

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ, ПОКРЫТОЙ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ САМООРГАНИЗУЮЩИМИСЯ СЛОЯМИ

© 2023 г. М. А. Петрунин<sup>а</sup>\*, Л. Б. Максаева<sup>а</sup>, Т. А. Юрасова<sup>а</sup>, А. А. Рыбкина<sup>а</sup>,  
В. А. Котенев<sup>а</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31/4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: mmyr@bk.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

Разработаны способы предварительного модифицирования поверхности конструкционных металлов составами на основе органосиланов, включающими как растворы индивидуальных органосиланов, так и двухкомпонентные смеси, состоящие из двух органосиланов или органосилана с органическим ингибитором коррозии. В результате такой модификации на поверхности металла формируются самоорганизованные силоксановые полимерно/олигомерные наноразмерные слои. Такие слои способны менять физико-химические свойства поверхности металла, в частности ее электрохимическое поведение. В настоящей работе подробно изучено влияние кремнийорганических поверхностных слоев на электрохимическое поведение углеродистой стали, особенно на анодное локальное растворение металла. Показано ингибирование растворения металла поверхностными слоями. Установлено, что наибольший ингибирующий эффект проявляют двухкомпонентные модифицирующие составы, а именно смеси винилсилана с аминсиланом и винилсилана с бензотриазолом. Рассмотрен механизм ингибирования коррозии поверхностными нанослоями, образующимися при модификации поверхности двухкомпонентными смесями.

*Ключевые слова:* органосиланы, модификация поверхности, самоорганизующийся силоксановый слой, локальное анодное растворение, питтингообразование, электрохимическая импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044185623700833, EDN: GHJRMV

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительный прогресс в области разработки новых материалов, в настоящее время металлы, используемые человечеством в течение столетий, остаются основным конструкционным материалом, применяемым в различных областях промышленности. Однако, при всех их достоинствах, металлы имеют существенный недостаток — они разрушаются под действием окружающей среды, т.е. подвержены коррозии. Поэтому, человечество на всех этапах своего развития, параллельно с разработкой новых методов изготовления широкого спектра изделий из конструкционных металлов, направляло значительные усилия на развитие способов снижения коррозионных потерь. Борьба с коррозией является старейшей научно-технической проблемой. Коррозии металлов и способам борьбы с ней посвящено большое количество учебников, научных сборников и научных журналов, издаваемых в разных странах. Однако, несмотря на многолетний интерес исследователей и проводимые интенсивные исследова-

ния, к настоящему времени не было предложено эффективных способов, позволяющих предотвратить или значительно снизить коррозионные потери металлов, и коррозия является одной из серьезнейших проблем современной индустрии. В настоящее время в промышленно развитых странах все более острой становится задача сокращения потерь в результате коррозии металлических сооружений, поскольку в этих странах ежегодные затраты на борьбу с коррозией составляют огромные суммы, исчисляющиеся миллиардами долларов [1–4]. Коррозия может вызывать прямые и косвенные затраты, которые могут достигать до 6% валового внутреннего продукта страны [5], и даже превышать его [6]. Помимо прямых и косвенных расходов, в результате коррозии невосполнимо теряется огромное количество металла. По оценкам Национального бюро стандартов США, в 80-е годы 20-го столетия в Соединенных Штатах на восполнение коррозионных потерь расходовалось около 40% ежегодно производимого металла, В Советском Союзе в

конце 80-х гг. безвозвратные потери металла из-за коррозии составляли более 25 млн т. в год [7]. Такие огромные потери могут быть сокращены, поскольку считается [2], что использование передовых антикоррозионных технологий и подходов (например, применение современных изоляционных покрытий) способно снизить затраты на коррозию и потери металла примерно на 20–25%. Кроме того, в последние десятилетия вопросы экологической безопасности различных отраслей промышленности приобрели первостепенное значение [7]. Очевидна взаимосвязь проблем коррозионной и экологической безопасности, поскольку выход из строя металлических сооружений часто сопровождается тяжелыми последствиями для экологии, например, попадание нефтепродуктов или продуктов химической продукции в окружающую среду при нарушении целостности продуктопроводов или взрывы при авариях на нефте- и газопроводах. Одним из направлений повышения экологической безопасности является снижение выноса токсичных металлов в окружающую среду, поскольку в последние годы коррозия металлов рассматривается, как один из путей диспергирования металлов в окружающей среде, где они могут отрицательно влиять на экологические системы. Наряду с токсичными для живых организмов ртутью, кадмием и свинцом, повысился экологический интерес и к таким металлам, как медь, цинк и алюминий [8, 9]. В связи с этим, несмотря на многолетний интерес исследователей, разработка способов борьбы с коррозией является очень актуальной научно-технической проблемой, как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Полимерные и лакокрасочные покрытия в течение многих лет успешно применяются как один из наиболее эффективных способов снижения коррозионной опасности при эксплуатации металлических конструкций и сооружений в различных условиях [10, 11]. Обычно при их использовании поверхность металла подвергают предварительной химической обработке для повышения коррозионной устойчивости и улучшения адгезии покрытия к металлу. В качестве обрабатывающих составов используют растворы соединений шестивалентного хрома, образующих на поверхности металла конверсионные покрытия, состоящие из хроматсодержащих покровных слоев. Хроматные слои эффективно защищают металл от коррозии и обеспечивают высокую адгезию покрытия, но соединения шестивалентного хрома токсичны, и в частности, обладают канцерогенным действием. Применение хроматных покрытий запрещено в ЕС, но во многих странах до сих пор применяются технологии с использованием хроматов. В последние десятилетия усилия исследователей были направлены на замену хроматных технологий [12–16]. Однако, предлагаемые методы замены

либо менее эффективны, либо не соответствуют современным принципам экологической безопасности. Поэтому к настоящему времени не было предложено альтернативных хроматам способов предобработки поверхности, обеспечивающих адекватные противокоррозионные и адгезионные характеристики.

