

УДК 620.197.3

О ВЛИЯНИИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ЦИНКОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕЕ ПАССИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ

© 2019 г. А. А. Чиркунов^{а, *}, Д. О. Чугунов^а, Г. В. Редькина^а, Ю. И. Кузнецов^{а, **}

^аИнститут физической химии и электрохимии РАН
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: chirkunov@inbox.ru

**e-mail: yukuzn@gmail.com

Поступила в редакцию 13.12.2017 г.

После доработки 12.04.2018 г.

Принята к публикации 04.06.2018 г.

Электрохимическими и коррозионными методами проведена оценка эффективности пленок, полученных в водных растворах органических ингибиторов на поверхности низкоуглеродистой стали, предварительно модифицированной в растворах цинковых комплексов 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой (ОЭДФЦ) или аминотриметиленфосфоновой (НТФЦ) кислот. Показано, что модифицирующая обработка значительно повышает эффективность пассивации, и НТФЦ в этом отношении превосходит ОЭДФЦ.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы коррозии, пассивация, модификация поверхности

DOI: 10.1134/S042485701901002X

ВВЕДЕНИЕ

Пассивность металлов является одним из ключевых факторов их коррозионной стойкости, особенно, в атмосферных условиях. Стабильное пассивное состояние может быть достигнуто либо за счет формирования на поверхности металлов оксидных, гидроксидных или солевых пленок, либо в результате прочной адсорбции/хемосорбции различных химических соединений – ингибиторов коррозии металла (далее ингибиторов). Обычно они стабилизируют сформированные естественным путем оксидные пленки, но, возможна и пассивация металла за счет лишь адсорбции органических ингибиторов (“безоксидная пассивация”) [1–3].

При борьбе с атмосферной коррозией металлов применение ингибиторов может быть эффективным и надежным методом защиты. К основным ее преимуществам можно отнести малую (фактически, наноразмерную) толщину формируемых защитных слоев, отсутствие существенных изменений в состоянии защищаемой поверхности, возможность применения соединений, безопасных для окружающей среды и здоровья людей.

Современные требования диктуют необходимость повышения экономичности составов, при-

меняемых для противокоррозионной защиты, увеличения срока службы пассивирующих покрытий и снижения экологической нагрузки. В общем случае это сводится к поиску наиболее эффективных ингибиторов и способов пассивации, а также снижению концентрации реагентов.

Можно выделить несколько путей решения этой проблемы [2]. Наиболее очевидный заключается в выборе соединений оптимальной структуры или направленном изменении структуры известных ингибиторов. Важную роль при этом играют как имеющиеся данные по защитной способности различных химических соединений, так и модельные представления, позволяющие прогнозировать их эффективность. Например, использование известного принципа линейного соотношения свободных энергий (ЛСЭ) [4], дает возможность оценить вклад заместителей R в органических соединениях реакционного ряда общей формулы R–X–Y, где X – “остов”, а Y – реакционный центр молекулы (иона) в их ингибирующий эффект [1, 4–6]. За последние годы увеличился интерес и к некоторым методам квантово-химического моделирования для оценки эффективности органических ингибиторов [7–10].

Другим методом усиления пассивирующего действия ингибиторов является использование

смесей органических соединений, в которых их компоненты взаимно усиливают защитное действие — так называемые синергетические композиции. Примером синергизма при защите сталей от коррозии является действие в водных растворах катионов цинка с анионактивными ингибиторами, в частности, фосфонатами [1, 2, 11]. Он проявляется и в защитном действии композиции различных карбоксилатов [1, 3] или их смесей с гетероциклическими ингибиторами [1, 12, 13].

Сущность третьего способа заключается в двухстадийной обработке поверхности защищаемого металла. Сначала ее модифицируют адсорбцией определенных соединений или обработкой металла в растворе ингибиторов, приводящей к более сложным изменениям его поверхности, например поверхностным реакциям и осаждению инородных металлов или их комплексных соединений [3, 14–19]. Это способно усилить последующую адсорбцию другого ингибитора и, таким образом, облегчить пассивацию¹.

Ранее нами уже рассмотрена возможность пассивации и модификации поверхности низкоуглеродистой стали комплексом 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФ) с цинком (ОЭДФЦ) или медью (ОЭДФСм) с последующей пассивацией композицией олеилсаркозината натрия (АКН) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) [14, 19]. Доказано, что модифицирующая обработка может значительно усилить защитное действие ингибирующей смеси.

