

Агафонкина Марина Олеговна

**ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ И
ЕГО КОМПОЗИЦИЯМИ С СОЛЯМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук
Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Кузнецов Юрий Игоревич

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Экилик Владимир Викторович
(Южный Федеральный Университет)

Кандидат химических наук
Гедвилло Игорь Алексеевич
(Учреждение Российской Академии Наук
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)

Ведущая организация: Воронежский Государственный
Университет

Защита состоится «12» мая 2011 г. в 11 часов на заседании
диссертационного совета ВАК Д.002.259.01 в конференц-зале Учреждения
Российской Академии Наук Институте физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина (119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы
РАН (Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ РАН).
Автореферат разослан « » апреля 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д. 002.259.01,
кандидат химических наук

Т. Р. Асламазова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ужесточение экологических и экономических требований при выборе ингибитора коррозии, способного эффективно защищать широкий круг различных металлов и сплавов при низких концентрациях в агрессивных средах и заменить тем самым токсичные хроматы, создает повышенный интерес к некоторым органическим ингибиторам. Среди них заслуживает внимания 1,2,3-бензотриазол, $C_6H_5N_3$ (БТА), известный как один из самых эффективных ингибиторов коррозии меди и медьсодержащих сплавов. Способность его к образованию комплексов с катионами меди и дальнейшая их полимеризация приводит к формированию защитных слоев, устойчивых к действию агрессивных компонентов коррозионной среды. Однако защита БТА черных металлов, его адсорбция на их поверхности и возможность формирования им в нейтральных водных растворах тонких (наноразмерных) слоев, обеспечивающих противокоррозионную защиту сталей, мало изучены. Между тем анализ литературы позволяет предположить возможность повышения эффективности защиты черных и цветных металлов при использовании растворов БТА в смеси с солями карбоновых кислот (карбоксилатами). В связи с этим изучение совместной адсорбции и защитного действия БТА с карбоксилатами с целью развития научных основ создания эффективных ингибирующих композиций представляет научный и практический интерес. Актуальность этой тематики усиливается промышленной доступностью БТА и многих нетоксичных карбоксилатов.

Цель работы.

Установление физико-химических закономерностей защиты от коррозии черных (железа зонной плавки, низкоуглеродистой стали Ст3) и цветных металлов (меди М1, цинка Ц0, алюминиевого сплава Д16) 1,2,3-бензотриазолами (БТА) и их композициями с солями карбоновых кислот в нейтральных водных растворах в зависимости от потенциала поверхности и ее природы. Выявление особенностей формирования и состава защитных слоев на

низкоуглеродистой стали в водных растворах БТА, 5-хлор-1,2,3-бензотриазола (5-хлорБТА), флюфенамината натрия (ФФН) и смеси 5-хлорБТА+ФФН.

Научная новизна.

1. Впервые установлено формирование адсорбционных нанослоев БТА, 5-хлорБТА, динатриевой соли 2,4-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирина-IX (димегина) и композиций БТА с карбоксилатами на железе, низкоуглеродистой стали и меди в водных растворах.
2. Впервые сконструированы наноразмерные пленки БТА и карбоксилатов при постадийной обработке поверхности низкоуглеродистой стали.
3. Методами эллипсометрии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии установлен состав и структура наноразмерных покрытий на низкоуглеродистой стали, образованных адсорбцией ФФН и триазолов из водных растворов.
4. Впервые для нейтральных водных растворов обнаружено увеличение адсорбции БТА на поверхности низкоуглеродистой стали и ее пассивации в присутствии микродобавок катионов меди.

Практическая значимость. Разработаны новые композиционные ингибиторы коррозии низкоуглеродистых сталей для водных сред на основе бензотриазолов и их композиций с солями карбоновых кислот: БТА-фенилундеканат натрия (ФУН) — (ИФХАН-40), ФФН-БТА, ФФН-5-хлорБТА. ИФХАН-40 может быть также использован для защиты меди, цинка и алюминиевого сплава Д16 в нейтральных хлоридных растворах.

Предложен новый эффективный метод постадийной пассивации водными растворами БТА и карбоксилатами поверхности низкоуглеродистой стали, обеспечивающий ее защиту от коррозии во влажной атмосфере.

Результаты работы могут быть использованы в теоретических и прикладных исследованиях защиты черных и цветных металлов от коррозии в водных растворах и влажной атмосфере.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности адсорбции бензотриазолов и их композиций с солями карбоновых кислот на низкоуглеродистой стали и меди и ее вклад в ингибирование коррозии в водном растворе и агрессивной атмосфере;
- повышение адсорбции БТА или 5-хлорБТА на поверхности низкоуглеродистой стали, предварительно модифицированной карбоксилатами;
- выявление различий в ориентации 5-хлорБТА на окисленной стали и стали, предварительно модифицированной карбоксилатом;
- создание высокоэффективной противокоррозионной композиции на основе БТА-ФУН для защиты низкоуглеродистой стали Ст3, меди М1, цинка Ц0, алюминиевого сплава Д16 в нейтральных хлоридных растворах и агрессивной атмосфере.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на: Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-III (Воронеж, 2006), ФАГРАН-IV (Воронеж, 2008), ФАГРАН-V (Воронеж, 2010), «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009) и 9-ом Международном Фрумкинском симпозиуме “Материалы и технологии электрохимии XXI века” (Москва, 2010), коллоквиумах и конкурсах молодых ученых ИФХЭ РАН 2008-2010.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых изданиях и 6 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и оглавления. Объем диссертации составляет 125 страниц, включая 35 рисунков, 8 таблиц, 144 ссылки на литературу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель работы, ее научная новизна и практическая ценность.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрено

электрохимическое и коррозионное поведение цветных и черных металлов в нейтральных средах в присутствии БТА, солей карбоновых кислот и их композиций с БТА. Рассматриваются возможности повышения защитной способности азолов: создание смесевых ингибиторов с карбоксилатами, введение микродобавок катионов меди в коррозивную среду. На основе анализа литературных данных определены и поставлены задачи исследования.

