в пассивном состоянии и через 1 ч выдержки в таком растворе его $E_{кор} = -0,54$ В (Рис. 37). При анодной поляризации электрод подвергается локальной депассивации хлоридами и первые её признаки можно заметить при $E_{пт} = -0,40$ В. При добавлении 1,0 ммоль/л хромата потенциал свободной коррозии $E_{кор}$ смещается в сторону более отрицательных величин, а $E_{пт}$ меняется мало (-0,38 В). Однако противопиттинговый базис, т.е. разность $E_{пт} - E_{кор} = 0,30$ В, что заметно выше аналогичной величины для фонового раствора (0,14 В). Это свидетельствует об ингибирующем действии хромата и существенном торможении им не

только анодной, но и катодной реакции на сплаве. Добавка же 1,0 ммоль/л ОЛН или 1,0 ммоль/л ОСН также смещает $E_{кор}$ в отрицательную сторону, но $E_{пт}$ несколько увеличивается и для ОСН $E_{пт} = -0,35$ В. Противопиттинговый базис, наблюдаемый в присутствии ОЛН и ОСН меньше, чем в случае хромата: 0,24 и 0,25 В, соответственно. Добавка 1,0 ммоль/л смеси ИК ОСН + АЭАПТС (3:1) не уступает по защитным свойствам ОСН. Таким образом, в водных растворах с небольшой $C_{ин}$ не наблюдается существенных преимуществ ни одного из исследованных соединений. Однако обычно пассивацию металлов проводят в более концентрированных растворах с дальнейшей сушкой его поверхности. В связи с этим, во второй серии опытов, анодную поляризацию электрода АМг6 осуществляли после его обработки в пассивирующем растворе, содержащем 16 мМ ИК и сушкой на воздухе (Рис. 38).

После пассивации в водном растворе, содержащем 16 ммоль/л ИК защитный эффект в более разбавленном растворе хлорида (1,0 ммоль/л NaCl) виден вполне отчетливо. Увеличение $E_{пт}$ по сравнению с аналогичной величиной без пассивирующей обработки составляет для $K_2Cr_2O_7$, ОЛН и ОСН соответственно 0,17, 0,33 и 0,43 В. Пассивация в кислом растворе бихромата показывает лучшую защиту, чем в нейтральном. Это может быть обусловлено частичным растворением оксидной пленки, т.е. активацией поверхности и облегчением восстановления ИК и формирования на поверхности оксида Cr(III), обладающего высоким защитным действием.

Сами ТАС недостаточно эффективны при предотвращении локальной активации сплава АМг6 (Рис. 39). Так, величина $E_{пт}$ после обработки водным раствором ВС и АЭАПТС увеличивается лишь на 0,18 и 0,26 В, соответственно. Однако, если пассивацию провести в растворе смеси ОСН с ВС или АЭАПТС (3:1), то $\Delta E = E_{пт}^{ин} - E_{пт}^{фон}$ достигает соответственно 0,53 и 0,59 В. Этот эффект позволяет предположить, что обработка сплава АМг6 в водном растворе композиции ОСН с АЭАПТС способна превзойти по защите хроматную пассивацию.

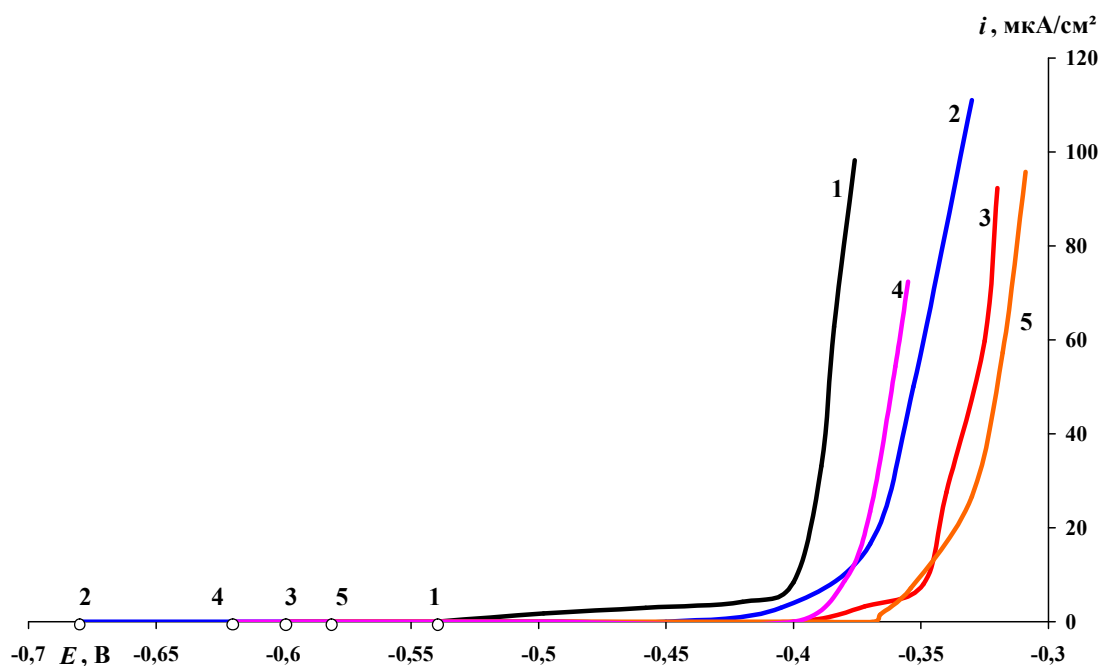


Рис. 37. Анодные поляризационные кривые сплава АМгб в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и добавки 1 ммоль/л ИК: **1** – 0; **2** – $K_2Cr_2O_7$; **3** – ОСН; **4** – ОЛН; **5** – ОСН + АЭАПТС (3:1).

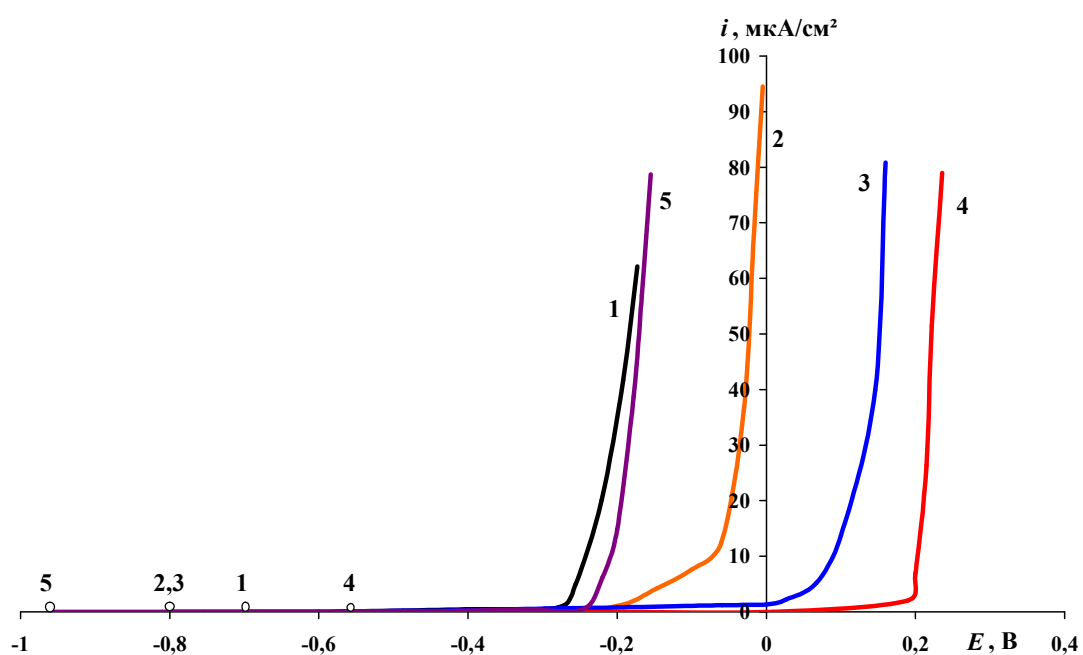


Рис. 38. Анодные поляризационные кривые сплава АМгб, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (16 ммоль/л), в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: **1** – без обработки; **2** – $K_2Cr_2O_7$ (без нейтрализации); **3** – ОЛН; **4** – ОСН; **5** – $K_2Cr_2O_7$ (с нейтрализацией).

Для проверки этого предположения нами проведены ускоренные коррозионные испытания методом Г.В. Акимова. Как видно из рассмотрения результатов, представленных в *Табл. 5.1*, обработка в растворе бихромата калия даёт лучшие результаты в случае кислой среды (рН 4.2) при $t \approx 20^{\circ}\text{C}$. Повышение t до 60° и/или нейтрализация пассивирующего раствора (до $8,0 \div 8,7$) не улучшает, а ослабляет защитные свойства хроматной пленки. На негативное влияние повышения t указывают и результаты коррозионных испытаний в камере тепла и влаги (*Табл. 5.1*).

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

Неудивительно, что испытания по капельной пробе и в камере тепла и влаги после обработки образцов из сплава АМгб водным раствором, содержащем 16 ммоль/л ОЛН демонстрируют лучшую коррозионную стойкость, чем после хроматной пассивации. Замена одной трети ОЛН на ВС, по-видимому, ослабляет защиту сплава в отличие от аналогичной замены на АЭАПТС.

Лучшим пассиватором, судя по капельной пробе и испытаниям в камере тепла и влаги, является ОСН. Уже при вдвое меньшей $C_{\text{ОСН}} = 8$

ммоль/л обработка раствором этого ИК заметно превосходит хроматную пассивацию, а увеличение $C_{\text{ОСН}}$ до 16 ммоль/л еще больше усиливает защиту сплава. Интересно, что в этом случае замена части ОСН на ВС и особенно АЭАПТС придаёт пассивирующей обработке сплава АМгб более высокую эффективность. Так, в камере тепла и влаги пленки, сформированные в растворе, содержащем 12 ммоль/л ОСН + 4 ммоль/л АЭПТС с рН 8.2, почти в 4 раза дольше не допускают появления первого коррозионного поражения в жестких условиях обильной (ежесуточной) конденсации воды на образцах в камере. Судя по капельной пробе, развитие коррозии после её первого проявления также успешней замедляется, чем при хроматной пассивации сплава. На это указывает величина отношения τ_1/τ_2 , которое достигает 4,0 вместо 1,5 для хроматной обработки.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана образцов, подвергшихся пассивационной обработке в водных растворах ИК, конечно, являются наиболее жестким методом. Однако и в этом случае можно заметить, что обработка водным раствором ОСН в 1,4 раза превосходит эффективность хроматной пассивации (*Рис. 40*). Несколько слабее пассивирующее действие ОЛН, но и оно не уступает в эффективности хромату. Напротив, обработка водными растворами самих ТАС для условий соляного тумана значительно слабее хроматной пассивации, и даже в случае обработки водным раствором ВС не превышает 15 ч. Использование же композиций ОСН с ТАС позволяет существенно увеличить эффективность пассивации сплава АМгб. Так, время до появления первого коррозионного поражения при обработке в смеси ОСН+ВС (3:1), и ОСН+АЭАПТС (3:1) составляет 80 и 110 ч, соответственно. При более длительных испытаниях в камере соляного тумана замечено, что ОСН и его композиция с АЭАПТС развитие очагов коррозии во времени продолжает тормозиться этими ИК.