Одним из перспективных путей повышения межфазных взаимодействий на границе раздела фаз металл – полимер является введение в систему дополнительного промежуточного слоя, формируемого на поверхности субстрата перед его контактом с адгезивом [17]. Среди органических соединений, применяемых для этих целей таких, как органотитанаты, органоцирконаты, бензотриазолы и др. [18], выделяется своими уникальными свойствами класс кремнийорганических промоторов адгезии [19–24]. Особенность этих соединений проявляется в универсальности промотирующего действия по отношению к субстратам и полимерам различных типов. Органические силаны (органосиланы или силаны), общей формулы:  $R_nSi(OR')_{4-n}$  – это соединения, способные адсорбироваться на поверхность материалов [25–27] и вследствие своей мультифункциональности способные одновременно к формированию прочных и гидролитически стабильных связей  $Me-O-Si$  с гидросилированной поверхностью неорганического материала (металла), к полимеризации с образованием самоорганизующихся слоев и к взаимодействию с компонентами широкого ряда полимерных покрытий могут менять свойства поверхности, в частности ингибировать коррозию [18, 20, 21]. Более того, полагают [27], что кремнийорганические поверхностные слои, получаемые в результате адсорбции органосиланов на металле, способны заменить токсичные и запрещенные к использованию хроматные покрытия. В связи с вышеизложенным, можно ожидать, что такие поверхностные слои будут менять электрохимическое поведение металлов и препятствовать протеканию коррозии металлов. Целью настоящей работы было изучить влияние кремнийорганических поверхностных слоев на электрохимическое и коррозионное поведение углеродистой стали.

## МЕТОДИКА

Электрохимические исследования проводили на образцах, изготовленных из углеродистой стали 08 кп (содержание углерода 0.05 мас. %, толщина 100 мкм) [28], имеющих контактный вывод ( $3 \times 40$  мм) (рис. 1). Рабочая площадь образцов –  $9 \text{ см}^2$ .

Предварительная подготовка образцов перед экспозицией заключалась в механической очистке поверхности на шлифовальном станке (маркировка наждачной бумаги P1000, размер

зерна шлифовальной шкурки 14–20 мкм), с последующим обезжириванием этиловым спиртом. В табл. 1 представлены соединения, использованные в работе для модифицирования поверхности металлов. Модифицирование поверхности образцов проводили путем их полного погружения в водный или органический раствор модификаторов на 10 мин. Для удаления с поверхности избытка модификатора, образцы выдерживали 1 мин в используемом растворителе, затем сушили на воздухе в течение 30 мин.

Для модифицирования поверхности образцов в работе использовали следующие, как моно-, так и бикомпонентные модифицирующие системы:

– однокомпонентные водные растворы 1% ВС, 3% ВС, 1% АС, 2% АС;

– однокомпонентные растворы на основе этилового спирта 1% МС, 1 мМ БТА, 10 мМ БТА;

– двухкомпонентный водный раствор смеси [1% ВС + 1% АС];

– двухкомпонентный спиртовой раствор смеси [1% ВС + 1 мМ БТА] в этиловом спирте.

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro M. Образцы после зачистки наждачной бумагой марки “0” дополнительно отмывались в ультразвуковой ванне “Сапфир – 0.8 ТЦ” в смеси  $C_2H_5OH : C_7H_8 = 1 : 1$  в течение 25 мин. С целью исключения влияния краевых эффектов на торцах образца после модифицирования и высушивания на воздухе в течение 120 мин образец покрывали химически стойким лаком, оставляя “открытое окно” так, что площадь рабочей поверхности электрода составляла  $1 \text{ см}^2$ . Измерения проводили в растворе 0.1 М



Рис. 1. Внешний вид стального образца, используемого при проведении электрохимических исследований.

NaCl, величина pH стабилизировалась добавлением боратного буфера ( $0.4 \text{ М } H_3BO_3 + 5.5 \text{ мМ } Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , pH 6.7).

В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, электрод сравнения (хлорид-серебряный). Измеренные значения потенциала приводили к шкале нормального водородного электрода (н. в. э.). Первые 300 с после погружения образца в раствор фиксировали его

Таблица 1. Соединения-модификаторы, использованные в работе

№	Условное обозначение	Название	Химическая формула
1	ВС	Винилтриметоксисилан	$CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$
2	АС	$\gamma$ -Аминопропилтриэтоксисилан	$NH_2(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$
3	ДАС	Аминоэтиламинопропилтриметоксисилан-диаминсилан-диаминосилан	$NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
4	МС	$\gamma$ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан	$CH_2 = \begin{array}{c} O \\    \\ C - C - O - CH_2 - CH_2 - Si - OCH_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ CH_3 \qquad \qquad \qquad OCH_3 \end{array}$
5	БТА	1,2,3-Бензотриазол	

стационарный потенциал коррозии ( $E_{кор}$ ). Затем от этого значения снимали анодные потенциодинамические (скорость развертки потенциала – 0.1 мВ/с) поляризационные кривые до потенциалов, соответствующих локальному анодному растворению со стационарной скоростью развития питтингов на поверхности металла. После снятия поляризационных кривых фиксировали значение  $E_{кор}$  через 60 с после отключения нагрузки и до достижения полной стабилизации этого параметра (так, чтобы изменение значения не превышало 0.05 мВ/мин). Кроме анодных кривых, определяли кинетику изменения анодного тока при потенциостатической поляризации (постоянный анодный потенциал  $E_{ан} = 0.2$  В (н. в. э.).

Параллельно с электрохимическими измерениями, методом оптической микроскопии фиксировали изменение состояния поверхности образца. Для этого использовали микроскоп Биомед ПР – 3 с увеличением  $10\times$  (видимая площадь образца  $S_{vis} = 1.00$  мм<sup>2</sup>) с подключенной цифровой видеокамерой Амоуса АС – 300. Разрешение камеры в пикселях составляло  $2048 \times 1536$ . Данные с камеры передавали на компьютер и обрабатывали в программе ScopePhoto 3.0.

Кроме того, для оценки поляризационного сопротивления образцов стали использовали электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС) с помощью электрохимического комплекса на базе потенциостата IPC-Pro MF с модулем FRA (производство “Volta”, Санкт Петербург, РФ). Сущность методики заключается в испытании образцов нагрузкой в форме переменного напряжения (потенциала) и регистрировании протекающего переменного тока. Данные ЭИС генерируются путем приложения к образцу переменного потенциала, измерения отклика переменного тока и записи сдвига фазы и изменения амплитуды в диапазоне применяемых частот. При проведении испытаний в коррозионной среде (аналогичной используемой для поляризационных измерений) методом ЭИС компактный образец устанавливают в электрохимическую ячейку, обеспечивающую постоянное смачивание поверхности образца. Измерения проводили в диапазоне частот 10 кГц–0.1 Гц с амплитудой переменного напряжения ( $\Delta E$ ) 10 мВ при потенциале открытой цепи. С помощью программного обеспечения электрохимического комплекса оборудования в процессе испытаний автоматически фиксируется отклик изучаемой системы на накладываемое возмущение. Параметры эквивалентной схемы, адекватно имитирующей экспериментальные спектры импеданса, были вычислены с использованием программы DCS [29]. Подробное описание эквивалентных электрических схем, используемых для моделирования процессов протекающих в изуча-

емых системах, будет рассмотрено в разделе “обсуждение результатов”.