Во второй главе описаны использованные вещества, материалы, оборудование и экспериментальные методики.

Исследования адсорбции ингибиторов и влияние их на коррозионно-электрохимическое поведение металлов проводили на образцах и электродах железа зонной плавки (ГОСТ 3836-73), низкоуглеродистой стали Ст3 (ГОСТ 14637-89), алюминиевого сплава Д16 (ГОСТ 21488-97), меди М1 (ГОСТ 859-2001) и цинка Ц0 (ГОСТ 1180-91).

Фоновыми электролитами служили: боратный буферный раствор pH 7.40 без и с добавкой 0.01 М NaCl; хлоридные растворы на основе дистиллированной воды.

В качестве ингибиторов коррозии исследовались:

1. Бензотриазол (БТА) и его хлор-замещенное соединение — 5-хлорБТА
2. Натриевые соли карбоновых кислот: ФУН, ФФН, димегин.

В работе использованы электрохимические (снятие поляризационных кривых), физико-химические методы (эллипсометрия, РФЭС, профилометрия), проведение коррозионных испытаний в термовлагокамере и в водных растворах хлоридов.

Электродные потенциалы (E) измеряли относительно хлоридсеребряного электрода, которые пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Поляризационные кривые снимали на потенциостате IPC-PRO со скоростью развертки потенциала 0.2 мВ/с. Потенциал питтингообразования ($E_{пт}$) фиксировали на анодных кривых по скачку плотности тока или появлению его осцилляций с последующей визуальной

идентификацией питтинга на электроде.

Эллипсометрические исследования адсорбции ингибиторов проводили «*in situ*» в электрохимической ячейке при разных потенциалах электрода. Источник излучения эллипсометра – гелий-неоновый лазер с $\lambda = 640$ нм.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) - высокочувствительный метод изучения состава тонких поверхностных слоев. Положение и интенсивность пиков РФЭ-спектров, обусловленных выбиваемыми электронами, позволяет проводить качественный и количественный анализ состава слоев на поверхности металла глубиной до 60 Å (Оже – микроскоп, НВ 100 - VG). Кроме того, 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. Толщины адсорбированных слоев рассчитывались с помощью программы MultiQuant с использованием интегральной интенсивности пиков всех элементов, входящих в состав поверхностных слоев. Погрешность измерения толщин ± 0.2 нм.

При профилометрических исследованиях подготовку образцов проводили электрохимическим методом и затем помещали на подставку профилометра для съемки поверхности.

В третьей главе приведены результаты исследований пассивации стали и цветных металлов (меди и цинка) БТА, 5-хлорБТА и солями некоторых карбоновых кислот в нейтральных средах.

Пассивирующее и защитное действие исследуемых ингибиторов изучали в буферном растворе pH 7.40, содержащем 0.01 М NaCl снятием поляризационных кривых на Ст3 и меди. БТА не препятствует локальной депассивации Ст3 хлоридами (Рис. 1 а), при $C_{\text{ин}} = 5.0$ ммоль/л не увеличивает $E_{\text{пт}}$ стали, но эта концентрация полностью подавляет депассивацию меди вплоть до потенциалов выделения кислорода (Рис. 1 б). Введение в молекулу

БТА гидрофобного заместителя ($R = Cl$) улучшает пассивацию им Ст3. Добавка 5-хлорБТА при $C_{ин} = 0.6$ ммоль/л снижает ток пассивации в 3 раза, а самопроизвольная пассивация наступает при $C_{ин} = 2.0$ ммоль/л, что более чем в 2 раза меньше, чем для БТА ($C_{БТА} = 4.5$ ммоль/л).