Особенно эффективна модификация поверхности стали очень разбавленным раствором 20 мкмоль/л ОЭДФСм [19], которая повышает защитный эффект последующей пассивации в растворе смеси 4 ммоль/л АКН с 4 мМ БТА на порядок. Так, при испытаниях стальных образцов в камере тепла и влаги (ГОСТ 9.054-75) время до появления первых очагов коррозии возрастает с 5 (без модификации) до 50 сут. Это объяснено тем, что оба органических пассиватора существенно лучше адсорбируются в нейтральном растворе на окисленной меди (при $E = 0.0$ В свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0$) для БТА и АКН составляет соответственно 51 и 62 кДж/моль [20]), чем на железе (при $E = 0.2$ В соответственно 26.4 [21] и 35.9 кДж/моль [22]). Столь существенное преимущество в прочности адсорбционных связей этих ингибиторов с медью может быть обусловлено образованием ими с ее катионами прочных комплексных соединений. Однако недостатком

этого метода является то, что при столь длительной модификации (20 мин) в горячем (60°C) растворе ОЭДФСм, поверхность стали слегка растравливается и темнеет. В случае же модификации в растворах ОЭДФЦ этого не наблюдалось.

В связи с этим в настоящей работе продолжены исследования двухстадийной пассивации низкоуглеродистой стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот и органическими ингибиторами (АКН или ОлН и БТА). При этом основное внимание уделяется сокращению продолжительности обработки стали и поиску более эффективных комбинаций модификаторов и ингибиторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические и коррозионные исследования проводили на низкоуглеродистой стали марки Ст3 состава: С — 0.14–0.22%, Si — 0.05–0.17%, Mn — 0.4–0.65%, Ni, Cu, Cr — до 0.3%, As — до 0.08%, S — до 0.05%, P — до 0.04%. В качестве фонового раствора для электрохимических исследований использовали боратный буферный раствор с рН 7.4, содержащий 0.001 М NaCl.

Для приготовления цинковых комплексов ОЭДФ и НТФ (ОЭДФЦ и НТФЦ) соотношение [катион-комплексобразователь–лиганд] подбирали исходя из стехиометрии образования мономерных комплексов. Катион Zn^{2+} вводили в виде его оксида. Значение рН концентрированного водного раствора фосфоната поддерживали в интервале 7.5–8.0 раствором NaOH.

Оценку защитных свойств пассивирующих пленок, предварительно образованных в водных растворах на Ст3, проводили в двухкамерной электрохимической ячейке на дисковом электроде с помощью потенциостата IPC PRO. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным — платина. Все величины электродных потенциалов E пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

Цилиндрический электрод предварительно оксидировали в течение 40 мин в кипящем растворе, содержащем, г/л: 25 NH_4NO_3 , 0.4 Na_3PO_4 , 1.2 $NaNO_2$ и 0.4 $(NH_4)_2S_2O_8$, и армировали фторопластовой обоймой. Рабочей поверхностью служил торец образца, $S = 1.1$ см². Перед началом опыта электрод зачищали наждачными бумагами с разной зернистостью до зеркального блеска, обезжиривали ацетоном. Для удаления образванной на воздухе оксидной пленки электрод 15 мин катодно активировали в боратном буфере, ополаскивали дистиллированной водой и помещали в водный раствор ОЭДФЦ или НТФЦ с температурой $t = 60^\circ C$.

¹ Разумеется, что модификацией поверхности может считаться любая обработка, ориентированная на придание ей определенных качеств, в том числе и пассивация. Однако здесь и далее термин “модификация” употребляется по отношению к первичной обработке поверхности, чтобы отличать ее от последующей обработки другими ингибиторами, которая является “пассивирующей”.

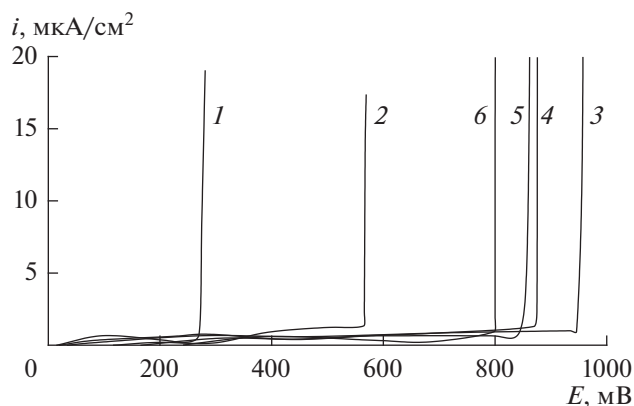


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые Ст3 в боратном буфере pH 7.4, содержащем 1.0 мМ NaCl без (1) и после 10 мин обработки электрода в горячем ($t = 60^\circ\text{C}$) водном растворе ингибиторов коррозии (в мМ): 2 – 8 мМ БТА; 3 – 8 мМ АКН; 4 – 8 мМ ОлН; 5 – 4 мМ АКН + 4 мМ БТА; 6 – 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА.

После модифицирующей обработки электрод сушили на воздухе 15 мин и погружали в раствор пассивирующей композиции АКН или ОлН и БТА. Продолжительность обработки в каждом случае составляла 10 мин.