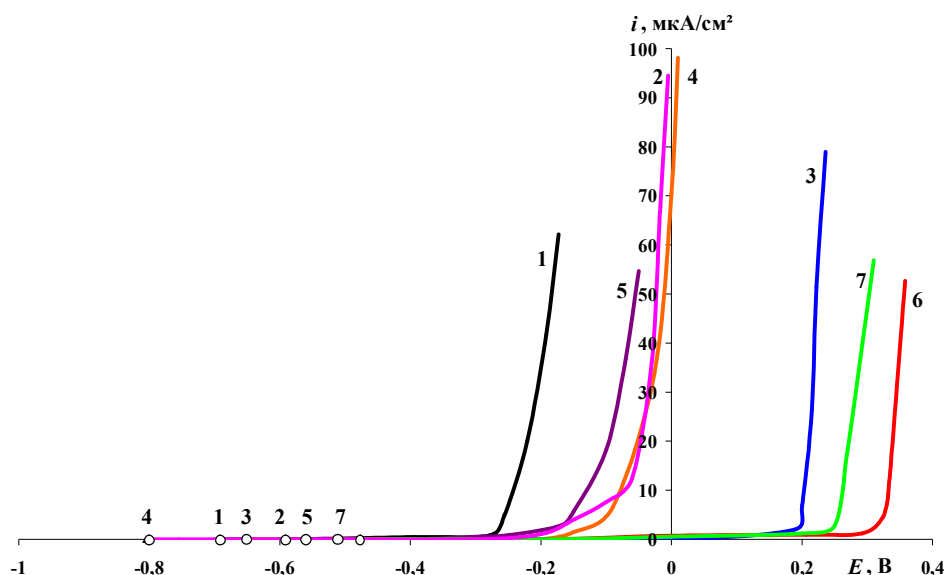


Рис. 39. Анодные поляризационные кривые сплава АМгб, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (16 ммоль/л), в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: **1** – без обработки; **2** – $K_2Cr_2O_7$ (без нейтр.); **3** – ОСН; **4** – АЭАПТС; **5** – ВС; **6** – ОСН+АЭАПТС (3:1); **7** – ОСН+ВС.

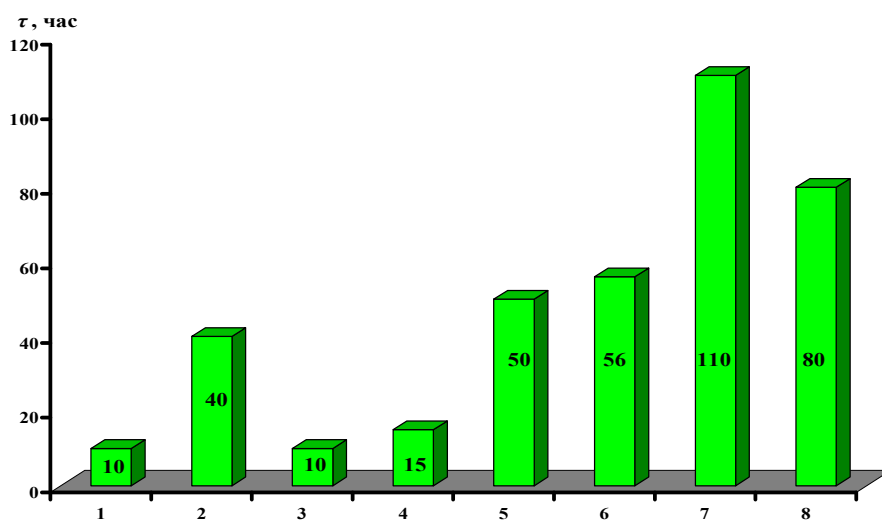


Рис. 40. Зависимость времени до появления коррозионного поражения на образцах из сплава АМгб, помещенных в камеру солевого тумана без (**1**) и подвергнутых пассивации (**2-8**) в водных растворах ИК (16 ммоль/л) содержащих: **2** – $K_2Cr_2O_7$, без нейтр.; **3** – АЭАПТС; **4** – ВС; **5** – ОЛН; **6** – ОСН; **7** – ОСН+АЭАПТС (3:1); **8** – ОСН+ВС (3:1).

Табл. 5.1 Результаты коррозионных испытаний образцов из сплава АМгб, предварительно запассивированных в водных растворах ИК методом капельной пробы и в камере тепла и влаги (* - в ряде случаев необходимо не выходить за рН 8.2).

№	Состав пассивирующего раствора, (ммоль/л)	<i>t</i> обработки, °С	рН раствора	Капельная проба		Время до появления первого коррозионного поражения, τ, ч
				τ ₁ , мин:с	τ ₂ , мин:с	Камера тепла и влаги
1	Без обработки	-	-	1:00	2:15	18
2	16 К ₂ Сг ₂ О ₇	20	4.2	2:00	3:05	100
3	-“-	20	8.0	1:00	1:30	-
4	16 К ₂ Сг ₂ О ₇	60	4.2	1:10	2:30	76
5	-“-	60	8.0	0:50	1:30	-
6	4 ВС	20	6.5	1:00	2:00	72
7	16 ВС	20	6.6	2:30	4:00	170
8	4 АЭАПТС	20	8.7	0:50	1:50	50
9	16 АЭАПТС	20	9.0	1:00	2:10	96
10	-“-	20	8.2*	1:40	2:30	120
11	16 ОЛН	60	8.0	3:00	5:10	128
12	12 ОЛН + 4 ВС	60	7.7	2:50	4:00	78
13	12 ОЛН + 4 АЭАПТС	60	8.3	1:10	2:50	176
14	1 ОСН	60	8.0	1:00	2:00	-
15	4 ОСН	60	8.0	1:30	4:00	-
16	8 ОСН	60	8.0	3:30	8:20	-
17	16 ОСН	60	7.9	4:20	10:00	200
18	12 ОСН + 4 ВС	60	8.0	4:00	12:45	240
19	12 ОСН + 4 АЭАПТС	60	9.4	3:00	11:20	304
20	-“-	60	8.2*	3:30	13:40	390

Как видно на фотографиях образцов, полученных после 240 ч испытаний (*Рис. 41*), обработка раствором, содержащим 12 ммоль/л ОСН + 4 ммоль/л АЭАПТС намного эффективнее пассивации растворами его компонентов при той же концентрации.

5.1.2 Д16

На образцах алюминиевого сплава Д16 в условиях камеры влажности появляются первые очаги коррозионных поражений через 8 ч (Табл. 5.2). Обработка в растворе содержащем 16 ммоль/л $K_2Cr_2O_7$ при $t=20^{\circ}C$ обеспечивает $\tau_{кор} = 150$ ч. Повышение температуры обработки $t=60^{\circ}C$ снижает защитные свойства получаемых пленок до 98 ч.

Обработка в растворах ВС эффективнее обработки АЭАПТС, хотя и уступает бихромату $\tau_{кор} = 126$ ч. Наиболее эффективным ИК карбоксилатного типа является ОСН, который превосходит защиту сплава бихроматом не только в условиях влажной атмосферы $\tau_{кор} = 194$ ч, но и камеры солевого тумана $\tau_{кор} = 58$ ч, для $K_2Cr_2O_7$ $\tau_{кор} = 20$ ч, соответственно.

Дополнительно повысить эффективность защиты ОСН можно добавкой АЭАПТС. Смесь 12 ммоль/л ОСН + 4 ммоль/л АЭАПТС наиболее эффективна при защите сплава и обеспечивает в условиях влажной атмосферы $\tau_{кор} = 230$ ч при $t = 60^{\circ}C$, а в условиях солевого тумана $\tau_{кор} = 58$ ч.

Преимущество смесевой обработки сплава Д16 подтверждается и электрохимической оценкой предварительно сформированных защитных слоев ИК (Рис. 42).

Пассивационная обработка в растворе, содержащем 16 ммоль/л $K_2Cr_2O_7$ сдвигает потенциал $E_{кор}$ на 0,2 В по сравнению с $E_{кор}$ необработанных образцов, а значение $\Delta E_{пт}$ меняется мало и составляет $\Delta E_{пт} \leq 0,1$ В. Обработка в растворах органических ИК с $C_{ин} = 16$ ммоль/л слабо меняет значение $E_{кор}$ по сравнению с $E_{кор}$ фоновых образцов, однако значение потенциала локальной депассивации $E_{пт}$ выше, чем для хроматной обработки. Смещение $\Delta E_{пт}$ составляет для ОСН и смеси ОСН+АЭАПТС (3:1) 0,3 и 0,4 В соответственно.

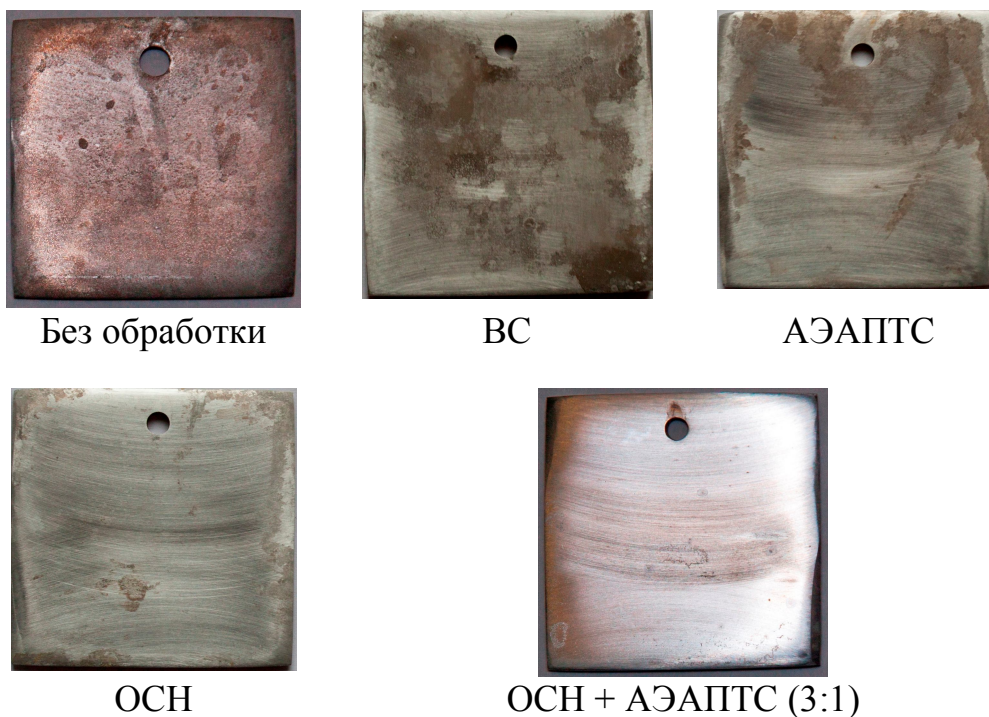


Рис. 41. Фотографии внешнего вида образцов сплава АМг6 предварительно обработанных в растворах ИК с $C = 16$ ммоль/л после 240 ч испытаний в камере солевого тумана.

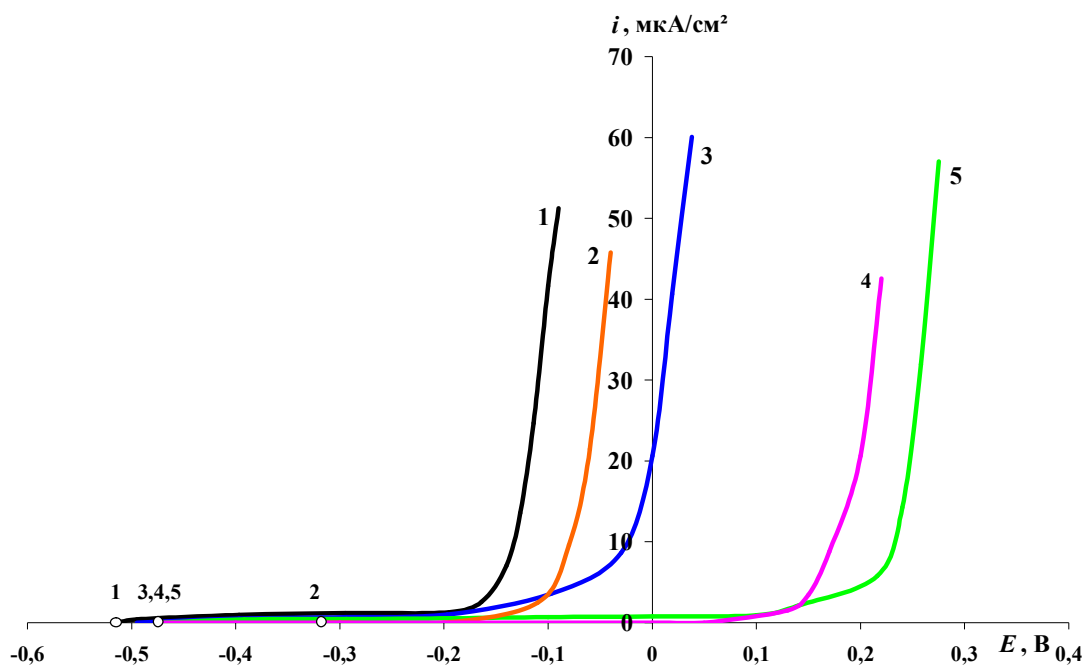


Рис. 42. Анодные поляризационные кривые сплава Д16, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (16 ммоль/л), в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: **1** – без обработки; **2** – $K_2Cr_2O_7$; **3** – АЭАПТС; **4** – ОСН; **5** – ОСН+АЭАПТС (3:1).