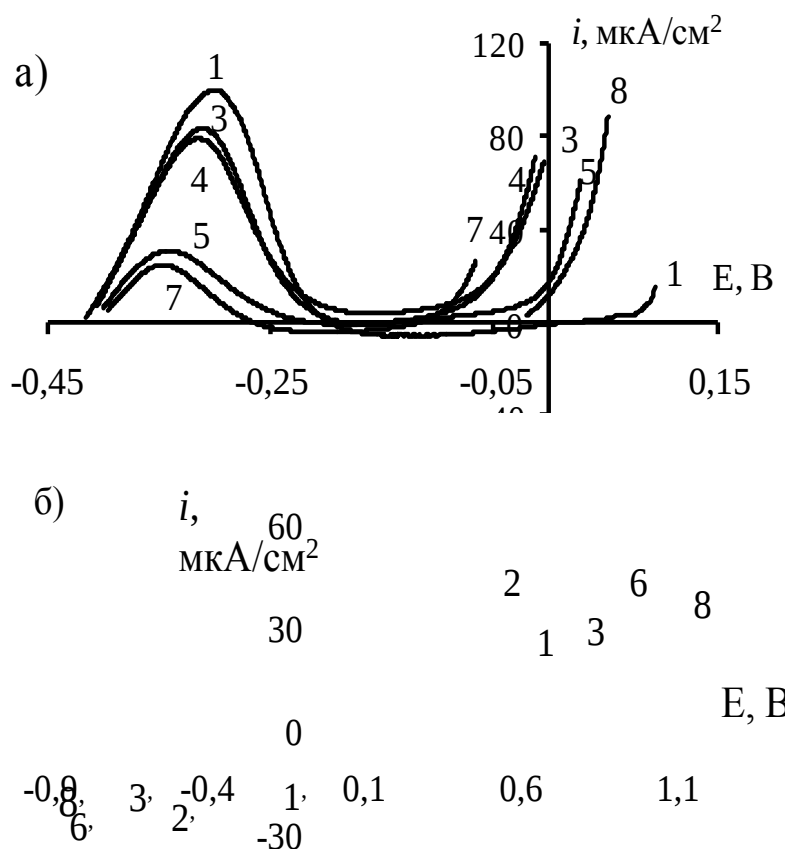


Рис. 1. Поляризационные кривые стали (а) и меди (б) в боратном буфере рН 7.40 содержащем (в ммоль/л) 10.0 NaCl (1) и БТА: 2 - 0.25, 3 - 0.5, 4 - 1.0, 5 – 2.0, 6 - 2.5, 7- 3.0, 8 – 5.0

По пассивирующему действию натриевая соль карбоновой кислоты – ФУН превосходит БТА и ФФН. Возможная причина такого превосходства связана с повышенной гидрофобностью ФУН (Табл. 1), которую можно оценить логарифмом коэффициента распределения D (распределение аниона в системе октанол-вода с учетом pK_a соответствующей кислоты). Минимальная концентрация карбоксилата, необходимая для самопроизвольной пассивации стали, в 2 - 4 раза ниже, чем для БТА и 5- хлорБТА.

Табл. 1. Зависимость минимальной концентрации, способной запассивировать СтЗ от физико-химических характеристик ингибитора.

Ингибитор	$C_{\text{мин}}$ для пассивации, ммоль/л	ΔE , В при $C_{\text{ин}} = 2.0$ ммоль/л	Физико-химические характеристики	
			pK_a	$\lg D$
БТА	4.5	0.02	8.38	1.32
ФФН	3.8	0.12	3.67	2.69
5-хлорБТА	2.0	0.03	7.70	2.96
ФУН	1.0	0.15	4.78	3.68

Логично связать способность карбоксилатов и БТА облегчать пассивацию железа с их адсорбируемостью на поверхности электрода, свободной от оксидных пленок.

Эллипсометрические измерения в боратном растворе показали, что на восстановленной поверхности железа адсорбция карбоксилатов начинается раньше, чем БТА. Адсорбция димегина начинается в области низких концентраций $\lg C = -11.5$, происходит образование, по крайней мере, двух слоев, формирование каждого из которых описывается уравнением Темкина с величиной $(-\Delta G_A^0) = 53.9 \pm 2.7$ кДж/моль. Адсорбция БТА и ФУН протекает в области $\lg C = -(7.00 \div 6.5)$ и описывается уравнением Фрумкина величинами $(-\Delta G_A^0) = 39.4 \pm 2.0$ и 34.2 ± 1.71 кДж/моль, соответственно.

Способность ингибиторами стабилизировать пассивное состояние стали и меди связана с их адсорбцией на ней, которая была изучена эллипсометрическим методом на окисленном стальном электроде при $E = 0.2$ В (Рис. 2). После предварительного окисления в ячейку вводился ингибитор и выдержки снимали анодную кривую. Таким образом, был определен защитный эффект БТА в боратном растворе с последующим добавлением в него хлорида без и с добавкой ингибитора (Табл. 1).

Адсорбция БТА или 5-хлорБТА, как и исследованных ранее в нашей лаборатории, ФУН и ФФН, на окисленной стали ограничивается образованием монослоя. Здесь, как и на поляризационных кривых, наблюдается превосходство 5-хлорБТА в адсорбции над незамещенным азолом. Она начинается при $C_{ин}$ на 2 порядка ниже, чем в случае БТА. Аналогичная закономерность соблюдается при адсорбции триазолов и на окисленной меди. Из Табл. 2 видно, что 5-хлорБТА обладает большей величиной ($-\Delta G_A^0$).

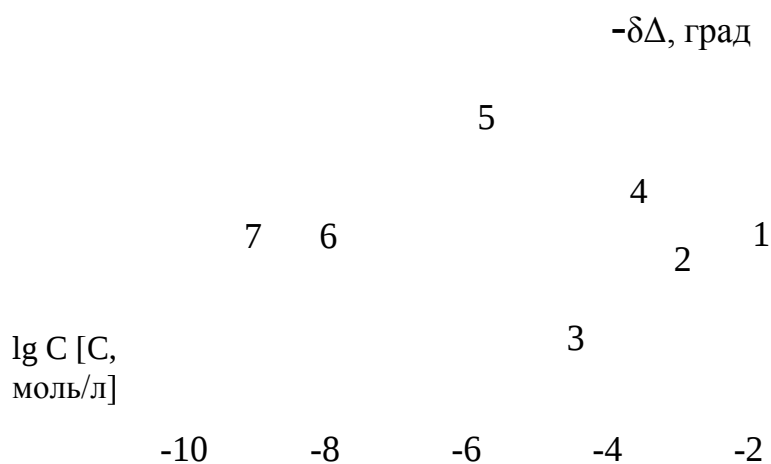


Рис. 2 Изменение эллипсометрического угла Δ от концентрации ФФН (1), БТА (2), ФУН (3), 5-хлорБТА (4), димегина (5) при адсорбции на пассивной поверхности Ст3, БТА (6) и 5-хлорБТА (7) на меди ($E = 0.0$ В) из нейтрального буферного раствора pH 7.40.