Эффективность ингибирования процессов растворения металла оценивали по величине коэффициента торможения (ингибирования) [30, 31] процесса, определяемого по формуле (1):

$$\gamma = K/K_{\text{мод}}, \quad (1)$$

где  $K$  – величина растворения (коррозии) не модифицированного металла,  $K_{\text{мод}}$  – величина растворения (коррозии) металла, модифицированного составом на основе органосилонов. Чем выше величина  $\gamma$ , тем эффективнее ингибируется процесс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из доступных методов исследования с целью получения информации об участии кремнийорганических поверхностных слоев в межфазном взаимодействии на границе металл-электролит и о защитном действии поверхностных слоев, сформированных при модифицировании поверхности стали растворами органосилонов, является импедансная спектроскопия. Данный метод широко применяется в различных областях электрохимии, физики, науки о материалах [32]. С одной стороны, это обусловлено постоянно растущим уровнем технического и программного обеспечения метода, что сокращает временные затраты на получение и обработку экспериментальных данных. С другой стороны, в последние годы разработаны и научно обоснованы подходы, позволяющие получить уникальную информацию, как о свойствах изучаемой системы, так и о механизме процессов, протекающих в ней.

Построение импедансной модели является основным этапом изучения [33]. Модель отражает основные свойства исследуемого объекта и служит для предсказания его поведения в различных условиях. Структурные импедансные модели являются гибкими и оперативными рабочими моделями. Кроме полной количественной информации о поведении исследуемого объекта в частотной области, они должны нести информацию о физике процессов, протекающих в данном объекте. Поэтому такие модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам. Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то использование электротехнических элементов и эквивалентных схем для моделирования импеданса вполне естественно. Эквивалентная схема (ЭС), используемая для интерпретации результатов ЭИС, состоит из электрических элементов, соответствующих вероятным физическим процессам, протекающим в изучаемой системе:

“не модифицированный металл/металл, модифицированный силаном” – коррозионная среда”. Как правило, это сопротивление и емкость [32].

В настоящей работе для обработки результатов использовались две эквивалентные схемы (рис. 2а, 2б), в которых емкостные элементы были заменены элементами постоянной фазы (ЭПФ/-CPE). Полученные спектры сравнивали с импедансом выбранных ЭС при помощи программ комплексной нелинейной аппроксимации. Сопротивление  $R_0$  обозначает сопротивление электролита между испытуемым образцом и капилляром электрода сравнения. Его величина зависит от проводимости раствора, расстояния между поверхностью образца и капилляром и не влияет на электродные процессы.  $R_p$  – это сопротивление переносу заряда реакции Фарадея, которое определяет кинетику процесса коррозии. В отличие от классических ЭС [33], использование элементов ЭПФ вместо емкостей позволяет точнее моделировать экспериментальные данные и получать дополнительную информацию о характере электродных процессов.

Импеданс ЭПФ (CPE) был описан уравнением (2) [33].

$$Z_{CPE} = A - 1(j\omega)^{-n}, \quad (2)$$

где  $A$  – коэффициент (модуль);  $j$  – мнимая единица измерения;  $\omega$  – циклическая частота;  $n$  – фазовый коэффициент.

В зависимости от фазового коэффициента элемент ЭПФ может быть интерпретирован в крайних положениях, как идеальный конденсатор ( $n = 1$ ) или резистор ( $n = 0$ ). Что касается выбранной схемы, то значение фазового коэффициента, отличающегося от единицы, может быть использовано для оценки того, насколько совершенна моделируемая емкость, насколько однородны ее пластины и насколько диффузно распределение заряда.

В схемах (а) и (б) на рис. 2 ЭПФ – это элемент постоянной фазы, отражающий емкость двойного электрического слоя в реакции Фарадея.

Диаграммы Боде и спектры импеданса (годографы) образцов стали без обработки и после модифицирования показаны на рис. 3 и 4.

В случае не модифицированной стали (рис. 4, кривая 1) годограф представляет собой только одну полуокружность, описание которой моделируется ЭС (рис. 2а). В данном случае вся дуга на годографе связана с кинетикой реакции Фарадея на металле, которая фактически определяет коррозионное поведение стали. После модифицирования образцов во всех изученных системах годографы и диаграммы Боде демонстрируют более сложную форму (рис. 3, 4, кривые 2–5), что позволяет в этом случае применять ЭС с двумя постоянными времени (рис. 2б). Емкостный контур

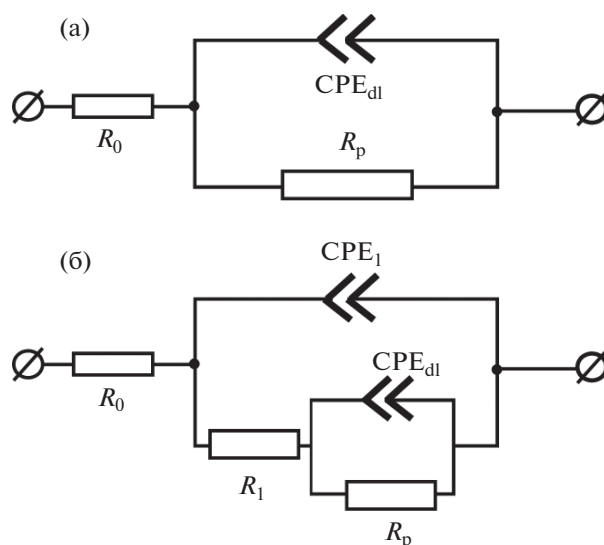


Рис. 2. Эквивалентные схемы для описания данных ИЭС, полученных на образцах (а) не модифицированной стали и (б) с поверхностью, предварительно модифицированной композициями на основе органосиланов.

в высокочастотной области представляет собой процесс передачи электрического заряда и описывается схемой  $R_p/CPE$ , как частью общей эквивалентной схемы, низкочастотная область на графике Найквиста в выбранной модели соответствует второй постоянной времени, т.е. зависит от проводимости поверхностного слоя и связана с процессами диффузии через слой полимеризованного силана. Значения элементов, полученные в результате расчетов, представлены в табл. 2.