Табл. 5.2 Результаты испытаний образцов из сплава Д16, предварительно запассивированных в водных растворах ИК методом капельной пробы и в камере тепла и влаги (* - в ряде случаев пассивирующий раствор нейтрализовали, чтобы рН не превышал 8.2).

№	Состав пассивирующего раствора, (ммоль/л)	t обработки, °С	рН раствора	Время до появления первого коррозионного поражения, τ, ч	
				Камера тепла и влаги	Камера солевого тумана
1	Без обработки	-	-	8	4
2	16 К ₂ Сг ₂ О ₇	20	4.2	150	20
		60		98	-
3	16 ВС	20	6.6	126	-
4	16 АЭАПТС	20	8.1*	50	-
5	16 ОЛН	60	8.0	80	-
6	12 ОЛН + 4 ВС	60	7.7	130	-
7	12 ОЛН + 4 АЭАПТС	60	8.2*	102	-
8	16 ОСН	60	7.9	194	42
9	12 ОСН + 4 ВС	60	8.0	200	-
10	12 ОСН + 4 АЭАПТС	20	8.1*	210	-
		60		230	58

5.1.3 АД31

На образцах алюминиевого сплава АД31 (при отсутствии их предварительной пассивации) первые очаги коррозии наблюдаются во влажной атмосфере через 26 ч, а в нейтральном солевом тумане – 8 ч (Табл. 5.3). Пассивация раствором 16 ммоль/л К₂Сг₂О₇ обеспечивает защиту сплава в течение $\tau_{кор} = 100$ ч, а в солевом тумане $\tau_{кор} = 24$ ч. Обработка в растворах ТАС уступает пассивации в растворе бихромата, и время до появления коррозионных поражений не превышает 75 ч для АЭАПТС и 30 ч для ВС.

Обработка в растворе, содержащем 16 ммоль/л ОЛН, предохраняет образец от коррозии $\tau_{кор} = 120$ ч, а в растворе ОСН $\tau_{кор} = 220$ ч. Смесевая обработка в растворе 12 ммоль/л ОСН + 4 ммоль/л АЭАПТС обеспечивает во влажной атмосфере $\tau_{кор} = 246$ ч, а в камере солевого тумана $\tau_{кор} = 78$ ч.

Результаты коррозионных испытаний показывают, что пассивирующая обработка в смеси ОСН + АЭАПТС (3:1) эффективнее хроматной обработки 2,4-3,2 раз.

Табл. 5.3 Результаты коррозионных испытаний образцов из сплава АД31, предварительно запассивированных в водных растворах ИК методом капельной пробы и в камере тепла и влаги (* - в ряде случаев необходимо не выходить за рН 8.2).

№	Состав пассивирующего раствора, (ммоль/л)	t обработки, °С	рН раствора	Время до появления первого коррозионного поражения, τ, ч	
				Камера тепла и влаги	Камера солевого тумана
1	Без обработки	-	-	26	8
2	16 К ₂ Сг ₂ О ₇	20	4.2	100	24
		60		80	-
3	16 ВС	20	6.6	30	-
4	16 АЭАПТС	20	8.1*	75	-
5	16 ОЛН	60	8.0	120	-
6	12 ОЛН + 4 ВС	60	7.7	144	-
7	16 ОСН	60	7.9	220	50
8	12 ОСН + 4 ВС	60	8.0	200	-
9	12 ОСН + 4 АЭАПТС	60	8.1*	246	78

5.2 Защита меди от атмосферной коррозии карбоксилатами и ТАС

Выше показано, что совместные композиции карбоксилатных ИК и ТАС могут быть весьма эффективны при защите низкоуглеродистой стали Ст3 и алюминиевых сплавов. Коррозионные испытания медных пластин показали, что первые очаги коррозионных поражений в условиях влажной атмосферы наблюдаются на образцах Сu через 12 ч, обработка в растворе АЭАПТС увеличивает $\tau_{кор}$ до 96 ч (Табл. 5.4). Типичный ИК для меди и её сплавов БТА способен обеспечивать защиту во влажной атмосфере в течение 440 ч, а обработка в растворе ОСН – 624 ч, что эффективнее триазола в 1,4 раза. Обработка смесевым ИК ОСН + АЭАПТС в соотношении 3:1 не только

превосходит по защитным свойствам индивидуальные компоненты, но и эффективнее обработки раствором БГА в 3,3 раза. Результаты испытаний в более жестких условиях солевого тумана также показали преимущество карбоксилатной и карбоксилатно-силановой обработки перед БГА.

Табл. 5.4 Результаты испытаний образцов Си в камере тепла и влаги и камере солевого тумана, предварительно запассивированных в водных растворах ИК.

№	Состав водного пассивирующего раствора, (моль/л)	Время до появления первого коррозионного поражения, τ, ч	
		Камера тепла и влаги	Камера солевого тумана
1	Без обработки	12	2,5
2	16 АЭАПТС	96	8
3	16 БГА	440	16
4	16 ОСН	624	26
5	12 ОСН + 4 АЭАПТС (3:1)	1488	48
6	12 ОСН + 4 АЭАПТС (1:1)	980	36

5.3 Пассивация цинка ИК карбоксилатного типа и ТАС

Цинк в боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л NaCl, находится в области активного растворения, а его $E_{кор} = - 0.8$ В. На анодной поляризационной кривой имеются два пассивационных пика $E_{п1} = - 0.78$ и $E_{п2} = - 0.66$ В (Рис. 43). Согласно [190] оба пика наблюдаются и в чистом боратном буфере. Первый пик обусловлен активным растворением Zn и начальной стадией образования оксидно-гидроксидных слоев на металле. Второй пик, по-видимому, связан с гидратацией оксида и/или гидроксида цинка и не сопровождается локальной депассивацией цинка, которая в чистом боратном буфере не происходит. Она вызывается лишь введением в раствор хлоридов. Склонность Zn к ней, часто именуемой питтингообразованием, обычно оценивается по величине потенциала всплеска тока $E_{пт}$, а защитный эффект ИК характеризуют величиной $\Delta E = E_{пт}^{ин} - E_{пт}^{фон}$, где верхние индексы относятся к раствору, содержащему ингибитор и без него, соответственно.

В присутствии ЛН при $C_{\text{ЛН}}=1$ ммоль/л скорость анодного растворения в области потенциалов обоих пиков увеличивается (Рис. 43). Увеличения $E_{\text{пт}}$ цинка при столь небольшой концентрации ЛН также не наблюдается. Более того, из анодных поляризационных кривых видно, что анионы лаурата до $C_{\text{ЛН}} = 5$ ммоль/л не являются ингибитором анодного растворения цинка, а тем более его пассиватором. Однако, с увеличением $C_{\text{ЛН}}$ до 10 ммоль/л электрод самопроизвольно переходит в пассивное состояние, при этом $E_{\text{пт}}$ увеличивается на 0,07 В.

Введение же относительно небольших добавок ОЛН (1,0 ммоль/л) способно подавить активное растворение Zn и немного стабилизировать его пассивное состояние (Рис. 44). С увеличением $C_{\text{ОЛН}}$ величина $E_{\text{пт}}$ увеличивается и при $C_{\text{ОЛН}} = 10$ ммоль/л его величина достигает -0,45 В ($\Delta E = 0,13$ В). Вероятно, ОЛН, обладающий большей поверхностной активностью, чем лаурат образует менее дефектную адсорбционную пленку на поверхности Zn, стабилизируя его пассивное состояние и препятствуя депассивации анионами Cl^- . Нельзя также исключить того, что наличие ненасыщенной связи в молекуле ОЛН позитивно сказывается на упаковке адсорбционных слоев этого ИК, например за счет частичной их полимеризации.

ДОФ подобно ОЛН пассивирует Zn при $C_{\text{ин}} = 1,0$ ммоль/л (Рис. 45), но увеличение $C_{\text{ДОФ}}$, по крайней мере, до 10,0 ммоль/л, не приводит к существенному увеличению $E_{\text{пт}}$ (не более, чем на 30 мВ).

В присутствии ОСН (Рис. 46) при $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л Zn находится в пассивном состоянии, хотя увеличение ингибитором $E_{\text{пт}}$ невелико: не более 0,1 В. При повышении $C_{\text{ин}}$ до 10 ммоль/л смещение потенциала составит $\Delta E_{\text{пт}} = 0,50$ В. Можно заметить, что с увеличением $C_{\text{ОСН}}$ происходит не только увеличение $E_{\text{пт}}$, но и противопиттингового базиса, т.е. разности $E_{\text{пт}} - E_{\text{кор}}$. Это, вероятно, обусловлено образованием на поверхности Zn более совершенной защитной пленки, которая препятствует не только локальной депассивации анионами хлорида, но и замедляет катодную реакцию на этом металле.

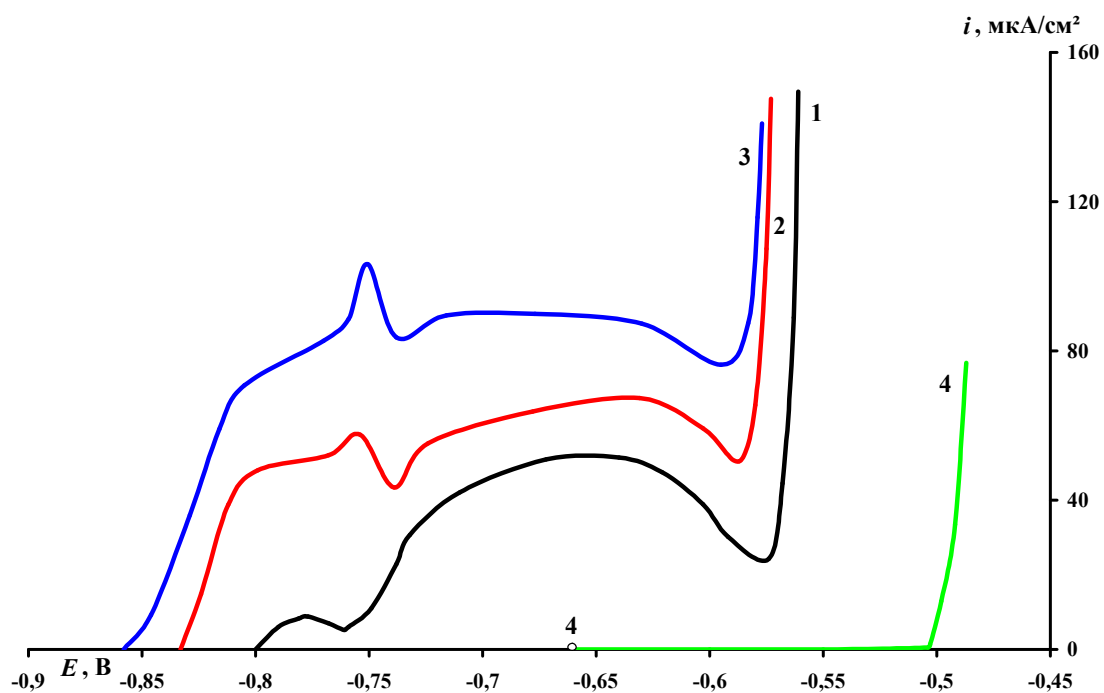


Рис. 43. Анодные поляризационные кривые Zn в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и ЛН при концентрации в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 1; **3** – 5; **4** – 10.