Из эллипсометрических измерений рассчитаны толщины адсорбированных слоев ингибиторов (d) с помощью стандартной программы Мак-Кракина. Для окисленной стали Ст3 при $E = 0.2$ В для БТА и 5-хлорБТА они соответственно равны: $d = 0.5$ и 0.85 нм. На меди при $E = 0.0$ В толщины монослоя БТА и 5-хлорБТА $d = 0.7$ и 1.0 нм, соответственно.

В связи с хемосорбционным характером действия БТА на меди, было принято усиление адсорбции БТА на стали модифицированием ее поверхности катионами меди из раствора. Для этого предварительно окисленный стальной электрод выдерживался в разбавленном растворе CuSO_4 (1.5 мкмоль/л). Адсорбировавшиеся из такого раствора Cu^{2+} , восстанавливаясь на стали до Cu^+ , становятся дополнительными центрами адсорбции БТА. По результатам РФЭС

– исследований толщина слоя $\text{Cu}_2\text{O} \sim 0.1$ нм, а монослоя БТА на нем 0.7 нм. В результате изотерма адсорбции БТА сдвигается в область меньших его концентраций относительно окисленной стали, а величина $(-\Delta G_A^0) = 37.93 \pm 1.9$ кДж/моль, намного превосходя $(-\Delta G_A^0)$ для БТА на Ст3 при $E = 0.2$ В.

Табл. 2. Адсорбционные постоянные и свободные энергии адсорбции ингибиторов при их адсорбции на окисленной поверхности ($E = 0.2$ В) низкоуглеродистой стали и меди ($E = 0.0$ В) из боратного буфера (pH 7.40).

Ингибитор	Изотермы адсорбции ингибиторов и их характеристики, $(-\Delta G_A^0)$ в кДж/моль
БТА на Ст3	$BC = [\Theta / (1 - \Theta)] \exp(-2a\Theta)$ $a = 1.84 \pm 0.67; (-\Delta G_A^0) = 26.5 \pm 1.32$
БТА на меди	$a = 1.7 \pm 0.1; (-\Delta G_A^0) = 50.5 \pm 2.5$
БТА на (1.5 мкМоль/л Cu^{2+} - на Ст3)	$a = 2.92 \pm 0.24; (-\Delta G_A^0) = 37.93 \pm 1.9$
5-хлорБТА на Ст3	$a = 1.18 \pm 0.14; (-\Delta G_A^0) = 37.43 \pm$
5-хлорБТА на меди	$a = 2.05 \pm 0.14; (-\Delta G_A^0) = 58.73 \pm 2.94$
ФУН на Ст3	$a = 1.68 \pm 0.12; (-\Delta G_A^0) = 30.25 \pm 1.5$
ФФН на Ст3	$a = 1.05 \pm 0.05; (-\Delta G_A^0) = 21.1 \pm 1.1$
Димегин на Ст3	$\Theta = (1 / f) \ln[B_{\max}C]$ $f = 2.2 \pm 0.31; (-\Delta G_A^0) = 50.81 \pm 2.54$

Подтверждением эффективного совместного действия Cu^{2+} и БТА также являются поляризационные измерения, проведенные на Ст3 в хлоридно-боратном буфере. Показано, что при $C_{\text{БТА}} = 2.0$ ммоль/л происходит самопроизвольная пассивация электрода, а при увеличении $C_{\text{БТА}}$ до 3.0 ммоль/л наблюдается и увеличение $E_{\text{пт}}$.

Из сравнения адсорбционных характеристик карбоксилатов (Табл. 2) видно, что наибольшая $(-\Delta G_A^0)$ приходится на многоцентровую молекулу - димегин. Его адсорбция начинается при самых низких $C_{\text{ин}}$, а после достижения

монослойного заполнения в интервале $\lg C = -(6.93 \div 5.75)$ происходит дальнейшее уменьшение угла Δ (при $C_{\text{ин}} \geq 1.8$ мкмоль/л). Стабилизация Δ не происходит даже через 5.0 ч. (эта часть зависимости $(-\delta\Delta) - \lg C$ обозначена пунктиром на кр. 5 рис. 2). Возможно, что во времени происходит либо агрегация димегина на поверхности, либо он образует в растворе комплексные соединения с Fe^{3+} , которые также способны адсорбироваться на электроде. Факт прочной адсорбции на железе и стали изученных карбоксилатов позволил надеяться на возможность формирования ими в композиции с БТА и/или 5-хлорБТА нанослоев на металлах, обеспечивающих надежную их защиту от коррозии в нейтральных растворах и коррозивной атмосфере.

В четвертой главе приведены результаты исследований адсорбции и ингибирования коррозии стали и цветных металлов в нейтральных средах композициями карбоксилатов (ФУН, ФФН, димегин) и БТА. Рассмотрено стадийное нанесение БТА или 5-хлорБТА на поверхность металла предварительно модифицированную адсорбцией ФУН, ФФН или димегином. Методом РФЭС определен качественный и количественный состав поверхностных слоев, рассчитаны толщины.

На окисленной поверхности железа зонной плавки и низкоуглеродистой стали адсорбция композиций ФУН+БТА, ИФХАН-40 и ФФН+БТА начинается в области более низких концентраций, чем составляющие их компоненты. В Табл. 3 приведены значения адсорбционных параметров условных изотерм композиций на окисленной поверхности железа и Ст3 при $E = 0.2$ В.