Из рис. 4 можно видеть, что радиусы дуг на графиках Найквиста полученных на модифицированных образцах, значительно больше, чем та, которая получена на не модифицированной стали. Вычисленные значения  $R_p$  могут быть использованы для оценки влияния обработки поверхности силанами на скорость коррозии стали. Так коэффициент торможения электрохимической реакции ( $\gamma$ ) силанами может быть определен как отношение сопротивлений переносу заряда для модифицированных ( $R_p^{sil}$ ) и не модифицированных ( $R_p^{none}$ ) образцов (уравнение (3))

$$\gamma = R_p^{sil} / R_p^{none}. \quad (3)$$

Эффективность ингибирования процесса фарадеевской коррозии при модифицировании поверхности стали композициями на основе силанов представлена в табл. 3.

Однако, при комплексной оценке результатов модифицирования следует принимать во внимание наблюдаемое уменьшение емкости образца после модифицирования в смеси сила-

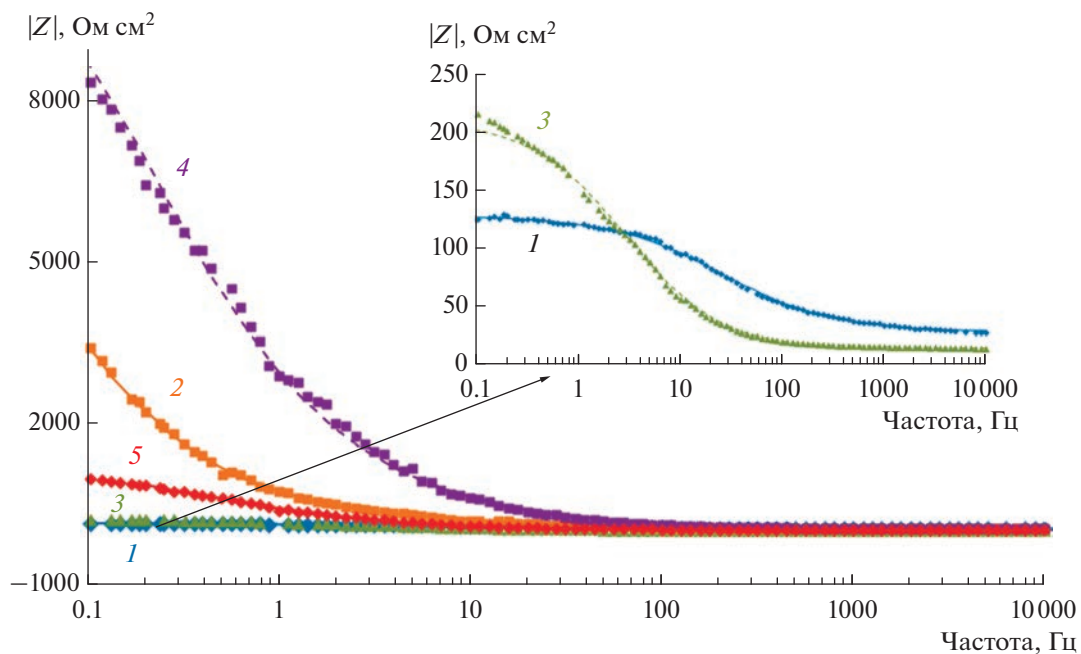


Рис. 3. Диаграммы Бодэ стального электрода без модифицирования (1) и после модифицирования поверхности: (2) 1% АС, (3) 1% ВС, (4) 1% ВС + 1% АС, (5) 1% ВС + 1 мМ БТА.

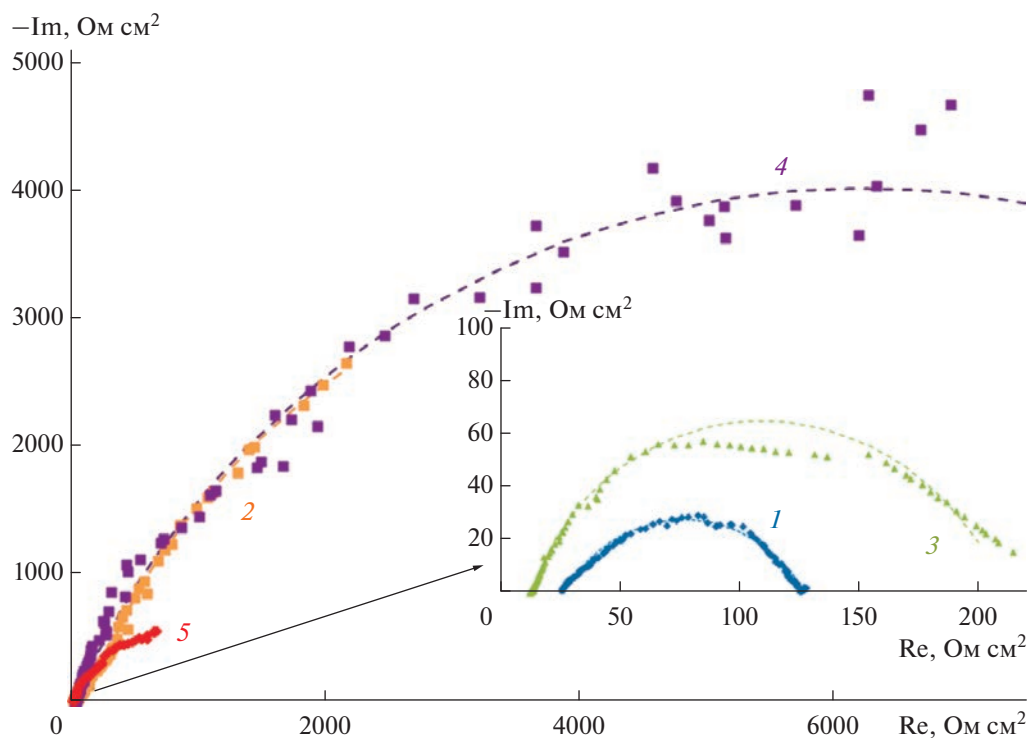


Рис. 4. Годографы стального электрода без модифицирования (1) и после модифицирования поверхности: (2) 1% АС, (3) 1% ВС, (4) 1% ВС + 1% АС, (5) 1% ВС + 1 мМ БТА.