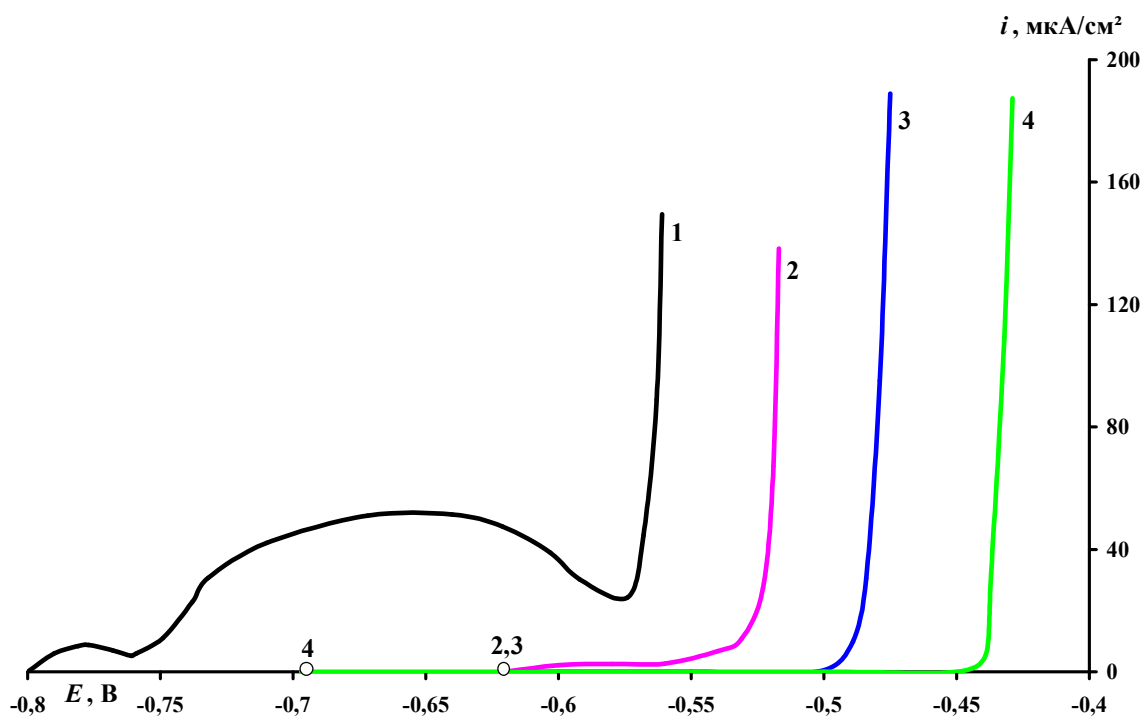


Рис. 44. Анодные поляризационные кривые Zn в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и ОЛН при концентрации в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 1; **3** – 5; **4** – 10.

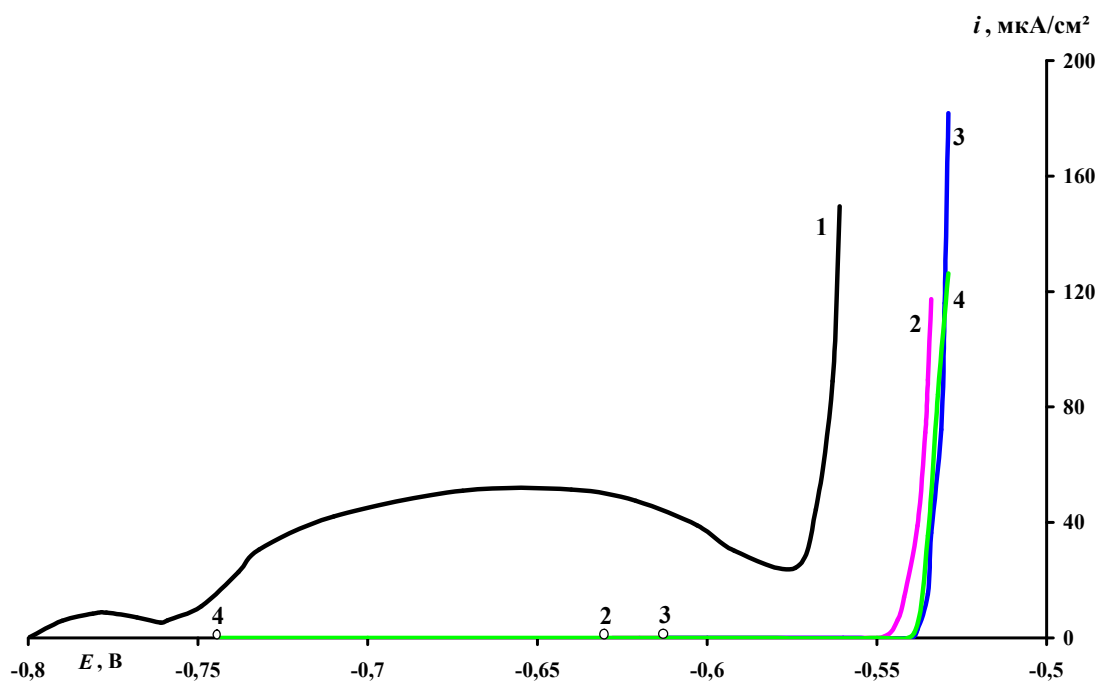


Рис. 45. Анодные поляризационные кривые Zn в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и ДОФ при концентрации в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 1; **3** – 5; **4** – 10.

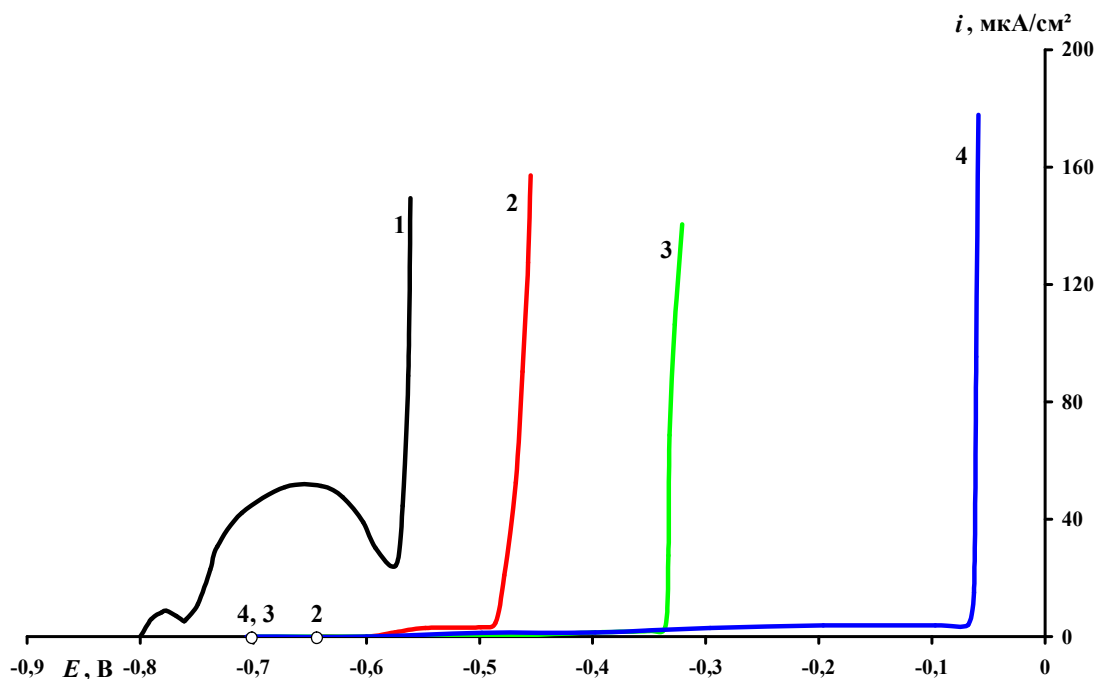


Рис. 46. Анодные поляризационные кривые Zn в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и ОСН при концентрации в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 1; **3** – 5; **4** – 10.

Выше показано, что ТАС обладают высокими пассивирующими свойствами к низкоуглеродистой стали и алюминиевым сплавам, поэтому интересным представляется изучение влияния ТАС на анодное поведение Zn.

Добавка ВС при $C_{ин} = 1,0$ ммоль/л не переводит Zn в пассивное состояние, величина $E_{кор}$ смещается в катодную область на 20 мВ, а анодный ток в первом пике увеличивается (Рис. 47). С увеличением концентрации до 5 и 10 ммоль/л ВС не пассивирует Zn, однако ток в области его активного растворения составляет не более 5 - 8 мкА/см².

В присутствии АЭАПТС (Рис. 48) при $C_{ин} = 1,0$ ммоль/л величина $E_{кор}$ смещается в анодную сторону, а скорость анодного растворения ниже, чем в фоне при этом $E_{пт}$ смещается на 25 мВ. Добавки $C_{ин} \geq 5$ ммоль/л не только не переводят Zn в пассивное состояние, а наоборот, приводят к увеличению скорости его анодного растворения.

Усилить пассивирующие свойства ТАС можно добавками ОСН. Электрохимические испытания композиции ОСН и ТАС в боратном буферном растворе, содержащем 10 ммоль/л NaCl показали, что эффективным является соотношение компонентов $n = 3 : 1$ (Рис. 49). Оптимальность этого соотношения подтверждают, и результаты поляризационных измерений образцов Zn, предварительно запассивированных в более концентрированных растворах ИК при $t = 40^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин (Рис. 50).

Коррозионные испытания образцов Zn, помещенных в камеру со 100%-относительной влажностью воздуха показали, что со временем происходит потускнение и потемнение образца и через 12 ± 1 ч наблюдаются белые продукты коррозии («белая ржавчина»), увеличивающиеся во времени (Табл. 5.5). Предварительная обработка Zn в растворе, содержащем 16 ммоль/л ДОФ, обеспечивает его защиту в условиях влажной атмосферы в течение 48 ч (обработка при $t = 20^{\circ}\text{C}$), повышение $t = 40^{\circ}\text{C}$ снижает защитные свойства пленки до 40 ч. Пассивация в растворе ЛН обеспечивает $\tau_{кор} = 30$ ч.

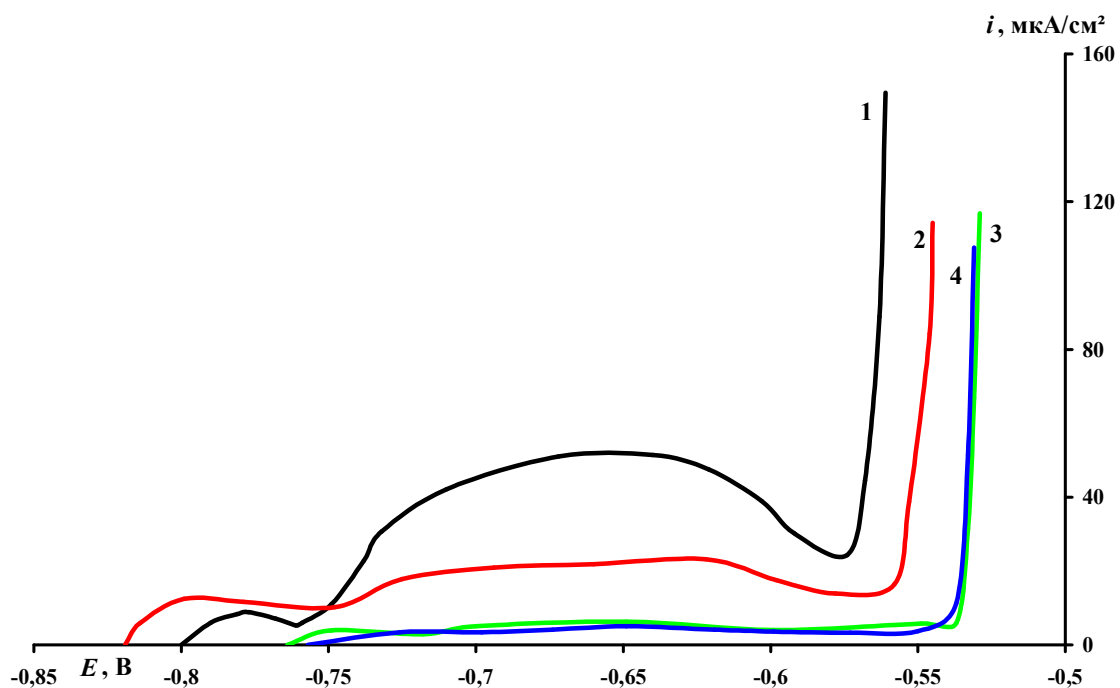


Рис. 47. Анодные поляризационные кривые Zn в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и ВС при концентрации в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 1; **3** – 5; **4** – 10.