Табл. 3. Адсорбционные постоянные и свободные энергии адсорбции (кДж/моль) БТА и его композиций с карбоксилатами при адсорбции на окисленной стали Ст3 и железе при $E = 0.2$ В из нейтрального буфера pH 7.40.

Ингибитор	$E = 0.2$ В
ФУН+БТА (1:1) - железо	$a = 1.3 \pm 0.1; (-\Delta G_A^0) = 37.30 \pm 1.87$
ИФХАН-40 - железо	$a = 2.04 \pm 0.2; (-\Delta G_A^0) = 29.75 \pm 1.48$

ИФХАН-40 - СтЗ	$a = 1.6 \pm 0.4; (-\Delta G_A^0) = 48.7 \pm 2.43$
ФФН+БТА (3:2) – СтЗ	$a = 1.93 \pm 0.14; (-\Delta G_A^0) = 53.5 \pm 2.67$
ФФН+5-хлорБТА (3:2) –	$a = 1.72 \pm 0.23; (-\Delta G_A^0) = 58.5 \pm 2.94$

Из сопоставления величин $(-\Delta G_A^0)$ для БТА, ФУН и их композиций следует, что для ФУН + БТА характерна несколько большая величина $(-\Delta G_A^0)$, чем даже для лучше адсорбирующегося компонента - ФУН. Для смесей триазола с ФФН также наблюдается превосходство $(-\Delta G_A^0)$ в сравнении с этой величиной для ее компонентов (Табл. 2).

Анализ электрохимического поведения композиций БТА с карбоксилатами также показал превосходство их перед отдельными компонентами. При добавке эквимольной смеси ФУН+БТА $C_{ин} = 0.2$ ммоль/л величина $E_{пт}$ увеличивается на 0.1 В, а при $C_{ин} = 2.0$ ммоль/л на 0.28 В (аналогичные добавки ФУН обеспечивают рост $E_{пт}$ на 0.06 и 0.2 В). Композиция ИФХАН-40 (определенные соотношения ФУН и БТА) приводит к самопроизвольному пассивированию СтЗ при $C_{ин} = 0.2$ ммоль/л, что в 5 раз ниже, чем для ФУН. При $C_{ин} = 4.0$ ммоль/л ИФХАН-40 $E_{пт}$ увеличивается до 0.58 В, обеспечивая $\Delta E = 0.50$ В. Композиция 5-хлорБТА+ФФН при той же $C_{ин}$ несколько менее эффективна $\Delta E = 0.44$ В.

Проведенный в работе анализ величин аттракционных постоянных для описания совместной адсорбции органических соединений показал, что на поверхности металла происходит распределение компонентов смеси таким образом, что на карбоксилат («внутренний слой») адсорбируется БТА («наружный слой»). Это предоставило возможность для дальнейшей работы с направленным нанесением слоя карбоксилата (монослойное или частичное заполнение поверхности) и последующей адсорбцией на нем БТА или 5-хлорБТА.

Предварительное нанесение монослоя ФУН при $E = 0.2$ В на поверхность окисленного железа приводит к тому, что БТА начинает адсорбироваться при более низких концентрациях, чем на железе. Полученную

таким образом изотерму можно описать уравнением Фрумкина с величинами $(-\Delta G_A^0) = 36.56 \pm 1.83$ кДж/моль и $a = 1.3 \pm 0.16$. При этом нетрудно заметить, что величины $(-\Delta G_A^0)$, рассчитанные для смеси и БТА на монослое ФУН близки между собой.

Предварительная модификация поверхности окисленного железа другим карбоксилатом — димегином дает похожие результаты. Вычисленные по уравнению Темкина адсорбционные характеристики БТА зависят от степени заполнения поверхности железа димегином. При переходе к модифицированной поверхности фактор ее неоднородности (величина f в изотерме Темкина) сначала возрастает (до $\theta_{\text{димегином}} \approx 0.5$), а затем снижается. Аналогичное влияние оказывает $\theta_{\text{димегином}}$ и на величину $(-\Delta G_A^0)$, которая, однако даже при $\theta_{\text{димегином}} = 1.0$ более, чем в 2 раза превышает аналогичную величину для адсорбции БТА (19.2 кДж/моль) на поверхности пассивного железа.

Подобная зависимость наблюдается для адсорбции БТА и от степени заполнения поверхности предварительно адсорбированным ФФН. Свободные энергии адсорбции полученных изотерм проходят через максимум. Если на поверхность частично адсорбировать ФФН $\Theta = 0.1 \div 0.5$, то соответствующие свободные энергии адсорбции $(-\Delta G_A^0)$ БТА достигают величин $50.8 \div 58.7$ кДж/моль. Однако, если ФФН предварительно образует монослой на поверхности стали, то БТА не адсорбируется на ней вообще. Можно предположить, что притягательное взаимодействие между вертикально ориентированными анионами ФФН и частицами БТА облегчается в случае адсорбции триазола на незанятой поверхности окисленной стали благодаря боковому взаимодействию их ароматических колец.

Результаты проведения жестких ускоренных коррозионных испытаний стальных образцов, запассивированных водным раствором ингибитора, при 100%-ной относительной влажности воздуха и ежесуточной конденсации влаги

показали, что раствор композиции ФУН с БТА превосходит самый эффективный его компонент — ФУН (Табл. 4).

Табл. 4 Время до появления первых коррозионных поражений на Ст3 при различных режимах пассивирующей обработки. Первая цифра в колонке «Время пассивации» показывает продолжительность выдержки пластины в боратном буфере.