Запассивированный таким образом электрод навинчивали на держатель и опускали в электрохимическую ячейку так, чтобы расстояние от рабочей поверхности до кончика капилляра Луггина не превышало 1.5 мм. Анодную поляризацию в боратном буферном растворе начинали непосредственно после погружения электрода в ячейку. Скорость потенциодинамической развертки $v = 0.2$ мВ/с. Все испытания проводили при комнатной t и естественной аэрации. Эффективность защиты стали оценивали по величине разности потенциалов локальной депассивации $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$, определяемых из поляризационных кривых в боратном буфере, содержащем NaCl, без ($E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$) и с добавками ингибитора ($E_{\text{пт}}^{\text{ин}}$).

Исследования толщин сформированных пленок проводили на ручном эллипсометре фирмы Гартнер с модуляцией светового пучка и усовершенствованной регистрацией светового излучения. Источником излучения служил твердотельный лазер с диодной накачкой, модель LSM-S-111-10-NNP25 с длиной волны $\lambda = 540$ нм. Угол падения 68.5° . Точность в определении углов поляризатора и анализатора составляла $\pm 0.05^\circ$. Экспериментально определялись углы – сдвиг фаз Δ и угол восстановленной поляризации Ψ . 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). Таким образом, экспериментально определяли изменение углов: $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ и $\delta\Psi = \Psi - \Psi_0$, где Δ_0 и Ψ_0 относятся к исходной поверхности стальной пластины, Δ и Ψ – величины углов после модификации и пассивирующей обработки поверхности металла. Эти углы зависят от показателей преломления стальной пластины ($N_{\text{ст}}$) и пленки ($N_{\text{пл}}$) на ее поверхности, толщины пленки и связаны основным уравнением эллипсометрии. Решая основное уравнения эллипсометрии по стандартной программе Мак Кракина, определяли толщину покрытия d .

Коррозионные испытания образцов стали проводили в условиях периодической конденсации влаги. Образцы, подготовленные описанным выше способом, подвешивали в стеклянные ячейки объемом 0.5 л, на дно которых наливали 50 мл дистиллированной воды с $t = 50^\circ\text{C}$. Ячейки закрывали крышкой, при остывании воды происходила обильная конденсация ее паров на образцах. Воду меняли ежедневно после визуального контроля образцов и фиксировали продолжительность периода до появления первого очага коррозии $\tau_{\text{кор}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования показали, что оптимальное время обработки стали в растворах ОЭДФЦ и пассивирующей композиции – 20 мин. Основными задачами настоящей работы являлось сокращение продолжительности обработки, а также оценка эффективности модификации стали в растворе НТФЦ и последующей пассивации с применением АКН, ОлН и их композиции с БТА.

На первом этапе проводилась ускоренная оценка эффективности обработки стали по анодным поляризационным кривым электродов, предварительно запассивированных за 10 мин выдержки их в горячих ($t = 60^\circ\text{C}$) водных растворах ингибиторов. Типичные анодные поляризационные кривые представлены на рис. 1, а результаты их анализа и коррозионных испытаний в ячейках со 100%-ной относительной влажностью воздуха и при ежесуточной конденсацией влаги на образцах суммированы в табл. 1. Из них следует, что среди индивидуальных ингибиторов наибольшую защиту стали демонстрируют пленки, образованные в растворах известных органических пассиваторов стали – ОлН и АКН. Неорганический ингибитор – нитрит натрия при той же концентрации пассивирующего раствора (8 мМ) формирует защитную пленку существенно слабее предотвращающую появление коррозии во влажной атмосфере и локальную депасси-

Таблица 1. Результаты испытаний ультратонких защитных покрытий на стали электрохимическим методом в боратном буфере pH 7.4, содержащем 1 мМ NaCl (ΔE) и во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на образцах ($\tau_{кор}$). Продолжительность каждой обработки – 10 мин

Состав обрабатывающего водного раствора, мМ	ΔE , В	Время до появления коррозионных поражений, $\tau_{кор}$, сут
8 АКН	0.29	11.5 ± 0.2
8 ОлН	0.59	13.5 ± 0.2
8 NaNO ₂	0.27	7.0 ± 0.2
8 БТА	0.29	2.5 ± 0.2
4 ОлН + 4 БТА	0.52	10.5 ± 0.2
4 АКН + 4 БТА	0.56	9.0 ± 0.2
8 мМ ОЭДФЦ	0.10	3.0 ± 0.1
8 мМ ОЭДФЦ – Первая обработка (4 мМ АКН + 4 мМ БТА) – Пассивация	0.64	33.0 ± 0.3
8 мМ ОЭДФЦ – Первая обработка 8 мМ ОлН – Пассивация	0.27	–
8 мМ ОЭДФЦ – Первая обработка (4 ОлН + 4 БТА) – Пассивация	0.38	18.0 ± 0.2
8 мМ ОЭДФЦ + 8 мМ NaNO ₂	0.19	4.0 ± 0.1
(8 мМ ОЭДФЦ + 8 мМ NaNO ₂) – Первая обработка (4 мМ АКН + 4 мМ БТА) – Пассивация	0.66	39.0 ± 0.3
8 мМ НТФЦ	0.13	6.0 ± 0.1
8 мМ НТФЦ – Первая обработка (4 мМ АКН + 4 мМ БТА) – Пассивация	0.46	36.0 ± 0.3
8 мМ НТФЦ – Первая обработка (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА) – Пассивация	0.58	24 ± 0.3
8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO ₂	0.24	7.0 ± 0.2
8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO ₂ – Первая обработка (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА) – Пассивация	0.54	31.0 ± 0.3