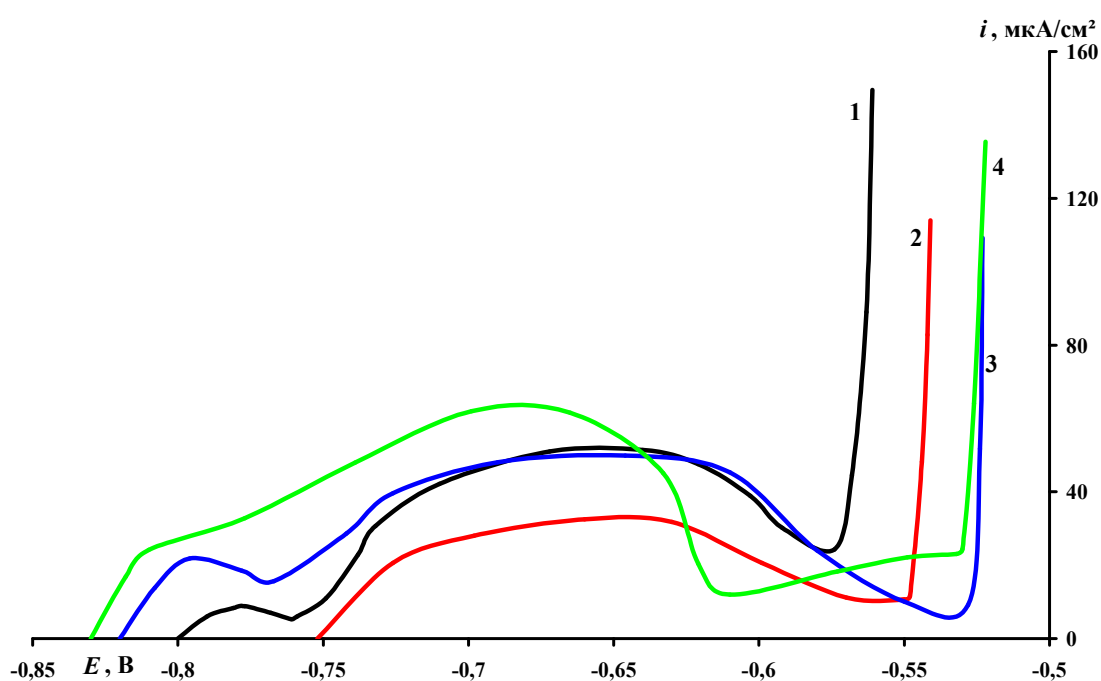


Рис. 48. Анодные поляризационные кривые Zn в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl и АЭАПТС при концентрации в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 1; **3** – 5; **4** – 10.

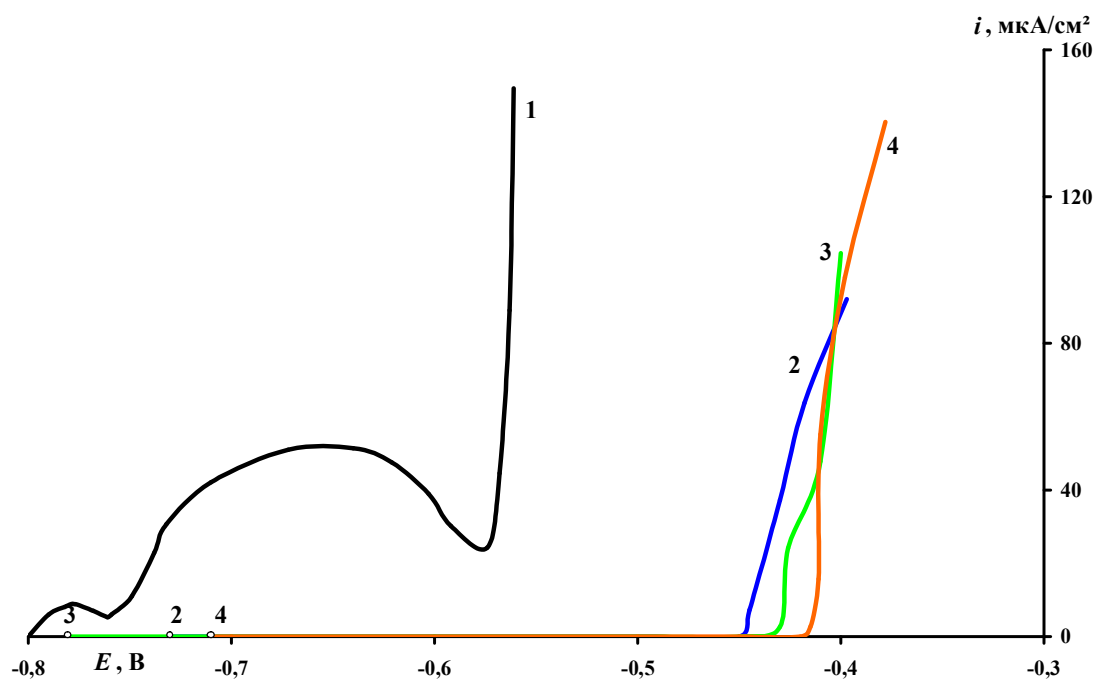


Рис. 49. Анодные поляризационные кривые Zn в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl, и ИК при концентрации в ммоль/л: **1** – 0; **2** – 3,0 ОСН + 1,0 АЭАПТС; **3** – 6,0 ОСН + 2,0 АЭАПТС; **4** – 6,0 ОСН + 2,0 ВС.

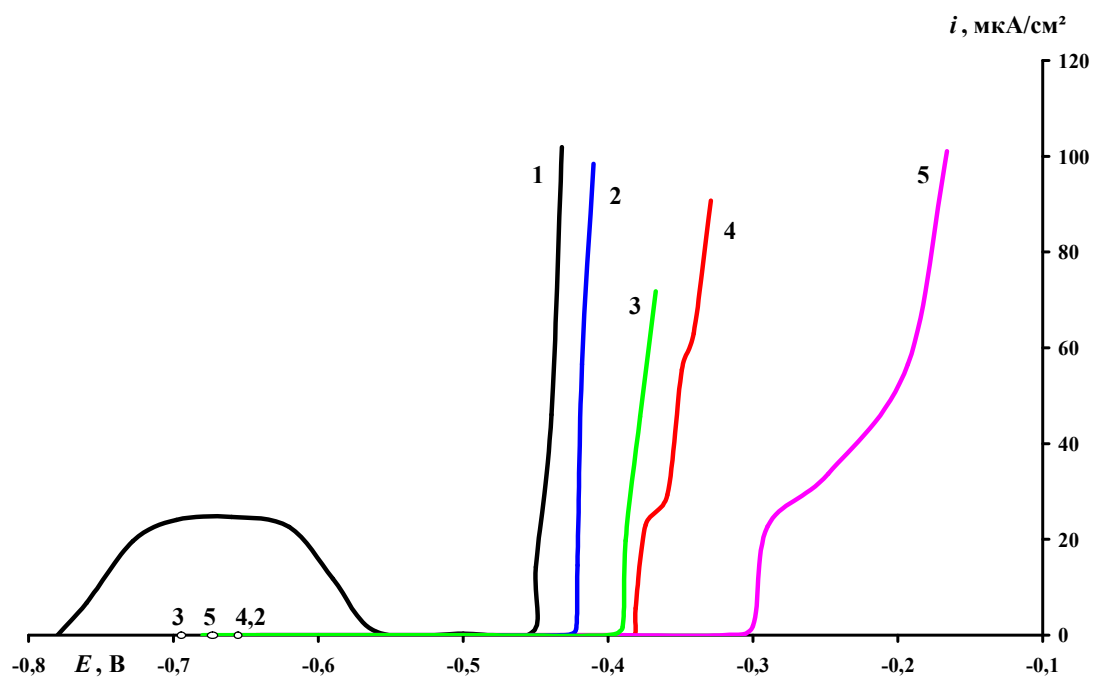


Рис. 50. Анодные поляризационные кривые Zn, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (16 ммоль/л), в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: **1** – без обработки; **2** – ОЛН; **3** – ОЛН + АЭАПТС (3:1); **4** – ОСН; **5** – ОСН + АЭАПТС (3:1).

Обработка в растворе, содержащем 16 ммоль/л ОЛН и ОСН при $t = 20^{\circ}\text{C}$, предохраняла образец от коррозии в течение $\tau_{\text{кор}} = 56$ и 58 ч соответственно. Повышение t несколько повышает защитные свойства получаемых пленок, для ОСН $\tau_{\text{кор}} = 60$ ч при $t = 40^{\circ}\text{C}$.

Обработка в растворе 16 ммоль/л АЭАПТС не позволяет получать пленки, обладающими защитными свойствами $\tau_{\text{кор}} = 6-8$ ч, что подтверждает результаты электрохимических испытаний о слабом ингибировании растворения Zn самим АЭАПТС.

Однако АЭАПТС способен увеличить защитные свойства пленок сформированными карбоксилатными ИК. Для смеси ОЛН+АЭАПТС (3:1) $\tau_{\text{кор}} = 65$ ч при $t = 20^{\circ}\text{C}$, а композиция ОСН+АЭАПТС (3:1) обеспечивает $\tau_{\text{кор}} = 60$ ч при $t = 20^{\circ}\text{C}$ и $\tau_{\text{кор}} = 76$ ч при $t = 40^{\circ}\text{C}$.

Результаты испытаний в климатической камере показывают, что обработка Zn в пассивирующих растворах ИК способна увеличить время до появления коррозионных поражений в 6 раз для смеси ОСН+АЭАПТС (3:1) по сравнению с необработанными образцами Zn.

Табл. 5.5 Результаты коррозионных испытаний образцов Zn в камере тепла и влаги, предварительно запассивированных в водных растворах ИК.

№	Состав пассивирующего раствора, (моль/л)	pH раствора	t, обработки $^{\circ}\text{C}$	Время до первого кор. пораж., $\tau_{\text{кор}}$, ч
1	Без обработки	-	-	12
2	16 ДОФ	7.3	20	48
			40	40
3	16 ЛН	8.0	20	30
4	16 ОЛН	7.9	20	56
			40	55
5	16 ОСН	7.9	20	58
			40	60
6	16 АЭАПТС	9.8	20	8
			40	6
7	12 ОСН + 4 АЭАПТС	9.4	20	60
			40	76
8	12 ОЛН + 4 АЭАПТС	8.9	20	65
			40	68

Таким образом, использование пассивирующих водных растворов на основе смесей ТАС и органических ИК позволяет значительно увеличить эффективность защиты металлов от атмосферной коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Водные растворы аminosиланов относительно стабильны и способны пассивировать сталь в хлоридсодержащем боратном буфере, формируя на её поверхности тончайшие адсорбционные или хемосорбционные слои. Водные растворы АПТЭС и АЭАПТС подвержены старению, но их пассивирующая способность остается высокой в течение длительного времени (не менее месяца).
2. Результаты эллипсометрических измерений позволяют объяснить высокую пассивирующую способность АЭАПТС и ОСН: они прочно адсорбируются в нейтральном боратном буфере как на восстановленной, так и на окисленной поверхности стали.
3. ТА и БТА очень слабо замедляют растворение Mg в нейтральном растворе. Однако их производные (С1-БТА или смесь замещенных триазола – ИФХАН-92) ингибируют коррозию Mg. Небольшие добавки ДОФ к триазолам повышают степень защиты Mg. Согласно результатам исследований РФЭС, защита магния смесевым ингибитором С1-БТА + ДОФ связана с формированием на его поверхности защитной пленки, состоящей из смешанного гидроксо-оксида магния, на котором располагается практически монослой хемосорбированных органических молекул.
4. Среди исследованных натриевых солей карбоновых кислот наиболее эффективным ИК анодного растворения Mg является ОЛН, который обеспечивает подавление растворения Mg в широком интервале E , превосходя по защитным свойствам бихромат калия. Коррозионные испытания Mg в условиях влажной атмосферы, подтвердили высокую эффективность пассивации водным раствором этого ИК. Она эффективнее хроматной обработки в 6 раз, а раствором смеси ОЛН с ТАС – в 8 раз.