Состав пассивирующего раствора и способ пассивации (в скобках указана $C_{ин}$)	Время пассивации, в ч	Время до появления первых коррозионных поражений, в ч
Боратный буфер pH 7.40	24	2 ± 0.1
БТА (1.0)	12+12	3 ± 1
ФУН (1.0)	12+12	120 ± 5
ФУН+БТА (1.0)	12+12	156 ± 18
ФУН (1.0) — БТА (1.0)	8+(8+8)	164 ± 24
БТА (3.0)	9+15	30 ± 2.5
ФФН (3.0)		90 ± 8
ФФН+БТА (3.0)		140 ± 4.5
ФФН ($\Theta = 0.10$, $C_{ин} = 0.4$ ммоль/л), затем БТА (3.0)	9+(15+15)	215 ± 10
ФФН ($\Theta = 0.33$, $C_{ин} = 2.3$ ммоль/л), затем БТА (3.0)		247 ± 8
ФФН ($\Theta = 0.50$, $C_{ин} = 4.0$ ммоль/л), затем БТА (3.0)		120 ± 7
ФФН ($\Theta = 0.83$, $C_{ин} = 5.0$ ммоль/л), затем БТА (3.0)		98 ± 9

Хорошую защиту обеспечивает и послойное нанесение БТА на предварительно модифицированную ФУН поверхность, но превосходство постадийной пассивации стали над смесевым ингибитором эффективней проявляется в паре ФФН с БТА (Табл. 4). При обработке пластины композицией ФФН+БТА (3:2) время защиты пластины до появления первых очагов коррозии составляет 140 ч, что лучше, чем для компонентов её составляющих. При послойной обработке время защиты зависит от степени

заполнения ФФН поверхности. Лучшие результаты получены в интервале $\Theta_{\text{ФФН}} = 0.1 - 0.33$. С повышением $\Theta > 0.33$ уменьшается доля незанятой ФФН поверхности стали, а расположение адсорбированного аниона ФФН (с гидрофобной $-\text{CF}_3$ -группой, обращенной в сторону раствора) препятствует адсорбции БТА.

Эти результаты показывают принципиальную возможность создания многослойных наноразмерных защитных покрытий, используя низкие $C_{\text{ин}}$, что с экологической и экономической точек зрения имеет преимущество перед традиционными технологиями.

Коррозионные испытания в 0.01 М хлоридном растворе подтвердили эффективность защиты черных и цветных металлов (алюминиевого сплава, меди и цинка) ингибитором коррозии ИФХАН-40. При введении 4 ммоль/л ИФХАН-40 коррозия меди и алюминиевого сплава полностью подавляется. Для предотвращения коррозии железа и цинка необходимы такие $C_{\text{ин}}$, которые соизмеримы с концентрацией активатора. Наибольшие $C_{\text{ин}}$ требуются для подавления коррозии цинка, что согласуется с результатами электрохимических исследований.

Дополнительную информацию о структуре адсорбционных слоев на Ст3 получали, исследуя ее поверхность методом РФЭС после выдержки электрода в растворе ингибиторов: ФФН, БТА и 5-хлорБТА, смеси ФФН+5-хлорБТА при $C_{\text{ин}}$, соответствующих монослойному заполнению поверхности. ФФН и 5-хлорБТА оказались удобными для РФЭС - исследований, поскольку в своем составе содержат гетероатомы фтора и хлора, которые играют роль маркеров адсорбирующихся анионов, а также углерод CF_3 -группы, энергия связи которого значительно сдвинута относительно основного $\text{C}1s$ пика.

Спектры $\text{Fe}2p$, $\text{Fe}3p$, $\text{O}1s$ электронов пассивной Ст3 при $E = 0.2$ В указывают на то, что поверхность полностью окислена. Положения пиков $\text{Fe}2p_{3/2}$ ($E_{\text{св}} = 711.5 \pm 0.2$ эВ) и $\text{Fe}3p$ ($E_{\text{св}} = 55.6 \pm 0.3$ эВ) не соответствуют ни FeOOH ($E_{\text{св}} = 712.0 \pm 0.2$ эВ), ни Fe_2O_3 ($E_{\text{св}} = 711.0 \pm 0.2$ эВ). Кроме того,

относительная интенсивность пика компоненты спектра O1s электронов при 530.5 эВ, обусловленная решеточным кислородом (O^{2-}), входящим в состав оксида, меньше, чем это требуется по стехиометрии для Fe_2O_3 . Два других пика в спектре O1s обусловлены OH^- -группами и молекулами воды, адсорбированными на поверхности стали.

При формировании монослоя флюфенаминат-анионов (ФФА) были учтены результаты эллипсометрического исследования адсорбции ФФА на поверхности окисленной Ст3. Для исследования были измерены спектры C1s, O1s, Fe2p, Fe3p, F1s, N1s, Cl2p и B1s электронов. В случае небольшого загрязнения, обусловленного адсорбированными углеродными соединениями (атмосфера, пары диффузионного масла РФЭ спектрометра), в спектре C1s электронов можно выделить характерные пики, обусловленные углеродом, связанным с кислородом (288.9 эВ), азотом (265.5 эВ) и фтором (292.7 эВ). (Рис. 3) Положение пиков Fe2p_{3/2} и Fe3p при 711.5 эВ и 55.6 эВ свидетельствуют о наличии Fe_2O_3 и FeOOH. Положение пика F1s при 688.7 эВ характерно для CF_3 групп, а энергия связи N1s (400.3 эВ) соответствует найденной для порошка флюфенаминовой кислоты. Наличие пика B1s при 192.3 эВ указывает на то, что борат входит в состав поверхностной пленки, причем в ее оксидную часть. Используя программу MultiQuant, были рассчитаны толщины слоев в предположении, что формируются следующие слои: $Fe|Fe_2O_3|FeOOH|ФФА|H_2O, OH^-(CH_2)_x$.