вазию стали хлоридами при электрохимических измерениях. Пленки, сформированные в растворе БТА, согласно оценке их защитного действия с помощью поляризационных кривых, ведут себя не хуже, чем пассивные пленки, полученные в растворе нитрита, но при более длительных коррозионных испытаниях явно уступают им в эффективности. Еще более слабую защиту стали наблюдали после обработки стали в растворах НТФЦ или ОЭДФЦ, что неудивительно, учитывая высокую гидрофильность и неравномерность таких покрытий [1]. Интересно, что при сравнении защитной способности модифицирующих слоев НТФЦ и ОЭДФЦ коррозионные испытания более четко показывают преимущество НТФЦ, хотя согласно эллипсометрическим измерениям d цинкфосфонатных пленок, они слабо различаются (табл. 2). За 10 мин обработки при 60°C на

Таблица 2. Толщины пленок, сформированных на поверхности стали после обработки раствором ингибитора (модификация поверхности), без и с последующей пассивацией

Состав пассивирующего раствора	d , нм
8 мМ ОЭДФЦ	6.0 ± 1.5
4 мМ АКН + 4 мМ БТА	22.0 ± 0.5
8 мМ ОЭДФЦ/ (4 мМ АКН + 4 мМ БТА)	25.7 ± 0.2
8 мМ НТФЦ	5.25 ± 0.75
4 мМ ОлН + 4 мМ БТА	13.7 ± 2.5
8 мМ НТФЦ/ (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА)	33.0 ± 2.5

поверхности стали формируется тонкий фосфонатный слой ($d \leq 7.5$ нм).

Композиции карбоксилатов с БТА, согласно результатам коррозионных испытаний, уступают самим АКН и ОлН при равных суммарных концентрациях (8 мМ). Эти наблюдения вполне ожидаемы, поскольку высшие карбоксилаты, к которым относятся оба рассматриваемых соединения, известны как высокоэффективные органические пассиваторы [1, 3, 5]. Замещение части карбоксилатов на БТА снижает концентрацию наиболее эффективных реагентов, что и приводит к снижению защитного эффекта. Хотя очевидно, что синергизма от таких смесей при защите стали (без предварительной модификации) ожидать трудно, но по сравнению с самим БТА они показывают много лучшие результаты. В то же время, по данным электрохимических измерений, смесь АКН + БТА заметно выигрывает по сравнению с самим АКН, хотя для ОлН + БТА этого не наблюдается. Отчасти это может объясняться различием в толщине формируемых пленок. В процессе пассивации растворами АКН + БТА или ОлН + БТА (без предварительной модификации поверхности) в течение 10 мин образуются слои толщиной 22.0 и 13.7 нм соответственно (табл. 2). Такая, практически двукратная, разница может сказываться при кратковременных электрохимических испытаниях, когда покрытие большей толщины смывается в меньшей степени, особенно в условиях поляризации. При коррозионных испытаниях конденсация влаги и ее присутствие на поверхности образцов в течение длительного времени, напротив, может приводить к тому, что АКН удаляется быстрее, чем более гидрофобный ОлН, вследствие чего снижаются защитные барьерные свойства пленки.

Известно [23], что адсорбция ОлН на поверхности окисленного железа носит полимолекулярный характер, в то время как АКН формирует лишь монослой [24]. Безусловно, такая картина наблюдалась в области весьма низких концентраций, в отличие от примененных в настоящей работе, но она характеризует общую тенденцию формирования защитной пленки в присутствии рассматриваемых карбоксилатов. В этом случае, при рассмотрении свойств смеси АКН + БТА интересен вклад последнего, который, очевидно, способствует увеличению толщины пленки.

Вместе с тем, при продолжительной модификации и пассивации стали (по 20 мин каждая стадия), как показано в [14], в коррозионных испытаниях композиция АКН + БТА обладает большей эффективностью защиты стали, модифицированной в растворе 8 мМ ОЭДФЦ, хотя по результатам электрохимических испытаний этого не отмечалось. Безусловно, различие в условиях испытаний накладывает ограничения на возможность

установления линейной корреляции результатов поляризационных измерений и коррозионных испытаний, более длительных и трудозатратных. Однако электрохимическая оценка свойств пассивирующих пленок на стали вполне оправдана в качестве экспресс-метода, поскольку низкая величина ΔE не позволяет надеяться на высокую эффективность защиты ультратонким покрытием.