**Таблица 2.** Параметры эквивалентных схем, использованных для моделирования результатов ЭИС на образцах модифицированной и не модифицированной стали в 0.1 М NaCl + боратный буфер (pH 6.7)

Система	$R_0$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_1$ , Ом Ом см <sup>2</sup>	$CPE_1 A$	$CPE_1 n$	$R_p$ , Ом см <sup>2</sup>	$CPE_{dl} A$	$CPE_{dl} n$
НЕ МОДИФ. СТ3	26	Не используются в ЭС			101	$4.5 \times 10^{-5}$	0.64
1% ВС	13	195	$77 \times 10^{-5}$	0.70	187	$6.4 \times 10^{-5}$	1
1% АС	30	1339	$29 \times 10^{-5}$	0.69	10572	$7.4 \times 10^{-5}$	1
1% ВС + 1 мМ БТА	16	607	$35 \times 10^{-5}$	0.84	2138	$6.9 \times 10^{-5}$	0.69
1% ВС + 1% АС	30	6196	$55 \times 10^{-5}$	0.81	12440	$7.6 \times 10^{-5}$	0.73

**Таблица 3.** Влияние предварительного модифицирования поверхности стали композициями на основе органо-силанов на ингибирование фарадеевского процесса растворения металла

Модификатор	1% ВС	1% ВС + 1 мМ БТА	1% АС	1% ВС + 1% АС
$\gamma$ , (расчет по (3))	1.85	21.2	104.7	123.2

нов 1% ВС + 1% АС почти на порядок (если фазовый коэффициент  $n$  близок к 1, то параметры этого элемента схемы можно численно оценить в единицах емкости, Ф/см<sup>2</sup>). А также то, что фазовый коэффициент  $CPE\ n$  лежит до 0.84, характеризую бинарные системы как более однородные по структуре. Наиболее близкое приближение к

идеальному конденсатору получается при обработке стали смесью 1% ВС + 1 мМ БТА.

Таким образом, импедансные исследования показали, что по возрастанию ингибирующего эффекта изученные модификаторы могут быть расположить в следующем ряду:

$$1\% \text{ ВС} < 1\% \text{ АС} < [1\% \text{ ВС} + 1 \text{ мМ БТА}] < [1\% \text{ ВС} + 1\% \text{ АС}].$$

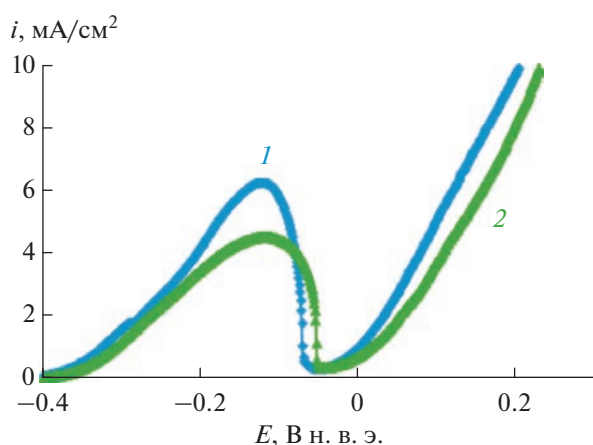
Кроме импедансного исследования, были получены анодные поляризационные кривые на стали. На рис. 5 (кривая 1) представлена анодная кривая не модифицированной стали. Можно ви-

деть, что форма кривой соответствует классическому виду кривых для пассивирующихся металлов [34–36].

На кривой наблюдается ярко выраженный участок активно-пассивного перехода в области потенциалов  $-0.34 \dots -0.06$  В, участок, соответствующий пассивности металла с потенциалом полной пассивации равным  $-0.06$  В, короткий отрезок, соответствующий пассивному состоянию, нарушение пассивного состояния (с критическим потенциалом питтингообразования  $E_{\text{пит}} \approx +0.02$  В) и участок кривой, соответствующий растворению из питтинга при потенциалах, положительнее  $E_{\text{пит}}$ .

Параллельно с электрохимическими измерениями, проводили наблюдения за состоянием поверхности, наблюдая за его изменением с использованием оптического микроскопа. На рис. 6 приведены фотографии поверхности не модифицированной стали, сделанные при разных анодных потенциалах, соответствующим потенциалам анодной кривой (представленной на рис. 5, кривая 1).

Из рис. 6 можно видеть, что при изменении потенциала в интервале  $-0.6 \dots 0.16$  В (рис. 6а–6г) внешний вид поверхности практически не ме-

**Рис. 5.** Анодная поляризационная потенциодинамическая кривая углеродистой стали Ст3: (1) не модифицированная сталь, (2) сталь, предварительно модифицированная раствором ВС. 0.1 М раствор NaCl, pH 6.7. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

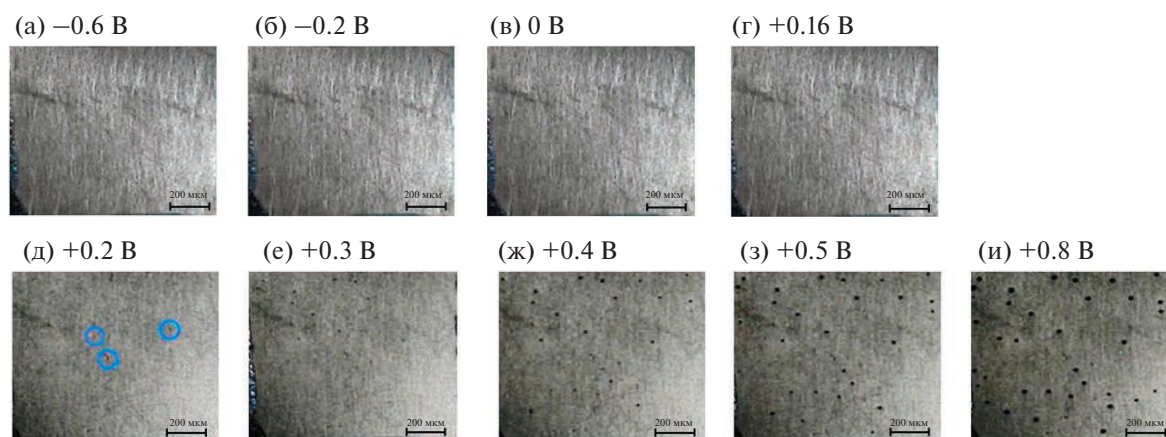


Рис. 6. Изменение состояния поверхности углеродистой стали при анодной поляризации металла (разные потенциалы).