5. Небольшие добавки ТАС способны усиливать защитные свойства натриевых солей карбоновых кислот при пассивации СтЗ, Сu, Zn, Mg и сплавов Al. Сформированные ТАС и карбоксилатами пленки не уступают по защитным свойствам хроматным в жестких условиях коррозионных испытаний (капельным методом, камеры тепла и влаги или соляного тумана).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов / под. общ. ред. Кузнецова Ю.И. - Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2016. - 555 с.
2. Koch G.H., Brongers M.P., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. Corrosion cost and preventive strategies in the United States // U.S. Federal Highway Administration: Washington, DC, USA – 2001. Publication No. FHWA_RD_01-156. – P. 2-11.
3. Javaherdashti R. How corrosion affects industry and life // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2000. – V. 47. – № 1. – P. 30-34.
4. Кузнецов Ю.И., Михайлов А.А. Экономический ущерб и средства борьбы с атмосферной коррозией // Коррозия: материалы, защита. – 2003. – № 1. – С. 3-10.
5. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 122-131.
6. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных средах // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 1. – С. 79-93.
7. Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals // – New York and London: Plenum Press. – 1996. 283 p.
8. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 8. – С. 755-767.
9. Гончарова О.А., Лавринова Н.В., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Влияние летучего ингибитора ИФХАН-118 на электрохимическое и

коррозионное поведение металлов // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 4. – С. 23-26.

10. Чиркунов А.А., Горбачев А.С., Кузнецов Ю.И., Шихалиев Х.С. Ингибирование анодного растворения низкоуглеродистой стали в боратном буферном растворе алкилфосфонатами // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 6. – С. 22-26.

11. Kazansky L.P., Pronin Yu.E., Sokolova E.M., Veselyi S.S. Effect of molybdenum and tungsten polyoxometalates on the composition of surface layers and electrochemical behavior of stainless steel in sulfuric acid // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2013. – V. 2. – № 1. – P. 67-81.

12. Kuznetsov Yu.I. New possibilities of metal corrosion inhibition by organic heterocyclic compounds // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2012. – V.1. – № 1. – P. 3-15.

13. Кузнецов Ю.И., Зинченко Г.В., Казанский Л.П., Андреева Н.П., Макарычев Ю.Б. О пассивации железа в водных растворах 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната цинка // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 9. – С. 21-36.

14. Стандарт ISO 8044:2015. Corrosion of metals and alloys. Basic terms and definitions. Коррозия металлов и сплавов. Общие термины и определения. // 25.08.2015 – P. 86.

15. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии металлов // – М.: Химия, 1977. – 352 с.

16. Cotton J.B., Scholes I.R. Benzotriazole and related compounds as corrosion inhibitors for copper // British Corrosion Journal. – 1967. – V. 2. – №1. – P. 1-6.

17. Fiaud C. Theory and Practice of Vapour Inhibitors // In the book: Corrosion Inhibitors. – London: The Institute of Materials. – 1994. – P. 1-11.

18. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 3. – С. 227-241.

19. Manov S., Noli F., Lamazouere A.M., Aries L. Surface treatment for zinc corrosion protection by a new organic chelating reagent // *Journal of Applied Electrochemistry*. – V. 29. – № 8. – 1999. – P. 995-1003.
20. Singh I., Sabita P., Altekar V.A. Silver tarnishing and its prevention: a review // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 1983. – V. 30. – № 7. – P. 4 – 8.
21. Чиркунов А.А., Горбачев А.С., Кузнецов Ю.И. Адсорбция диоктилфосфата и ингибирование им растворения низкоуглеродистой стали в нейтральном растворе // *Коррозия: материалы, защита*. – 2012. – № 8. – С. 18-22.
22. Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I., Gorbachev A.S., Filippov I.A. Passivation of mild steel by phosphonate inhibitors // *Book of abstracts: EUROCORR 2012*. – Istanbul. Turkey. – 2012. – P. 48.
23. Finsgar M., Milosev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review // *Corrosion Science*. – 2010. – V. 52. – № 9. – P. 2737–2749.
24. Кузнецов Ю.И., Агафонкина М.О., Андреева Н.П. Ингибирование растворения меди в водных растворах триазолов // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т. 88. – № 4. – С. 697-703.
25. Kuznetsov Yu.I. Current state of the theory of metal corrosion inhibition by phosphonates // *Book of abstracts: 10th Europ. Simp. on Corrosion Inhibitors*. – Ferrara. Italy – 2005. – V. 1. – P. 233-248.
26. Кузнецов Ю.И. Роль комплексообразования в ингибировании коррозии // *Защита металлов*. – 1990. – Т. 26. – № 6. – С. 954-964.
27. Чиркунов А.А. Пассивация стали некоторыми фосфорсодержащими ингибиторами // *Коррозия: материалы, защита*. – 2011. – № 1. – С. 19-24.
28. Фельхеси И., Кальман Э., Почик П. Защита от коррозии с помощью поверхностных слоев // *Электрохимия*. – 2002. – Т.38. – № 3. – С. 265-273.
29. Зарцын И.Д., Щукин В.Б., Шихалиев Х.С. Формирование ультратонких защитных покрытий на низкоуглеродистой стали в системе боратный буфер

– додецилфосфоновая кислота // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – №1.
– С. 20-27.

30. Кузнецов Ю.И., Трунов Е.А., Исаев В.А. Влияние катиона-комплексообразователя на защиту стали оксиэтилидендифосфонатами // Защита металлов. – 1990. – Т.26. – №5. –С.798-803.

31. Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Филиппов А.А. О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов // Электрохимия. – 2013. – Т.49. – № 12. – С. 1235-1242.

32. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Казанская Г.Ю. Об ингибирующем действии диалкилфосфатов при депассивации металлов // Защита металлов. – 2000. – Т. 36. – №4. – С. 390-394.

33. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Соколова Н.П., Булгакова Р.А. Адсорбция ингибирующих анионов на пассивном железе из водного раствора // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. – № 6. – С. 578-583.

34. Чиркунов А.А., Горбачев А.С., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Адсорбция диоктилфосфата и ингибирование им растворения низкоуглеродистой стали в нейтральном растворе // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 8. – С. 18-22.

35. Hanch C., Leo A. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology // Wiley-Interscience: New York, 1979. – 339 p.

36. Scherrer R.A., Howard S.M. Use of distribution coefficients in quantitative structure-activity relations // Journal of Medicinal Chemistry. – 1977. – V. 20. – № 1. – P. 53-58.

37. Patent U.S. №418702 A. Boffardi B.P., Cook M.M., Ralston P.H. Corrosion inhibitor with amine adducts of maleic anhydride polymers // Calgon Corporation. – 1977.

38. Suzuki T., Kawamura T. Corrosion and scale inhibitors for cooling water systems // In the book: Reviews on Corrosion inhibitor Science and Technology Ed. A.Raman, P. Labine, 1993. – NACE, Houston. – P. II-10-1.

39. Farhat T.R., Schlenoff J.B. Corrosion Control Using Polyelectrolyte Multilayers // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2002. – V. 5. – №4 – P. B13-B15.
40. Mordike B.L., Ebert T. Magnesium: Properties – applications – potential // *Materials Science and Engineering A*. – 2001. – V. 302. – № 1. – P. 37–45.
41. Волкова Е.Ф., Антипов В.В. Магниево деформируемые сплавы // *Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам»*. – 2012. – №5. – С. 20-26.
42. Song G.L., Atrens A., Wu X.L., Zhang B. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride // *Corrosion Science*. – 1998. – V. 40. – P. 1769 – 1791.
43. Тимонова М.А. Защита от коррозии магниевых сплавов // М.: *Металлургия*, 1977. –159 с.
44. Краткий справочник физико-химических величин // Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. - Л.: *Химия*, 1974. - 200с.
45. Коррозия. Справочник. // Под ред. Л.Л. Шрайера. Перевод с англ. под ред. В.С. Синявского. - М.: *Металлургия*, 1981. – С. 124 – 134.
46. Lamaka S.V., Montemor M.F., Galio A.F., Zheludkevich M.L., Trindade C., Dick L.F., Ferreira M.G.S. Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 4773–4783.
47. Zhang J., Wu C. Corrosion and protection of magnesium alloys - a review of the patent literature // *Recent Patents on Corrosion Science*. – 2010. – V. 2. – № 1. – P. 55 - 68.
48. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 336. – № 1–2. – P. 88-113.
49. Шатров А.С. Эффективные системы защиты поверхности деталей из магниевых сплавов. I. Формирование и защитные свойства оксидных покрытий // *Коррозия: материалы, защита*. – 2004. – № 10. – С. 31–40.

- 50.** Гнеденков С.В. Синебрюхов С.Л. Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменных электролитическим оксидированием // – Владивосток: Дальнаука, 2013. – 460 с.
- 51.** Chong K.Z., Shih T.S. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate–phosphate solution // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 80. – № 1. – P. 191-200.
- 52.** Yang K.H., Ger M.D., Hwu W.H., Sung Y., Liu Y.C. Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – V. 101. – № 2–3. – P. 480–485.
- 53.** Zhang H., Yao G.C., Wang S.L., Liu Y.H., Luo H.J. A chrome-free conversion coating for magnesium–lithium alloy by a phosphate–permanganate solution // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – № 9. – P. 1825–1830.
- 54.** Ger M.D., Yang K.H., Sung Y. et al. Method for treating magnesium alloy by chemical conversion // US patent № 6755918 B2. – 2004.
- 55.** Jinglei L., Lingjie L., Fusheng P. In Situ Ellipsometric Study on Corrosion of Magnesium Alloys // In the book: *Magnesium Alloys - Corrosion and Surface Treatments*. Ed. by F. Czerwinski. – 2011. – P. 29-47.
- 56.** Frignani A., Grassi V., Zanotto F., Zucchi F. Inhibition of AZ31 Mg alloy corrosion by anionic surfactants // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 63. – P. 29-39.
- 57.** Gao H., Li Q., Dai Y., Luo F., Zhang H.X. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. – 2010. – V. 52. – № 5. – P. 1603–1609.
- 58.** Стары И. Экстракция хелатов // Пер. с англ. Ю.А. Золотова. –М.: Мир. 1966. - 392 с.
- 59.** Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers // *Chemical Reviews*. – 1996. – V. 96. – № 4. – P. 1533-1534.

- 60.** Rohwerder M., Grundmeier G., Stratmann M Corrosion prevention by adsorbed organic monolayers and ultrathin plasma polymer films // Corrosion Mechanism in Theory and Practice. Second Edition. – BASEL, New York. – 2002. – P. 479-529.
- 61.** Felhosi I., Kalman E., Corrosion protection of iron by α,ω -diphosphonic acid layers // Corrosion Science. – 2005. – V. 47. – № 3. – P. 695-708.
- 62.** Rigo T., Miko A., Telegdi J., Lakatos-Varsanyi M., Shaban A., Kalman E. Inhibition effect of hydroxamic- and phosphonic acids langmuir-blodgett films on iron corrosion in sodium perchlorate solution // Electrochemical and solid-state letters. –2005. – V. 8. – № 10. – B51-B54.
- 63.** Telegdi J., Rigo T., Beczner J., Kalman E. Influence of langmuir-blodgett nanolayers on microbial adhesion // Surface Engineering. – 2005. – V. 21. – P. 107-112.
- 64.** Raman A., Quinones R., Barriger L., Eastman R., Parsi A., Gawalt E. S. Understanding organic film behavior on alloy and metal oxides // Langmuir. – 2010. – V. 26. – № 3. – P.1747-1754.
- 65.** Hoque E., DeRose J. A., Bhushan B., Hipps K. W. Low adhesion, non-wetting phosphonate self-assembled monolayer films formed on copper oxide surfaces // Ultramicroscopy. – 2009. – V. 109. – № 8. – P. 1015-1022.
- 66.** Hoque E., DeRose J. A., Hoffmann P., Mathieu H. J. Robust perfluorosilanized copper surfaces // Surface and Interface Analysis. – 2006. – V. 38. – № 2. – P. 62-68.
- 67.** Jaehne E., Oberoi S., Adler H.-J.P. Ultra thin layers as new concepts for corrosion inhibition and adhesion promotion // Progress in Organic Coatings. – 2008. – V. 61. – № 2-4. – P. 211-223.
- 68.** Alagta A., Felhosi I., Bertoti I., Kalman E. Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel // Corrosion Science. – 2008. – V. 50. – № 6. – P. 1644-1649.

69. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology // *Chemical Reviews*. – 2005. – V. 105. – № 4 – P. 1103–1170.
70. Lam C.N.C., Wu R., Li D., Hair M.L., Neumann A.W. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 96. – № 1-3. – P. 169-191.
71. Chen W., Fadeev A., Hsieh M., Oner D., Youngblood J., McCarthy T.J. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – № 10. – P. 3395-3399.
72. Woodward I., Schofield W.C.E., Roucoules V., Badyal J.P.S. Superhydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – № 8. – P. 3432-3438.
73. Tserepi A., Gogolides E., Tsougeni K., Constantoudis V., Valamontes E. Tailoring the surface topography and wetting properties of oxygen-plasma treated polydimethylsiloxane // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 98. – № 11. – 113502.
74. Nishino T., Meguri M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y. The lowest surface free energy based on $-CF_3$ alignment // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – № 13. – P. 4321-4323.
75. Oner D., McCarthy T.J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – № 20. – P. 7777-7782.
76. Абохалкума Т., Шавиш Ф., Телегди Ю. Использование производных фосфоновых кислот в самоорганизующихся слоях для защиты металлов от коррозии // *Коррозия: материалы, защита*. – 2015. – № 7. – С. 29-34.
77. Агафонкин А.В., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Формирование защитных нанослоев на металлах *n*-бензилбензилиденимином и (3-аминопропил)-триэтоксисиланом из газопаровой фазы // *Коррозия: материалы, защита*. – 2010. – № 8. – С. 24-30.

- 78.** Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Агафонкин А.В. О защите металлов от коррозии при конденсации на них влаги летучими ингибиторами // *Коррозия: материалы, защита.* – 2009. – № 10. – С. 29-33.
- 79.** Sugimura H., Hozumi A., Kameyama T., Takai O. Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapour/solid interface // *Surface and Interface Analysis.* – 2002. – V. 34. – № 1. – P. 550–554.
- 80.** Wang D., Bierwagen G.P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. Review // *Progress in Organic Coatings.* – 2009. – V. 64. – P. 327–338.
- 81.** Меньшиков В.В., Калинин А.А., Мазурова Д.В., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Применение водных растворов силанов для подготовки поверхности металла перед нанесением лакокрасочных покрытий (обзор) // *Коррозия: материалы, защита.* – 2010. – № 4. – С. 30-37.
- 82.** Моцарев Г.В., Соболевский М.В., Розенберг В.Р. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны // – М.: Химия, 1990. – с. 240.
- 83.** Plueddenmann E.P. *Silane Coupling Agents* // 2nd edition, – New York: Plenum Press, 1991. – 181 p.
- 84.** Osterholtz F. D., Pohl E. R. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review // *Journal of Adhesion Science and Technology.* – 1992. – V. 6. – P. 127-149.
- 85.** Pohl E. R., Chaves A., Danehey C. T. et al. Sterically hindered silanes for waterborne systems: a model study of silane hydrolysis // In book: *Silanes and Other Coupling Agents*, ed. by Mittal K.L. – VSP: Utrecht, Netherlands, 2000. – V. 2. – P. 15-25.
- 86.** Stratmann M., Furberh W., Grundmeier G., Losch R., Reinartz C.R. Corrosion inhibition by adsorbed organic monolayers // In the book: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice.* Ed. by P. Marcus, J.Oudar. – New York. Marcel Dekker, Inc., 1995. – P.373-420.

87. Arcles B., Steirmetz J. R., Zazyczny J., Mehta P. Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1992. – V. 6. – № 1. – P. 193-206.
88. Figueira R. B., Silva C. J. R., Pereira E. V. Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2015. – V. 12. – № 1. – P. 1-35.
89. Palanivel V., Zhu D., van Ooij W.J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys // *Progress in Organic Coatings*. – 2003. – V. 47. – № 3-4. – P. 384-392.
90. Dow Corning Corporation. A Guide to Dow Corning Silane Coupling Agents. – 1985. – B1. 26322-1.
91. Назаров А.П., Петрунин М.А., Михайловский Ю.Н. Модифицирование поверхности стали алкокси- и хлорсиланами // *Защита металлов*. – 1987. – Т. 23. – С. 1007-1011.
92. Петрунин М.А., Назаров А.П., Михайловский Ю.Н. Электрохимическое и коррозионное поведение стали, магния и алюминия при модифицировании их поверхности силанами // *Защита металлов*. – 1990. – Т. 26. – С. 970-976.
93. Ishida H., Koenig J. L. Vibrational assignments of organosilanetriols. I. Vinylsilanetriol and Vinylsilanetriol-d₃ in Aqueous Solutions // *Applied Spectroscop.* – 1978. – V. 32. № 5. – P. 462-469.
94. Metwalli E., Haines D., Becker O., Conzone S., Pantanoa C.G. Surface characterizations of mono-, di- and tri-aminosilane treated glass substrates // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 298. – № 2. – P. 825–831.
95. Van Ooij W.J., Child T. F. The advent of functional and nonfunctional silanes for corrosion control of metals is the most significant development in corrosion engineering in recent years // *Chemtech*. – 1998. – V. 28. – P. 26-37.
96. Petrunin M.A., Nazarov A.P., Mikhailovski Yu.N. Formation mechanism and anticorrosive properties of thin siloxane films on metal surfaces // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – № 1. – P. 251-257.

- 97.** Wang X., Li G., Li A., Guang Z. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – V. 186. – № 1-3. – P. 259-264.
- 98.** Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Trabanelli G. Inhibition of copper corrosion by silane coatings // *Corrosion Science*. – 2004. – V. 46. – P. 2835-2865.
- 99.** Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Trabanelli G. Formation of protective silane layers on copper // *Proceedings of 4-th Kurt Schwabe Corrosion Symposium «Mechanism of Corrosion and Corrosion Protection»*. –2004. –Helsinki University of Technology, Espoo, Finland. –P. 281-289.
- 100.** Tremont R., De Jesua S-Cardona H., Garciaa-Orozco J., Castro R.J., Cabrera C.R. 3-mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2000. – V. 30. – P. 737-743.
- 101.** Subramanian V., van Ooij W. J. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes // *Corrosion*. – 1998. – V. 54. – № 3. – P. 204-215.
- 102.** Zhu D., van Ooij W.J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3 // *Corrosion Science*. – 2003. – V. 45. – № 10. – P. 2163-2175.
- 103.** Subramanian V. Silane coupling agents for corrosion protection // Ph. D. Dissertation. –University of Cincinnati. – 1999. – P. 194.
- 104.** Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. Направленное формирование и защитное действие самоорганизующихся винилсилоксановых нанослоев на поверхности меди // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 554–563.
- 105.** Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. Адсорбция алкоксисиланов на поверхности алюминия из

водных растворов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 606–613.

106. Kanoza M., Flis J. Electrochemical and surface analytical study of vinyltriethoxy silane films on iron after exposure to air // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V.51. – № 11. – P. 2338-2345.

107. Beccaria A.M., Chiaruttini L. The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions // *Corrosion Science*. – 1999. – V. 41. – № 5. – P. 885-899.

108. Иванов Е.С., Ларьков А.П., Ключев А.Л. Исследование замещенных триалкоксисиланов в качестве ингибиторов коррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2013. – Т. 69. – № 3. – С. 4-16.

109. Child T.F., van Ooij W.J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 1999. – Vol. 77. – № 2. – P. 64-70.

110. Chico B., de la Fuente D., Perez M. L., Morcillo M. Corrosion resistance of steel treated with different silane/paint systems // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2012. – V. 9. – № 1. – P. 3-13.

111. Aramaki K. The healing effect of polymer films containing a non-chromate inhibitor on iron corrosion at scratched surfaces // *Corrosion Science*. – 2000. – V. 42. – № 11. – P. 1975-1991.

112. Zheludkevich M.L., Serra R., Montemor M.F., Miranda Salvado I.M., Ferreira M.G.S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3 // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – № 9. – P. 3084-3094.

113. Patent № 2005298837 (JP). Morohoshi Koichi et al. Metal surface treatment composition and metal plate using the same // *Kansai Paint Co Ltd*. – 2005.

114. Montemor M.F., Simoes A.M., Ferreira M.G.S., Williams B., Edwards H. The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanized steel // *Progress in Organic Coatings*. – 2000. – V. 38. – P. 17-26.

- 115.** Palomino L.E.M., Suegama P.H., Aokia I.V. et al. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – № 27. – P. 7496-7505.
- 116.** Кузнецов Ю.И. Прогресс в ингибировании коррозии металлов и модификация защитных нанослоев на металлах // *Коррозия: материалы, защита*. – 2011. – №1. – С. 1-10.
- 117.** Агафонкин А.В., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Формирование защитных нанослоев на металлах п-бензилбензилиденимином и (3-аминопропил)-триэтоксисиланом из газопаровой фазы // *Коррозия: материалы, защита*. – 2010. – № 8. – С.24-30.
- 118.** Zhu D., van Ooij W.J. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxy-silylpropyl]amine // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V.49. – № 7. – P.1113-1125.
- 119.** Frignani F., Zucci F., Trabanelli G., Grassi V. Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain // *Corrosion Science*. – 2006. – V. 48. – № 8. – P. 2258-2273.
- 120.** Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Monticelli C., Trabanelli G. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – P. 4136– 4143.
- 121.** Кузнецов Ю.И. Об адсорбционной пассивации железа анионами органических кислот // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40. – № 12. – С. 1503-1507.
- 122.** Boiser G., Portail N., Pebere N. Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – № 21. – P. 6182-6189.
- 123.** Liu Y., Yu Z., Zhou S., Wu L. Self-assembled monolayers on magnesium alloy surfaces from carboxylate ions // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 252. – № 10. – P. 3818–3827.

- 124.** Zucchi F., Grassi V., Zanotto F. Sodium monocarboxylates as inhibitors of AZ31 alloy corrosion in a synthetic cooling water // *Materials and Corrosion*. – 2009. – V.60. – № 3. – P. 199-205.
- 125.** Dinodi N., Nityananda Shetty A. Alkyl carboxylates as efficient and green inhibitors of magnesium alloy ZE41 corrosion in aqueous salt solution // *Corrosion Science*. – 2014. – V. 85. – P. 411–427.
- 126.** Rammelt U., Kohler S., Reinhard G. EIS characterization of the inhibition of mild steel corrosion with carboxylates in neutral aqueous solution // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 6968–6972.
- 127.** Godinez-Alvarez J.M., Mora-Mendoza J.L., Rodriguez-Betancourt E., Zavala-Olivares G., Gonzalez-Nunez M.A. Inhibition of ferrous metal corrosion by carboxylates // *Conference Paper - CORROSION-2004*. – NACE, Houston – 2004. – Paper № 04412.
- 128.** Rammelt U., Koehler S., Reinhard G. Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53. – P. 3515-3520.
- 129.** Rammelt U., Koehler S., Reinhard G. Synergistic effect of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel // *Corrosion Science*. – 2008. – V.50. – P. 1659-1663.
- 130.** Tourir R., El Bakri M., Ebn Touhami M. Sodium gluconate as corrosion and scale inhibitor of ordinary steel in simulated cooling water // *Corrosion Science*. – 2008. – V. 50. – №6. – P. 1530-1537.
- 131.** Schreiber F. Structure and growth self-assembling monolayers // *Progress of surface science*. – 2000. – V. 65. – P. 151-256.
- 132.** Андреева Н.П., Бобер Я.Г. Эллипсометрическое исследование адсорбции олеата натрия на железном электроде // *Коррозия: материалы, защита*. – 2005. – № 2. – С. 13-16.
- 133.** Розенфельд И.Л., Лоскутов А.И., Кузнецов Ю.И., Попова Л.И., Олейник С.В., Алексеев В.Н. Адсорбция олеата натрия и влияние её на

растворение алюминия, железа и их сплавов в нейтральных средах // Защита металлов. – 1981. – Т. 17. – № 6. – С. 699-706.