Определенное различие демонстрируют пассивирующие слои, полученные на модифицированной цинкфосфонатами поверхности стали (табл. 1). Наиболее высокую защитную способность демонстрируют пленки, сформированные в растворах смеси АКН с БТА на модифицированной фосфонатами поверхности, что согласуется с результатами, полученными ранее при более длительной обработке стали [14], в то время как защитный эффект после пассивации ОлН или ОлН + БТА слабее. НТФЦ в качестве модификатора поверхности в обоих вариантах пассивирующей обработки превосходит ОЭДФЦ. Возможно, это является следствием разной структуры и устойчивости поверхностных комплексов, формируемых в растворах ОЭДФЦ и НТФЦ, что требует дополнительного изучения с привлечением физико-химическими методами исследования поверхности стали.

Результаты исследований, полученных на модифицированной поверхности стали, подтверждают высокую стойкость пассивирующих пленок, но все же они показывают меньшую эффективность защиты, чем двухстадийная пассивация с большей продолжительностью обработки. Так, для обработки в растворе ОЭДФЦ и последующей пассивации композицией АКН + БТА, двукратное уменьшение продолжительности обработки приводит к снижению $\tau_{\text{кор}}$ с 43 [14] до 33 сут.

Поскольку уменьшение продолжительности обработки снижает эффективность всех исследуемых пассивирующих составов, для нивелирования этого негативного фактора предпринята попытка использовать в модифицирующей обработке смесь цинкфосфонатов с окислителями. Выбор окислителя для усиления защитного эффекта ОЭДФЦ основан на механизме его действия, подробно рассмотренном в [1]. Формирование защитной пленки фосфонатами может инициироваться реакцией электрофильного замещения катионов в ингибирующем комплексе ионами Fe^{2+} . Освобождающиеся при этом катионы-комплексобразователи, в рассматриваемом случае Zn^{2+} , взаимодействуя с гидроксид-ионами, генерируемыми в приэлектродном слое в результате восстановления растворенного в воде O_2 , осаждаются на металле в виде труднорастворимого гидроксида, повышая защитные свойства пленки. Подщелачивание приэлектродного слоя может приводить и к дальнейшему депротониро-

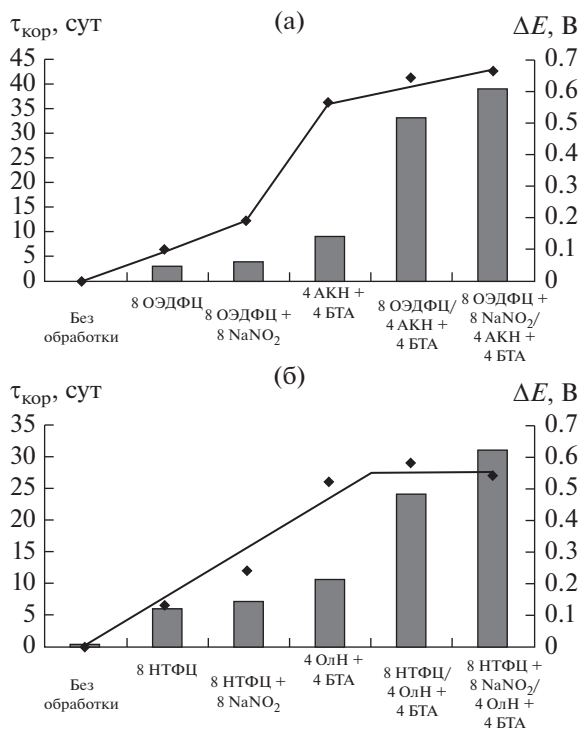
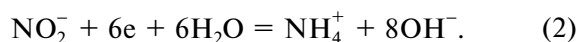
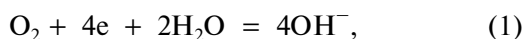


Рис. 2. Величины $\tau_{кор}$ (столбцы) и ΔE (точки) при различных типах обработки (“+” – совместная обработка, “/” – послынная): а – ОЭДФЦ; б – НТФЦ.

ванию комплекса, образованию биядерных и/или полядерных комплексов, обладающих более высокими константами устойчивости. В связи с этим добавки окислителей, которые либо восстанавливаются со скоростями большими, чем кислород, либо генерируют при восстановлении большее количество OH^- на единицу перенесенного заряда, способствуют формированию устойчивых защитных пленок. Здесь удобно воспользоваться предложенной Ю.Н. Михайловским [25] характеристикой окислителей – коэффициентом размножения гидроксид-ионов λ , который представляет собой величину отношения числа OH^- , генерируемых реакцией восстановления окислителя, например O_2 или аниона нитрита, к числу электронов, участвующих в этой реакции:



Для реакций (1) и (2) величина $\lambda = 1.0$ и 1.33 , поэтому, согласно механизму защиты стали ОЭДФЦ и НТФЦ [1], логично ожидать ее усиления при совместном использовании с нитритом натрия, что и доказано ранее в [26].