нялся. Как и ожидали, до достижения критического потенциала питтингообразования никаких питтингов на поверхности обнаружено не было. Более того, при потенциалах более положительных, чем  $E_{\text{пит}}$  также не наблюдали моментального возникновения питтингов. Даже при смещении потенциала на 100 мВ положительнее  $E_{\text{пит}}$ , питтинги на поверхности обнаружены не были (рис. 6г). Первые фиксируемые микроскопом дефекты были обнаружены по достижении потенциала +0.2 В (рис. 6д). Дальнейшее увеличение потенциала (выше +0.2 В) приводило к интенсификации питтингового растворения металла, что проявлялось, как в увеличении плотности тока растворения металла (см. рис. 5), так и в увеличении количества питтингов (рис. 6е–6з). При увеличении потенциала до +0.8 В – меняется не только количество, но и размеры питтингов. Так, питтинги возникшие на металле при потенциалах  $\leq +0.5$  В имели видимый диаметр около 0.1 мм. У питтингов, сформировавшихся при потенциале +0.8 В, диаметр достигал величины 0.45 мм (рис. 6и).

По-видимому, при потенциалах, близких к  $E_{\text{пит}}$ , на поверхности образуются метастабильные питтинги [37, 38], которые быстро репассивируются. На поверхности при этих потенциалах происходит одновременное возникновение/исчезновение питтингов. Видимо, стабильные питтинги начинают формироваться при потенциалах превышающих +0.2 В.

Предварительная модификация поверхности стали композициями на основе органосиланов оказывала влияние на электрохимическое поведение металла. Так, модификация поверхности раствором ВС приводило к небольшому снижению величины критического тока пассивации (с 6.2 до 4.55  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) (рис. 5), что может указывать на усиление пассивации металла в присутствии винилсилоксанового нанослоя на поверхности и, как следствие, ингибирование равномерного раство-

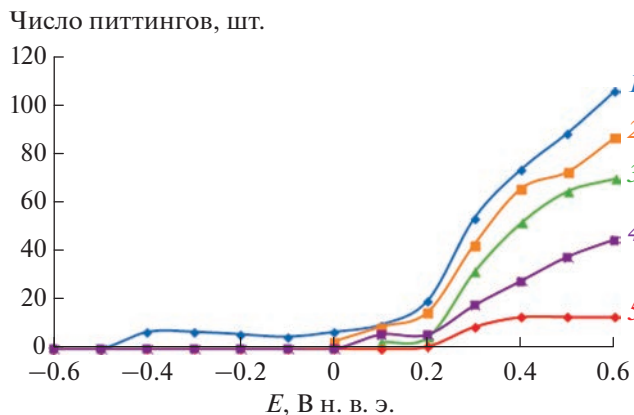
рения (коррозии) металла. Кроме этого, наблюдали смещение величины потенциала питтингообразования в область положительных значений (на 70 мВ), что указывает на ингибирование питтингового растворения металла.

Таким образом, анализ анодных поляризационных кривых показал, что предварительная модификация поверхности стали винилсодержащим силаном должна ингибировать, как равномерную, так и локальную коррозию углеродистой стали.

Кроме снятия поляризационных кривых, исследовали кинетику растворения стали, модифицированной композициями на основе органосиланов в потенциостатических условиях, при потенциале +0.2 В. На рис. 7 и 8 представлены кинетические кривые развития анодного питтингового растворения стали.

Подтверждено, что анодное питтинговое растворение стали начинает развиваться по достижении потенциала +0.2 В (рис. 7), причем питтинги появляются на поверхности уже через 10 мин поляризации (рис. 8). Предварительная модификация поверхности стали приводит к ингибированию анодного питтингового растворения металла (рис. 7, 8). Однако модификация поверхности растворами индивидуальных органосиланов не обеспечивает удовлетворительного ингибирования локального анодного растворения металла. Из рис. 7 можно видеть, что модификация поверхности раствором АС незначительно влияла на питтингообразование на стали (рис. 7, кривые 1, 2). Величина коэффициента торможения анодного питтингового растворения стали (при потенциале 0.6 В), модифицированной АС, составила:  $\gamma_{\text{пит-АС}} = 1.2$ . Использование ВС в качестве модификатора приводило к ингибированию питтингового растворения металла, однако процесс не подавлялся полностью, а развивался достаточно интенсивно (рис. 7, кривая 3),  $\gamma_{\text{инг-ВС}} = 1.4$ . Наи-



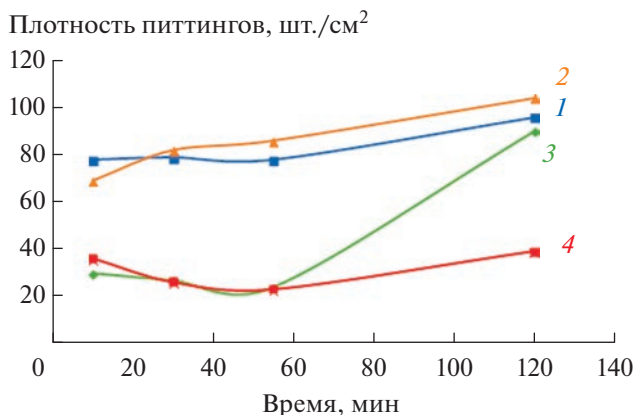


**Рис. 7.** Влияние анодного потенциала на развитие питтингового растворения углеродистой стали. (1) Не модифицированная сталь; (2) сталь, модифицированная раствором АС; (3) сталь, модифицированная раствором ВС; (4) сталь, модифицированная раствором, содержащим смесь АС + ВС; (5) сталь, модифицированная раствором 1% ВС + 1 мМ БТА. 0.1 М NaCl + боратный буфер (рН 6.7).

более эффективное ингибирование достигалось при модифицировании поверхности смесями ВС с АС ( $\gamma_{\text{инг-}[BC+AC]} = 2.4$ ) (рис. 7, кривая 4) и, особенно, смесью ВС с БТА ( $\gamma_{\text{инг-}[BC+БТА]} = 7.6$ ) (рис. 7, кривая 5).

Изучение кинетики питтингообразования показало, что использование модифицирующего раствора аminosилана (АС) практически не влияло на питтингообразование на стали (рис. 7, кривые 1 и 2). В начальный период поляризации (10 мин) количество образовавшихся питтингов на образцах, предварительно модифицированных раствором АС, было немного ниже, чем на не модифицированном металле (рис. 8, кривые 1 и 2). В начальный период растворения (10 мин поляризации) на поверхности зафиксировано 69 и 78 питтингов/см<sup>2</sup> для не модифицированной стали и стали, модифицированной раствором АС, соответственно. Дальнейшая поляризация показала, что в течении всего периода испытаний количество питтингов на модифицированной раствором АС поверхности было почти таким же, как на не модифицированной поверхности.