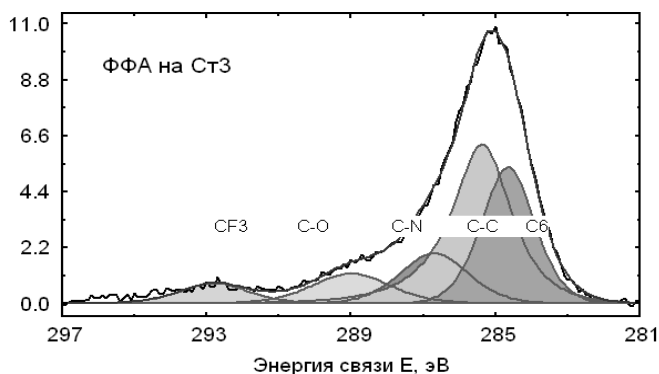


Рис. 3 РФЭ спектр C1s электронов поверхности образца Ст3, покрытой монослоем ФФА в боратном буфере pH 7.40.

Согласно расчетам на поверхности СтЗ формируется мономолекулярный слой ФФА толщиной 1.1 ± 0.3 нм. Отметим, что отношение интенсивностей пиков F1s и N1s электронов несколько превышает стехиометрическое отношение 3:1, наблюдаемое для кристаллической кислоты. Это указывает на то, что молекулы ФФА располагаются вертикально к поверхности и виртуальный слой, составленный из CF_3 - групп, располагается ближе к границе воздух - раствор, что приводит к кажущемуся увеличению содержания CF_3 групп.

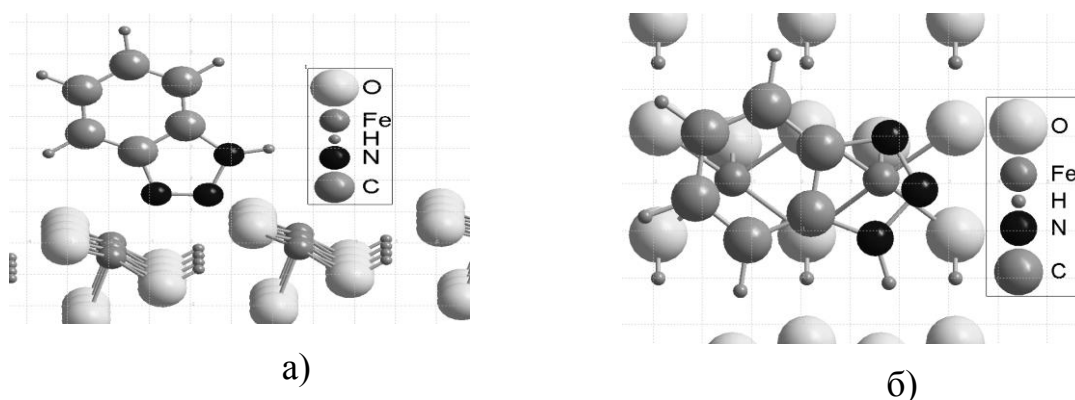


Рис. 4. Предполагаемая ориентация молекулы БТА на поверхности СтЗ ($E = 0.2$ В) а) вертикальное и б) горизонтальное расположение.

Адсорбция БТА на поверхности СтЗ при формировании мономолекулярного слоя приводит к толщинам 0.5 ± 0.2 нм (Рис. 4). Эта величина близка размеру молекулы (0.6 нм). Близкие толщины получаются при использовании 5-хлорБТА, который использован в качестве модельной системы для выявления ориентации БТА на поверхности СтЗ. Анализ изменений интенсивности пиков Cl2p, Fe3p, N1s электронов при изменении угла вылета электронов показал, что молекулы 5-хлорБТА, а вполне вероятно и БТА ориентированы вертикально (или под небольшим углом к вертикали) к поверхности. При этом атомы азота координируются ионами железа, а атомы хлора образуют внешний слой.

Анализ РФЭ - спектров образцов СтЗ, выдержанных в растворе смеси 5-хлорБТА+ФФА (1:1) указывает на формирование слоя, толщина которого

составляет 0.7 ± 0.2 нм. Исходя из расчетов толщин слоев при различном теоретическом соотношении элементов, наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными относительными концентрациями наблюдается при соотношении 5-хлорБТА : ФФА в среднем 1.25:1. Использование угловой зависимости РФЭ - спектров позволяет прийти к выводу о том, что при разделении поверхностного адсорбированного слоя на несколько виртуальных слоев, самым верхним слоем оказывается CF_3 , затем Cl, азот образует слой, прилегающий к поверхности СтЗ. Таким образом, можно говорить о формировании мономолекулярного слоя вертикально стоящих молекул 5-хлорБТА и ФФА, причем на пять молекул 5-хлорБТА приходится четыре ФФА.