Действительно, из рассмотрения результатов электрохимических и коррозионных испытаний защитных слоев, сформированных в растворе эк-

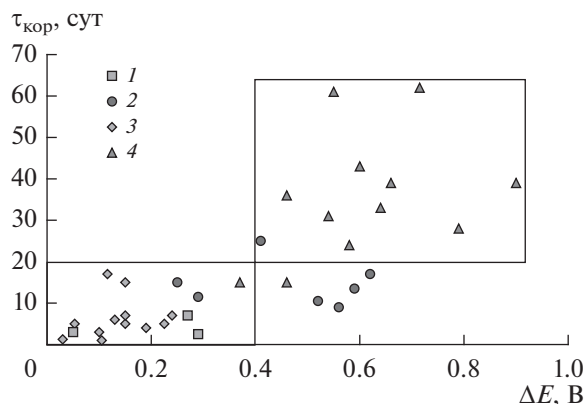


Рис. 3. Связь между $\tau_{кор}$ и ΔE , которые были определены, соответственно, во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на образцах из Ст3 и из анодных поляризационных кривых, снятых на электродах из той же стали в боратном буфере, содержащем 1 мМ NaCl. Предварительная пассивация стальных образцов и электродов проводилась их выдержкой 10 мин в водных растворах следующих ИК: 1 – БТА, NaNO₂; 2 – карбоксилаты (АКН, ОлН), их смеси с БТА; 3 – НТФЦ или ОЭДФЦ, их композиции с АКН или NaNO₂; 4 – НТФЦ, ОЭДФЦ, их композиции с NaNO₂ с последующей пассивацией в растворах карбоксилатов или их смесей с БТА.

вимолярной смеси цинкфосфонатов и нитрита натрия (табл. 1), можно заметить, что композиция цинкфосфоната с NaNO₂ в лучшем случае (для НТФЦ) не превышает в эффективности пассивацию стали раствором нитрита натрия (7 сут). Однако при двухстадийной обработке присутствие нитрита явно улучшает модифицирующее действие ОЭДФЦ и НТФЦ и продолжительность испытаний образцов до появления первых коррозионных поражений увеличивается соответственно на 6 и 7 сут.

При разработке новых методов пассивации металлов важен выбор методов ускоренной оценки защитных свойств ультратонких покрытий. Здесь редко пригодны коррозионные испытания в очень жестких условиях, создаваемые, например, в камере солевого тумана (ГОСТ 52763–2007). Предложенный в [14] критерий оценки защитных свойств таких покрытий, которые формируются на модифицированной фосфонатами поверхности стали, основан на измерении ΔE и предполагает, что покрытия с высокой защитной способностью характеризуются $\Delta E \geq 0.40$ В. Схематическая зависимость между $\tau_{кор}$ и ΔE , изображенная на рис. 2 и 3, подтверждает применимость такого критерия. Все покрытия, обеспечивающие коррозионную стойкость в условиях периодической конденсации влаги более 20 сут показали значения $\Delta E \geq 0.4$ В.

Следует отметить, что обработка стали в растворах карбоксилатов, их композиций с БТА и, в

некоторых случаях, при послойной обработке, хотя и может обеспечивать значения $\Delta E > 0.4$ В, но не всегда позволяет достичь $\tau_{\text{кор}} > 20$ сут. Как и отмечалось ранее, прямой корреляции не наблюдается ввиду различий в условиях испытаний. С одной стороны, это обусловлено наличием анионо-депассиваторов, с другой — промежутком времени, в течение которого сформированные пленки подвергаются воздействию разрушающих факторов и который сравнительно мал при электрохимических измерениях. В то же время, при коррозионных испытаниях в ячейках на поверхности образцов формируется тонкая пленка влаги и ингибитор, даже частично растворяясь в этой пленке, может оказывать защитное действие, но через некоторое время может произойти полное смывание физически адсорбированных слоев и прекращение их защитного действия.

Несмотря на некоторое снижение защитной способности ультратонких покрытий при уменьшении времени обработки, такие сверхтонкие слои все же способны обеспечивать высокий уровень защиты стали в условиях воздействия температуры и влаги, а также повышают ее стойкость в отношении локальной депассивации хлоридами. Кроме того, возможность повышения эффективности модифицирующей и пассивирующей обработки путем подбора усиливающих компонентов открывает перспективы дальнейшего совершенствования такого способа защиты.

ВЫВОДЫ

1. Водные растворы цинковых комплексов ОЭДФ и НТФ могут использоваться для предварительной модификации поверхности низкоуглеродистой стали, повышающей эффективность ее последующей пассивации органическими ингибиторами. В результате такой обработки на поверхности стали формируются слои толщиной менее 40 нм, обладающие высокой коррозионной стойкостью во влажной атмосфере.

2. Защитное действие модифицирующих слоев фосфонатов на поверхности стали выше после обработки в растворе НТФЦ, чем в аналогичном растворе ОЭДФЦ. Обработка поверхности стали НТФЦ также выигрывает в отношении последующей пассивации. Более высокие защитные свойства на модифицированной поверхности показывает композиция АКН и БГА.