Предварительная модификация поверхности раствором винилсодержащего силана обеспечивала ингибирование питтингового растворения стали в первые 60 мин испытаний (рис. 8, кривая 3), количество питтингов, образовавшихся на не модифицированной поверхности более, чем в два раза превышало количество питтингов на поверхности, модифицированной ВС. Однако, при более длительных испытаниях (превышающих 60 мин) разница в количестве питтингов, возникших на модифицированной и не модифицированной поверхностях, снижалась и почти выравниваясь че-



**Рис. 8.** Кинетика развития питтингового растворения углеродистой стали при потенциостатической поляризации. (1) Не модифицированная сталь; (2) сталь, модифицированная раствором АС; (3) сталь, модифицированная раствором ВС; (4) сталь, модифицированная раствором, содержащим смесь [1% ВС + 1 мМ БТА].  $E_{\text{пол}} = +0.2$  В, 0.1 М NaCl + боратный буфер (рН 6.7).

рез 120 мин испытаний — 96 и 90 питтингов/см<sup>2</sup> для стали не модифицированной и модифицированной ВС, соответственно. В наших предыдущих работах [39–41] было показано, что использование органосиланов в смеси с органическим ингибитором коррозии, в частности с известным [42] азотсодержащим ингибитором — 1,2,3-бензотриазолом (БТА) приводит к значительному увеличению ингибирующей эффективности, которая в случае смеси существенно превышала эффективность каждого из компонентов смеси. Мы изучали кинетику развития локального растворения стали. Было установлено, что модификация поверхности стали раствором смеси винилсилана и БТА обеспечивает наиболее эффективное ингибирование локального растворения металла (рис. 8, кривая 4). При испытании в хлоридсодержащем растворе при  $E = +0.2$  В количество питтингов, образовавшихся после 120 мин испытаний в хлоридсодержащем растворе, на не модифицированной поверхности стали почти в два раза превышало количество питтингов на стали, модифицированной раствором смеси ВС + БТА: 96 и 39 питтингов для не модифицированной и модифицированной стали соответственно.

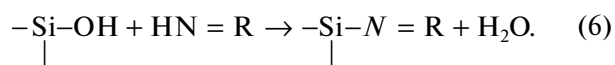
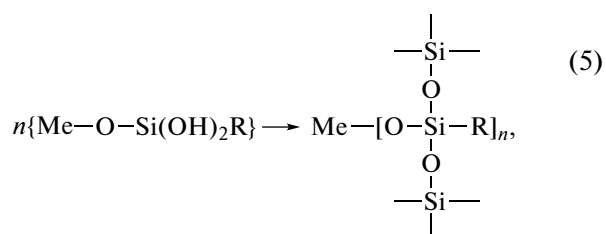
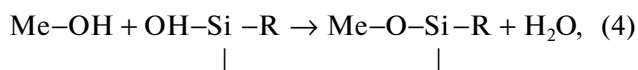
Таким образом, оптико-микроскопическое исследование показало, что дифицирование поверхности углеродистой стали смесью винилсилана и бензотриазола обеспечивает наиболее эффективное ингибирует питтингообразование металла.

Коррозионные испытания металлов, модифицированных композициями на основе органосиланов, проведенные ранее [39–41] показали, что кремнийорганические поверхностные нанослои ингибируют коррозию. Ранее мы наблюдали зна-

чительное ингибирующее действие смесей БТА с органосиланами [39–41]. Проведение коррозионных испытаний в хлоридсодержащих электролитах показало [43], что модифицирование стали составами, содержащими ингибитор коррозии БТА, ингибировало питтингообразование, но поверхность образца после испытаний была покрыта толстым слоем продуктов коррозии. Однако, при использовании БТА без органосилана, под слоем продуктов коррозии наблюдали коррозионное разрушение металла сложной геометрии, глубиной проникновения коррозии – более 100 мкм (сквозная перфорация образца). При модификации поверхности стали раствором, содержащим смесь ВС и БТА под слоем продуктов коррозии дефектов на металле не было обнаружено, т.е. наиболее эффективным модифицирующим раствором оказалась смесь органосилана и БТА.

Таким образом, данные, полученные электрохимическими поляризационными и коррозионными методами, подтверждают результаты, полученные электрохимической импедансной спектроскопией.

В наших предыдущих работах [39–41] поверхностный слой, образующийся при модифицировании поверхности металла смесью органосилана и азотсодержащего соединения, был подробно охарактеризован современными методами исследования поверхности: инфракрасная Фурье-спектроскопия (ФП-ИК), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ-ЭДС) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Применение этих методов позволило с высокой степенью достоверности детализировать процессы, происходящие на поверхности металла при взаимодействии с ней органосилана, и предложить схему строения границы раздела, представленную в [39–41]. Азотсодержащие соединения, например, бензотриазол, равно как и другие органические аminosоединения, включая аminosиланы, могут выступать катализатором реакций конденсации силанольной группы (4), (5) [44], обеспечивая более полное протекание этих реакций и, как следствие, образование более плотной поперечно-связанной поверхностной сетчатой полимерной структуры, усиленной силановыми связями Si–N, формируемыми в результате протекания реакции (6) [39–41].



Такие “плотно-сшитые” поверхностные слои препятствуют доступу к поверхности компонентов агрессивной среды (кислорода, воды, анионов электролита) и, как следствие, ингибируют анодное локальное растворение металла.

### ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы предварительного модифицирования поверхности конструкционных металлов композициями на основе органосиланов, включающие как растворы индивидуальных органосиланов, так и двухкомпонентных смесей, состоящих из двух органосиланов или одного органосилана с органическим ингибитором коррозии. Такая модификация приводит к формированию самоорганизующиеся силоксановых полимерные/олигомерных слоев на поверхности металла, которые способны изменять физико-химические свойства поверхности металла, в частности электрохимическое и коррозионное поведение металлов.

2. Установлено, что кремнийорганические поверхностные пленки тормозить локальное анодное растворение углеродистой стали.