134. Szaur T., Brandt A. The corrosion inhibition of iron by amines and fatty acid in neutral media // Corrosion Science. – 1983. – V. 23. – №5. – P. 473-480.

135. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Соколова Н.П., Булгакова Р.А. Совместная адсорбция анионов олеиновой и фенилантраниловой кислот на пассивном железе // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 5. – С. 511-516.

136. Бобер Я.Г., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Адсорбция на железе и пассивирующее действие анионов замещенных фенилантраниловых кислот // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 92-98.

137. Бобер Я.Г., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. Адсорбционная пассивация железа композицией солей мефенаминовой и олеиновой кислот // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – №6. – С. 33-38.

138. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. О совместной адсорбции на пассивном железе из водных растворов 1,2,3-бензотриазола и фенилундеканата натрия // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 593-598.

139. Кузнецов Ю.И., Вершок Д.Б., Булгаков Д.С. Адсорбция олеата натрия на стали с магнетитным покрытием // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – №3. – С. 32-35.

140. Wang Q., Zhang B., Qu M., Zhang J., He D. Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254. – № 7. – P. 2009-2012.

141. Ng W.F., Wong M.H., Cheng F.T. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 204. – № 11. – P. 1823–1830.

142. Liu T., Chen S., Cheng S., Tian J., Chang X., Yin Y. Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater // Electrochimica Acta. – 2007. – V. 52. № 28. – P. 8003–8007.

- 143.** Patent U.S. №2931700 A. Oakes B.D. Inhibition of corrosion of metals // – 1960.
- 144.** Андреева Н.П., Бобер Я.Г., Кузнецов Ю.И. Адсорбция олеилсаркозината натрия и пассивация им железа в водных растворах // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 9. – С. 29-35.
- 145.** Salensky G. A., Cobb M. G., Everhart D. S. Corrosion-inhibitor orientation on steel // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1986. – V. 25. – № 2. – P. 133-140.
- 146.** Aramaki K. Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution // Corrosion Science. – 2001. – V. 43. – P. 1985-2000.
- 147.** Wei Z., Dudy P., Somasundaran P. Inhibition of Pitting Corrosion by Surfactants as a function of Temperature // Corrosion. – 2005. – V. 61. – № 4. – P. 341-347.
- 148.** Frignani A., Balbo A., Grassi V., Zucchi F. Protective effects of some anionic surfactants on an Ag-containing aluminium alloy (AA2139). Comparison with the action on a Li-containing aluminium alloy (AA2198). // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2013. – V. 2. – № 2. – P. 138–149.
- 149.** Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Ингибирующие свойства карбоксилатов и их адсорбция на меди из водных растворов // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 6, – С. 1013–1019.
- 150.** Андреева Н.П., Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И. Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на меди из боратного буферного раствора // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 9. – С. 7-11.
- 151.** Aramaki K., Shimura T. Prevention of passive film breakdown on iron in a borate buffer solution containing chloride ion by coverage with self-assembled monolayers of hexadecanoate ion // Corrosion Science. – 2004. – V. 46. – №10. – P. 2563-2581.
- 152.** Aramaki K., Shimura T. Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown // Corrosion Science. – 2004. – V. 46. – № 2. – P. 313-328.

- 153.** Aramaki K., Shimura T. An ultrathin polymer coating of carboxylate self-assembled monolayer adsorbed on passivated iron to prevent iron corrosion in 0.1 M Na₂SO₄ // Corrosion Science. – 2010. – V. 52. – № 1. – P. 1–6.
- 154.** Aramaki K., Shimura T. Corrosion prevention of passivated iron in 0.1 M NaCl by coverage with an ultrathin polymer coating and healing treatment in 0.1 M NaNO₃ // Corrosion Science. – 2010. – V. 52. – № 4. – P. 1464–1471.
- 155.** Aramaki K., Shimura T. Protection of passivated iron against corrosion in a 0.1 M NaNO₃ solution by coverage with an ultrathin polymer coating of carboxylate SAM // Corrosion Science. – 2009. – V. 51. – № 9. – P.1887–1893.
- 156.** Patent U.S. №5507861 A. Caupin H.-J., Seidl H., Steinmetz P. Carboxylic acid-based corrosion-inhibiting composition and application there of in corrosion prevention // – 1993.
- 157.** Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П., Гаврилова С.В. Экологически безопасные водные составы ИФХАН-39 // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – №10. – С. 24-28.
- 158.** Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Горбачев А.С. О модификации пассивирующих составов ИФХАН-39 для защиты стали от атмосферной коррозии // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 5. – С. 30-33.
- 159.** Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. –М.: Гос. научно-техническое изд-во хим. лит-ры, 1955. – 584 с.
- 160.** Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. - М.: Metallurgia, 1966. – С. 98-100.
- 161.** ГОСТ 9.054-75 Единая система защиты от коррозии и старения. Консервационные масла, смазки и ингибированные пленкообразующие нефтяные составы. Методы ускоренных испытаний защитной способности. – М: Изд-во стандартов, 2006. – 11 с.
- 162.** ГОСТ Р 52763-2007 Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана. – М: Стандартиформ, 2007. – 21 с.

- 163.** ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М: Изд-во стандартов, 2001. – 38 с.
- 164.** Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981. - 583 с.
- 165.** Горшков М.М. Эллипсометрия. – М.: Советское радио, 1974. – 200 с.
- 166.** Андреева Н.П. Применение эллипсометрии в коррозионных исследованиях // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 2 . – С. 41-46.
- 167.** Андреева Н.П. Эллипсометрия пассивного электрода из железа и его сплавов в растворах электролита // дис. канд. хим. наук: 05.17.14 – М. ИФХ РАН. – 1990. – 150 с.
- 168.** Худсон Д. Статистика для физиков. – М.: Мир, 1970. – 193 с.
- 169.** Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. - 334 с.
- 170.** Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971. – 321 с.
- 171.** Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983. – 296 с.
- 172.** Shirley D.A., High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // Physical Review B. – 1972. – V. 5. – P. 4709-4713.
- 173.** Scofield J.H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – V. 8. – P. 129-134.
- 174.** M. Mohai XPS MultiQuant: Multimodel XPS Quantification Software // Surface and Interface Analysis. – 2004. – V. 36. – № 8. – P. 828-832.
- 175.** McCrackin F.L. A Fortran Program for Analisis of Ellipsometer Measurements // NBS Technical Note 479. Washington. D.C. – 1969. – P. 90.
- 176.** Vukasovich M.S. Molybdate: A low toxicity corrosion inhibitor // In the book: Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology. Eds. A.Raman, P. Labine. 1993. NACE. Houston. II-12-1.

- 177.** Михайловский Ю.Н., Попова В.М. Ингибирование коррозии алюминия в щелочных растворах кислородсодержащими окислителями // Защита металлов. – 1984. – Т. 20. – №2. – С. 204-212.
- 178.** Подгорнова Л.П., Кузнецов Ю.И., Гаврилова С.В. О растворении меди и цинка в фосфатных растворах // Защита металлов. – 2003. – Т.39. – № 3. – С. 248-252.
- 179.** Karavaia O.V., Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Taryba M.G., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy // Electrochimica Acta. – 2010. – V. 55. – № 19. – P. 5401–5406.
- 180.** Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. Защита цветных металлов в растворах минеральных кислот ингибитором ИФХАН-92 // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – №5. – С. 30-33.
- 181.** Фролова Л.В., Кузнецов Ю.И., Зель О.О. Ингибирование сероводородной коррозии углеродистых сталей триазолами // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 11.– С. 23-26.
- 182.** Фролова Л.В., Кузнецов Ю.И. Жидкофазный ингибитор сероводородной коррозии и наводороживания углеродистых сталей // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 6. – С. 14-18.
- 183.** Авдеев Я.Г., Фролова Л.В., Кузнецов Ю.И., Зель О.О. Влияние производных триазола на коррозию и наводороживание высокопрочной стали в растворах минеральных кислот // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 5. – С. 22-29.
- 184.** Hoogewijs R., Fiermans L., Vennik J. Electronic relaxation processes in the KLL' auger spectra of the free magnesium atom, solid magnesium and MgO // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1977. – V. 11. – № 2. – P. 171-183.
- 185.** Asami K., Ono S. Quantitative X-ray photoelectron spectroscopy characterization of magnesium oxidized in air // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – V. 147. – № 4. – P. 1408–1413.

- 186.** Santamaria M., Di Quarto F., Zanna S., Marcus P. Initial surface film on magnesium metal: a characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS) // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 53. – № 3. – P. 1314–1324.
- 187.** Haycock D.E., Kasrai M., Nicholls C.J., Urch D.S. The electronic structure of magnesium hydroxide (brucite) using X-ray emission, X-ray photoelectron, and auger spectroscopy // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1978. – № 12. – P. 1791-1796.
- 188.** Yao H.B., Li Y., Wee A.T.S. An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg // *Applied Surface Science*. – 2000. – V. 158. – № 1-2. – P. 112-119.
- 189.** Peljhan S., Kokalj A. DFT study of gas-phase adsorption of benzotriazole on Cu(111), Cu(100), Cu(110), and low coordinated defects thereon // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – V. 13. – P. 20408–20417.
- 190.** Рылкина М.В., Кузнецов Ю.И. Влияние природы анионов на начальные стадии депассивации цинка в нейтральных средах // *Коррозия: материалы, защита*. – 2008. – № 2. – С.1-7.

Список сокращений и условных обозначений**1. Аббревиатуры**

АПТЭС – аминопропилтриэтоксисилан
АЭАПТС – аминоэтиламинопропилтриметоксисилан
БН – бензоат натрия
ББР – боратный буферный раствор
БР – боратный раствор
БТА – 1,2,3-бензотриазол
ВС – винилтриметоксисилан
ДОФ – диоктиловый эфир фосфорной кислоты/ диоктилфосфат
ИК – ингибитор коррозии
ИПС – изопропиловый спирт
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
ЛИН – линолеат натрия
ЛН – лаурат натрия
ОЛН – олеат натрия
ОСН – олеилсаркозинат натрия
РФЭС – Рентгенофотоэлектронная спектроскопия
ТА – 1,2,4-триазол
ТАС – триалкоксисилан
С1-БТА – 5-хлор-бензотриазол

2. Обозначения

$C_{ин}$ – концентрация ингибитора
 E – потенциал
 $E_{кор}$ – потенциал свободной коррозии (стационарный потенциал)
 $E_{пт}$ – потенциал питтингообразования
 $E_{св}$ – энергии связи электронов
 $E_{кин}$ – кинетическая энергия

$\Delta G_{\text{ад}}$ – энергия адсорбции

i – плотность тока

$i_{\text{п}}$ – плотность тока пассивации

K – скорость коррозии

$\lg P$ – коэффициента распределения вещества в системе октанол-вода

$\lg D$ – коэффициента распределения вещества в системе октанол-вода для диссоциированной формы молекулы

pK_a – константа кислотности

S – площадь рабочей поверхности образца

t – температура

$\text{tg}\Psi$ – отношение амплитуд компонент электрического вектора световой волны

Δ – разность фаз колебаний параллельной и перпендикулярной плоскости падения компонент электрического вектора световой волны

δ – толщина слоя

τ – продолжительность испытаний

$\tau_{\text{кор}}$ – время до появления первого коррозионного очага