3. Совместное применение для модифицирующей обработки фосфонатов с ингибитором окислительного типа — нитритом натрия позволяет существенно повысить защитную способность получаемых покрытий, в результате чего время до появления признаков коррозии увеличивается на 6–7 сут.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01413 “Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих пленок органических соединений при защите от атмосферной коррозии”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov, Yu.I., *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, N.Y., Plenum Press, 1996, 283 p.
2. Кузнецов, Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах, *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 1. С. 79. [Kuznetsov, Yu.I., Physico-chemical aspects of the inhibition of metal corrosion in aqueous solutions, *Uspehi v Khimii*, 2004, vol. 73, no. 1, p. 79.]
3. Михайлов, А.А., Панченко, Ю.М., Кузнецов, Ю.И. *Атмосферная коррозия и защита металлов*. Тамбов: Изд-во Першина, 2016, 555 с. [Mikhailov, A.A., Panchenko, Yu.M., and Kuznetsov, Yu.I., *Atmospheric corrosion and protection of metals*, Tambov: Izd-vo Pershina, 2016, 555 p.]
4. Гамет, Л. *Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций*. М.: Изд. “Мир”, 1972, 534 с. [Hammett, L., *Fundamentals of Physical Organic Chemistry. Rate, equilibrium and reaction mechanisms*, M.: Izd. Mir, 1972, 534 p.]
5. Григорьев, В.П., Экилик, В.В. *Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии*, Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1978, 184 с. [Grigoriev, V.P. and Ekilik, V.V., *Chemical structure and protective action of corrosion inhibitors*, Rostov-on-Don: Izd. RGU, 1978, 184 p.]
6. Kuznetsov, Yu.I., Progress in the science of corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, vol. 4, no. 1, p. 15.
7. Gece Gokhan, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, p. 2981.
8. Nataša Kovačević, Ingrid Milošev, and Anton Kokalj, The roles of mercapto, benzene, and methyl groups in the corrosion inhibition of imidazoles on copper: II. Inhibitor–copper bonding, *Corros. Sci.*, 2015, vol. 98, p. 457.
9. Obot, I.B. and Gasem, Z.M., Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of some pyrazine derivatives, *Corros. Sci.*, 2014, vol. 83, p. 359.
10. Kazansky, L., DFT & PM3 calculated charges on atoms in heterocyclic molecules and XPS, *Corros. Sci.*, 2016, vol. 112, p. 724.
11. Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B., Braisaz, T., and Tounsi, A., Synergistic corrosion inhibition study of Armco iron in sodium chloride by piperidin-1-yl-phosphonic acid–Zn²⁺ system, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, p. 124.
12. Kuznetsov, Yu.I., Andreeva, N.P., and Agafonkina, M.O., On intensification of iron passivation by benzotriazole