3. Поверхностные слои, образованные бинарными модифицирующими составами, а именно смесями винил- с аminosиланами и смесями винилсилана с бензотриазолом, наиболее эффективно ингибируют локальное анодное растворение металла.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McCafferty E.* // Introduction to Corrosion Science; 2010. Springer Science + Business Media: New York, NY, USA, 565 p.
2. *Sastri V.S.* // Challenges in corrosion. Costs, Causes, Consequences, and Control. 2015. John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, New Jersey, USA. 408 p.
3. *The Cost of Corrosion in China.* 2018. Science Press-Springer: Beijing, China. 941 p.
4. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. El-Sherik, A.M. (Ed.). 2017. Woodhead Publishing: Cambridge, UK. 890 p.
5. *Vogelsang J.A.* // Anticorrosive pigments in organic coatings. In Self-Healing Properties of New Surface

- Treatments; Fedrizzi L., Furbeth W., Montemor F., (Eds.) 2011. Maney Publishing: Leeds, UK. P. 1–11.
6. *Ossai C.I.* // Corrosion. 2012. V. 2012. Article ID 570143.
  7. *Колотыркин Я.М.* // Металл и коррозия. М.: Металлургия. 1985. С. 10.
  8. White Paper Strategy for a Future Chemical Policy of the Commission of the European Communities. Brussels, 2001.
  9. *Leuenberger-Minger A.U., Faller M. Richner P.* // Materials and Corrosion. 2002. V. 53. № 3. P. 157.
  10. *Leygraf C., Wallinder I.O., Tidblad J., Graedel T.* // Atmospheric Corrosion. 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc., New Haven, USA, 2016. 470 p.
  11. *Knudsen O.O., Forsgren A.* // Corrosion Control Through Organic Coatings. 2-nd Edition. 2017. CRC Press- Taylor & Francis Group. Boca-Raton-London-NY. 256 p.
  12. Organic Coatings for Corrosion Control. Bierwagen G.P., Ed. 1998. American Chemical Society, Washington, DC, USA. P. 2.
  13. *Franquet A., Van Schaftinghen T., De Graeve I., Laha P., Le Pen C., Terryn H., Vereecken J.* // Overview of formation of Cr<sup>3+</sup>-free films on Al/Zn/Fe substrates: Case study silane formation. In Materials of 16th International Corrosion Congress. September 19–24. 2005 Beijing International Convention Center, Beijing China. 2005. Int Corr. Council. Beijing, China. P. 2356–2359.
  14. *Twite R.L., Bierwagen G.P.* // Progress in Organic Coatings. 1998. V. 33. P. 91–100.
  15. *Dodds P.C., Williams G., Radcliffe J.* // Progress in Organic Coatings. 2017. V. 102. Part A. P. 107–114.
  16. *Wang W.J., Liu J., Liu X.F., Li Q.W.* // Progress in Organic Coatings. 2022. V. 163. № 5. P. 106663. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106663>
  17. *Pocius A.V.* // Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction. 3-th Edition. 2012. Hanser Publications (Publishesr)-Carl Hanser Verlag, Munich Cincinnati. P. 198.
  18. Adhesion Aspects of Polymeric Coating. 2-nd Edition. Mittal K.L. Ed. 2011. Springer Boston, MA. USA. 657 p.
  19. *Ogarev V.A., Selector S.L.* // Progress in Organic Coatings. 1992. V. 21. P. 135–187.
  20. *Mittal K.L.* // Silanes and Other Coupling Agents, V. 3. 2004. VSP. Utrecht-Boston. P. 3-1789-255.
  21. *Petrinin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A.* // International J. Corrosion and Scale Inhibition. 2019. V. 8. № 4. P. 882–907.
  22. *Wang D., Bierwagen G.P.* // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. P. 327–338.
  23. *Naihzad A.S., Rostam R.A.M., Kardar P., Feder M.* // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 140. 1055046.
  24. *Matinlinna J.P., Lassila L.V., Dahl J.E.* // Silicon. 2010. V. 2. № 2. P. 87–93.
  25. *Petrinin M.A., Maksaeva L.B., Gladkikh N.A., Yurasova T.A., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 867–882. <https://doi.org/10.1134/S2070205121050208>
  26. *Petrinin M.A., Maksaeva L.B., Gladkikh N.A., Yurasova T.A., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 217–243. <https://doi.org/10.1134/S2070205122020149>
  27. *van Ooij W.J., Zhu D., Palanivel V., Lamar J. A., Stacy M.* // Silicon Chemistry. 2006. V. 3. P. 11–30.
  28. ГОСТ 1050-2013. Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталейю Общие технические условия. 2014. Стандартинформ. 36 с.
  29. *Shcherbakov A.I., Korosteleva I.G., Kasatkina I.V., Kasatkina V.E., Kornienko L.P., Dorofeeva V.N., Vysotskii V.V., Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. P. 689–694. <https://link.springer.com/article/10.1134/S2070205119040208>.
  30. *Антропов Л.И.* // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 387–399.
  31. *Решетников С.М., Круткина Т.Г., Бурмистр М.В.* // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 2. С. 173–176.
  32. *Mansfeld F.* // J. Applied Electrochemistry. 1995. V. 25. P. 187–202.
  33. *Macdonald J.R., Johnson W.B.* // Fundamentals of Impedance Spectroscopy in Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications Macdonald J.R., Barsoukov E. Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA 2005. P. 1–26.
  34. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухова А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.
  35. *Кеуе Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. 1984. М.: Металлургия. С. 183.
  36. Electrochemical Systems, 3rd ed.; Newman J.K., Thomas-Alyea K.E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2004; p. 207.
  37. *Szklarska-Smialowska Z.* Pitting and Crevice Corrosion. 2005. NACE International The Corrosion Society. Houston. TX. USA. P. 6.
  38. *Tang Y., Zao Y.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 88. P. 221–226.
  39. *Gladkikh N., Makarychev Yu., Maleeva M., Petrunin M., Maksaeva L., Rybkina A., Marshakov A., Kuznetsov Yu.* // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 132. P. 481–484.
  40. *Gladkikh N., Makarychev Yu., Petrunin M., Maleeva M., Maksaeva L., Rybkina A., Marshakov A.* // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 138. 105386.
  41. *Petrinin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Rybkina A.A., Terekhova E.V., Yurasova T.A., Ignatenko V.E., Maksaeva L.B., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 374–388. <https://doi.org/10.1134/S2070205121020076>
  42. *Petrinin M., Maksaeva L., Gladkikh N., Makarychev Yu., Maleeva M., Yurasova T., Nazarov A.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 362.
  43. *Petrinin M.A., Maksaeva L.B., Rybkina A.A., Yurasova T.A., Gladkikh N.A., Shapagin A.V., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 959–976. <https://doi.org/10.1134/S2070205122050197>
  44. *Plueddemann E.P.* Bonding Through Coupling Agents. In Molecular characterization of composite interfaces. H. Ishida, G. Kumar. Eds. 1983. Springer Science + Business Media, LLC. P. 13–24.