При послойном нанесении 5-хлорБТА на монослой ФФА получаем двухслойную наноразмерную пленку. При ее анализе заметны явные изменения в РФЭ - спектрах, угловая зависимость которых указывает на то, что атомы хлора и азота располагаются выше атомов фтора, т.е. молекулы 5-хлорБТА располагаются выше слоя ФФА. Расчет толщин по программе MultiQuant приводит к следующим величинам – ФФА 0.8 - 1.0 нм, а 5-хлорБТА не более 0.1 - 0.2 нм (т.е. на пределе возможностей метода). Если предположить, что молекулы 5-хлорБТА располагаются на поверхности, образованной CF_3 – группами, то, используя данные РФЭС и эллипсометрии, можно определить угол наклона молекулы (α) к этой виртуальной поверхности по формуле:

$$\sin(\alpha) = \text{толщина слоя} / \text{длина молекулы}$$

Следовательно, угол наклона плоскости молекул 5-хлорБТА на монослой ФФА, молекулы которого находятся практически в вертикальном положении, составляет $\approx 30^\circ$. В то же время частицы ФФА и 5-хлорБТА, адсорбированные из раствора смеси ингибиторов, расположены почти вертикально к поверхности оксида. Таким образом, проявляется прямая зависимость между углом наклона молекулы к поверхности и природой

последней, которая может существенно сказываться на эффективность защитного нанопокрытия.

ВЫВОДЫ

1. Пассивирующие и защитные свойства 1,2,3-бензотриазола (БТА) и его композиции с карбоксилатами в нейтральных средах зависят от их адсорбции на поверхности черных и цветных металлов. Наиболее эффективной для их пассивации и защиты от локального растворения является композиция ИФХАН-40 на основе БТА и фенилундеканоата натрия (ФУН), свободная энергия адсорбции которой выше, чем у отдельных компонентов. Аналогичный эффект обнаружен для композиции хлорзамещенного БТА с флюфенамином натрия (ФФН).

2. Модификация поверхности низкоуглеродистой стали адсорбцией катионов меди, добавленных в нейтральный водный раствор в микроколичестве (меньше монослоя), увеличивают свободную энергию адсорбции БТА и способствуют пассивации стали при его более низких концентрациях.

3. Адсорбционная способность БТА на окисленной поверхности низкоуглеродистой стали выше, чем на железе зонной плавки. Для карбоксилатов аналогичный эффект обнаружен только в случае адсорбции - димегина.

4. Эффективность защиты от коррозии неокисленной поверхности стали выше при ее постадийной обработке водными растворами БТА и ФУН, чем при обработке в эквимольном растворе смеси ингибиторов.

Эффективность защиты окисленной поверхности стали при ее постадийной или совместной обработке БТА и ФУН практически сопоставима.

5. Методом эллипсометрии показано наличие максимума свободной энергии адсорбции БТА на низкоуглеродистой стали, предварительно обработанной димегином или флюфенамином натрия, при степени заполнения поверхности карбоксилатами 0.1-0.5. При более высоких степенях заполнения или совместной обработке поверхности времена защиты стали от коррозии во

влажной атмосфере снижаются. Этот эффект связывается с трудностью встраивания молекул ингибитора БТА в монослой карбоксилата.

6. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии для предельной степени заполнения поверхности низкоуглеродистой стали молекулами БТА, 5-хлорБТА, ФФН или смеси 5-хлорБТА+ФФН показано, что их ориентация близка к вертикальной. В случае постадийной обработки поверхности 5-хлорБТА на монослое ФФН ориентация молекул 5-хлорБТА становится близкой к горизонтальной.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Диянова М.О. Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на железе из водного раствора // Коррозия: материалы, защита. - 2008. - № 3. - С. 21-25
2. Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Новый эффективный ингибитор коррозии металлов в нейтральных средах // Коррозия: материалы, защита. - 2009. - № 3. - С. 1-5
3. 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
4. Андреева Н.П., Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И. Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на меди из боратного буфера. // Коррозия: материалы, защита.- 2010. -№ 9.- С. 7-11
5. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. Об усилении пассивации железа 1,2,3-бензотриазолом в водных растворах // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2010. - Т. 46. - № 5. - С. 531-536
6. Кузнецов Ю.И., Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Соловьева А.Б. Модификация димегином поверхности железа и адсорбция на ней 1,2,3-бензотриазола // Коррозия: материалы и защита. - 2009. - № 9. - С.17-22
7. Андреева Н.П., Диянова М.О. Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на железе // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных

- границах: Тез. докл. IV Всероссийской конференции. – Воронеж - 2006. – Т. 1 - С. 46-47
8. Диянова М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. Совместная пассивация стали 1,2,3-бензотриазолом и фенилундеканоатом натрия // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах: Тез. докл. IV Всероссийской конференции. – Воронеж - 2008. – Т. 1 .- С. 112-114
9. Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Защита железа от коррозии в водном растворе нанослоями 1,2,3-бензотриазола и фенилундеканоата натрия // Тезисы Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» - Сборник тезисов докладов. – Москва - октябрь-ноябрь 2009. - С. 126-127
10. Агафонкина М.О., Андреева Н.П. Самоорганизующиеся пассивирующие слои, формируемые органическими ингибиторами на поверхности железа // Тезисы 7-ой Всероссийской конференции – школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». - Воронеж. - 2009.
11. Agafonkina M.O., Andreeva N. P., Kuznetsov Yu. I., Solov`eva A. B “The influence of dimegin preadsorption at benzotriazole adsorption on the surface of a passive iron electrode” - 9-ый Международный Фрумкинский симпозиум “Материалы и технологии электрохимии XXI века”. Тезисы докладов. С. 148.
12. Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Соловьева А.Б. «Усиление димегином адсорбции 1,2,3-бензотриазола на пассивной поверхности железа из водных растворов // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах: Тезисы докладов IV Всероссийской конференции. – Воронеж. - 2010. – Т. 1. - С. 3-5