- in aqueous solutions, *Prot. of Metals and Phys. Chem. of Surf.*, 2010, vol. 46, no. 5, p. 603.
13. Zaklina Z. Tasic, Milan M. Antonijevic, Marija B. Petrovic Mihajlovic, Milan B. Radovanovic, The influence of synergistic effects of 5-methyl-1H-benzotriazole and potassium sorbate as well as 5-methyl-1H-benzotriazole and gelatin on the copper corrosion in sulphuric acid solution, *J. of Molecular Liquids.*, 2016, vol. 219, p. 463.
 14. Кузнецов, Ю.И., Чиркунов, А.А., Филиппов, И.А. О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 12. с. 1235. [Kuznetsov, Yu.I., Chirkunov, A.A., and Filippov, I.A., The effect of steel modifying with zinc oxyethylidenediphosphonate on its passivation in solutions of certain inhibitors, *Russ. J. Electrochem*, 2013, vol. 49, no. 12, p. 1107.]
 15. Кузнецов, Ю.И., Андреева, Н.П. О совместной адсорбции анионов мекфенаминовой и фенилундекановой кислот на пассивном железе. *Защита металлов*. 2005. Т. 41. № 6. С. 572. [Kuznetsov, Y.I. and Andreeva, N.P., The co-adsorption of anions mекfenamic and phenylundecanic acids on the passive iron, *Zaschita metallov* (in Russian), 2005, vol. 41, no. 6, p. 572.]
 16. Кузнецов, Ю.И., Андреева, Н.П. Эллипсометрические исследования адсорбции органических анионов на железе из водных растворов. *Электрохимия*, 2006. Т. 42. № 10. С. 1224. [Kuznetsov, Yu.I. and Andreeva, N.P., Adsorption of organic anions on iron in aqueous solutions: An ellipsometric study, *Russ. J. Electrochem*, 2006, vol. 42, no. 10, p. 1101.]
 17. 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. [Kuznetsov, Yu.I., Andreeva, N.P., and Agafonkina, M.O., On co-adsorption on passive iron from aqueous 1,2,3-benzotriazole and sodium phenylundecanoate, *Russ. J. Electrochem*, 2010, vol. 46, no. 5, p. 560.]
 18. Кузнецов, Ю.И., Агафонкина, М.О., Андреева, Н.П., Соловьева, А.Б. Модификация димегина поверхности железа и адсорбция на ней 1,2,3-бензотриазола. *Коррозия: материалы, защита*. 2010. № 3. С. 1. [Kuznetsov, Yu.I., Agafonkina, M.O., Andreeva, N.P., and Soloveva, A.B., Dimegin Modification of Iron Surface and Adsorption of 1,2,3-Benzotriazole on It, *Corrosiya: Materialy, Zaschita* (in Russian), 2010, no. 3, p. 1.]
 19. Чиркунов, А.А., Филиппов, И.А., Кузнецов, Ю.И. Влияние оксиэтилидендифосфоната меди на пассивацию низкоуглеродистой стали органическими ингибиторами. *Коррозия: материалы, защита*. 2013. № 7. С. 29. [Chirkunov, A.A., Filippov, I.A., and Kuznetsov, Yu.I., Effect of copper hydroxyethylidene diphosphonate on the passivation of low carbon steel with organic inhibitors, *Corrosiya: Materialy, Zaschita* (in Russian), 2013, no. 7, p. 29.]
 20. Агафонкина, М.О., Кузнецов, Ю.И., Андреева, Н.П. Ингибирующие свойства карбоксилатов и их адсорбция на меди из водных растворов. *Журн. Физ. химии*. 2015. Т. 89. № 6. С. 1013. [Agafonkina, M.O., Kuznetsov, Yu.I., and Andreeva, N.P., Inhibiting properties of carboxylates and their adsorption on copper from aqueous solutions, *J. Phys. Khimii* (in Russian), 2015, vol. 89, no. 6, p. 1013.]
 21. Кузнецов, Ю.И., Агафонкина, М.О., Андреева, Н.П. Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали совместной адсорбцией флюофенамина натрия и 1,2,3-бензотриазола. *Коррозия: материалы, защита*. 2013. № 2. С. 25. [Kuznetsov, Yu.I., Agafonkina, M.O., and Andreeva, N.P., Inhibition of corrosion of low carbon steel by the joint adsorption of sodium flufenamine and 1,2,3-benzotriazole, *Corrosiya: Materialy, Zaschita* (in Russian), 2013, no. 2, p. 25.]
 22. Агафонкина, М.О., Андреева, Н.П., Семилетов, А.М., Кузнецов, Ю.И., Чиркунов, А.А. Адсорбция олеилсаркозината натрия на цинке и ее пассивирующее действие в нейтральном водном растворе. *Коррозия: материалы, защита*. 2016. № 5. С. 25. [Agafonkina, M.O., Semiletov, A.M., Kuznetsov, Yu.I., Andreeva, N.P., and Chirkunov, A.A., Adsorption of sodium oleylsarcosinate on zinc and its passivating effect in neutral aqueous solution, *Corrosiya: Materialy, Zaschita* (in Russian), 2016, no. 5, p. 25.]
 23. Розенфельд, И.Л., Лоскутов, А.И., Кузнецов, Ю.И. Адсорбция олеата натрия и его влияние на растворение алюминия, железа и сплавов в нейтральных средах. *Защита металлов*. 1981. Т. 17. № 6. С. 699. [Rosenfeld, I.L., Loskutov, A.I., and Kuznetsov, Yu.I., Adsorption of sodium oleate and its effect on the dissolution of aluminum, iron and alloys in neutral media, *Zaschita metallov* (in Russian), 1981, vol. 17, no. 6, p. 699.]
 24. 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. [Andreeva, N.P., Bober, Ya.G., and Kuznetsov, Yu.I., Adsorption of sodium oleylsarcosinate and passivation of iron in aqueous solutions, *Corrosiya: Materialy, Zaschita* (in Russian), 2009, no. 9, p. 29.]
 25. Михайловский, Ю.Н. Новые представления об электрохимическом механизме ингибирования коррозии кислородосодержащими неорганическими окислителями. *Защита металлов*. 1984. Т. 20. № 2. С. 179. [Mikhailovskiy, Yu.N., New ideas about the electrochemical mechanism of corrosion inhibition by oxygen-containing inorganic oxidizers, *Zaschita metallov* (in Russian), 1984, vol. 20, no. 2, p. 179.]
 26. Зинченко, Г.В., Кузнецов, Ю.И. Влияние окислителей на эффективность оксиэтилидендифосфоната цинка при защите низкоуглеродистой стали от водной коррозии. *Защита металлов*. 2005. Т. 41. № 2. С. 182. [Zinchenko, G.V., and Kuznetsov, Yu.I., Effect of oxidizing agents on the effectiveness of zinc hydroxyethylidene diphosphonate in protecting low carbon steel from water corrosion, *Zaschita metallov* (in Russian), 2005, vol. 41, no. 2, p. 182.]