

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТРИАЗОЛА, ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА И МОРФОЛИНА

© 2019 г. **О.М. Канунникова, В.В. Аксенова, Б.Е. Пушкарев, В.И. Ладьянов**

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск

Статья поступила в редакцию 15.06.18 г., доработана 20.12.18 г., подписана в печать 24.12.18 г.

Исследовано влияние отечественных азотсодержащих ингибиторов коррозии типа ВНХ-Л на закономерности коррозии цинкового покрытия на стали в нейтральных средах. Целью работы являлось изучение структуры поверхности корродирующего цинкового покрытия, а также влияния условий, моделирующих деградацию ингибиторов при реальной эксплуатации, на их защитные свойства. Для имитации деформационно-термических условий эксплуатации ингибиторов использовалась механоактивация в шаровой планетарной мельнице. Коррозия цинкового покрытия на стали проводилась в сульфатно-хлоридной среде, моделирующей атмосферную коррозию, и боратном буферном растворе. Концентрация ингибиторов в коррозионных средах составляла 0,2 мас.%. Морфология корродируемой поверхности цинкового покрытия изучена на растровом электронном микроскопе «Philips SEM-515» (при ускоряющем напряжении 10 кВ) с рентгеновским микрозондом. Исследования скорости коррозии цинкового покрытия на Ст 08 проведены методом косвенного измерения коррозионного сопротивления с помощью коррозиметра МОНИКОР-1. В качестве коррозионных сред использованы боратный буферный раствор ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3$, pH = 6,6) и раствор, имитирующий атмосферную коррозию ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, pH = 6,0). Скорость коррозии образцов в коррозионных средах без ингибиторов принята за 1. Время экспозиции каждого образца в коррозионных средах составляло 3 ч. Химический состав продуктов коррозии изучался методом зеркального отражения в ИК-диапазоне. ИК-спектры поверхности металлических пластин снимались на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в диапазоне длин волн 450–4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} и накоплением 100 сканов. Для получения спектров отражения использовалась приставка зеркального отражения с углом падения 10°. Скорость коррозии цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной и боратной средах в присутствии ингибиторов на основе бензотриазола и циклогексиламина практически не уменьшается по сравнению со скоростью коррозии в этих же средах без ингибиторов. При добавлении в коррозионную среду как исходных, так и механоактивированных ингибиторов на основе морфолина и бензотриазола скорость коррозии железа, по сравнению со скоростью коррозии в этих же средах без ингибиторов, снижается. В присутствии исходных и механоактивированных ингибиторов обеих групп наблюдается питтинговая коррозия цинкового покрытия в изученных коррозионных средах. При этом в условиях коррозии глубина питтингов меньше толщины цинкового покрытия.

Ключевые слова: ингибиторы, механоактивация, цинковое покрытие, коррозия, питтинг.

Канунникова О.М. — докт. физ.-мат. наук, доцент, вед. науч. сотр. Научного центра металлургической физики и материаловедения (НЦ МФИМ) Удмуртского федерального исследовательского центра (УдмФИЦ) УрО РАН (426034, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34). E-mail: olam313597@gmail.com.

Аксенова В.В. — канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. НЦ МФИМ, УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: vava777@yandex.ru.

Пушкарев Б.Е. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НЦ МФИМ, УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: pbazhen@yandex.ru.

Ладьянов В.И. — докт. физ.-мат. наук, руководитель НЦ МФИМ, УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: las@ftiudm.ru.

Для цитирования: Канунникова О.М., Аксенова В.В., Пушкарев Б.Е., Ладьянов В.И. Особенности коррозии цинкового покрытия в нейтральных средах в присутствии ингибиторов на основе бензотриазола, циклогексиламина и морфолина. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 3. С. 55–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-55-67.

Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Pushkarev B.E., Ladyanov V.I.

Peculiarities of zinc coating corrosion in neutral environments with inhibitors based on benzotriazole, cyclohexylamine and morpholine

The influence of domestic VNKh-L type nitrogen-containing corrosion inhibitors on the corrosion patterns of zinc coating on steel in a neutral environment was investigated. The paper aims to study the structure of the corroding zinc coating surface, as well as the influence of conditions simulating the degradation of inhibitors under actual application conditions on their protective properties. Mechanical activation in a ball planetary mill was used to simulate the thermal and deformation conditions of inhibitors. Zinc coating corrosion on steel was carried out in a sulfate-chloride environment simulating atmospheric corrosion and in borate buffer solution. The

concentration of inhibitors in corrosion environments was 0,2 wt.%. The corroded surface morphology of the zinc coating was studied using the Philips SEM-515 scanning electron microscope (at an accelerating voltage of 10 kV) with an X-ray micro probe. Studies of the zinc coating corrosion rate on St 08 were carried out by the indirect measurement of corrosion resistance using the MONIKOR-1 corrosion meter. Borate buffer solution ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3$, pH = 6,6) and the solution simulating atmospheric corrosion ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, pH = 6,0) were used as corrosive environments. The corrosion rate of samples in corrosive environments without inhibitors was taken as 1. Exposure time of each sample in corrosive environments was 3 h. The chemical composition of corrosion products was studied by mirror reflection in the IR range. The IR spectra of metal plate surfaces were recorded on the FSM-1202 IR Fourier spectrometer in a wavelength range of 450–4000 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} and an accumulation of 100 scans. A mirror reflection attachment with a 10° angle of incidence was used to obtain reflection spectra. The zinc coating corrosion rate in sulfate-chloride and borate environments in the presence of inhibitors based on benzotriazole and cyclohexylamine was virtually not reduced compared to the corrosion rate in the same environments without inhibitors. When both initial and mechanically activated inhibitors based on morpholine and benzotriazole are added to the corrosion environment, the iron corrosion rate decreases compared to the corrosion rate in the same environments without inhibitors. In the presence of initial and mechanically activated inhibitors of both groups, pitting corrosion of the zinc coating in the studied corrosion environments is observed. At the same time, the pitting depth under corrosion conditions is less than the zinc coating thickness.

Keywords: inhibitors, mechanical activation, zinc coating, corrosion, pitting.

Kanunnikova O.M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), associate prof., leading researcher of the Scientific Centre of metallurgical physics and materials science, Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Science (UdmFRC UB RAS) (426034, Russia, Izhevsk, T. Baramzina str., 34). E-mail: olam313597@gmail.com.

Aksenova V.V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), scientific researcher of the Scientific Centre of metallurgical physics and materials science, UdmFRC UB RAS. E-mail: vava777@yandex.ru.

Pushkarev B.E. — Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the Scientific Centre of metallurgical physics and materials science, UdmFRC UB RAS. E-mail: pbazhen@yandex.ru.

Ladyanov V.I. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), head of the Scientific Centre of metallurgical physics and materials science, UdmFRC UB RAS. E-mail: olam313597@gmail.com.

Citation: Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Pushkarev B.E., Ladyanov V.I. Peculiarities of zinc coating corrosion in neutral environments with inhibitors based on benzotriazole, cyclohexylamine and morpholine. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 55–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-55-67.

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии деталей машин, крепежных элементов, стальных листов, проволоки, изделий ширпотреба, работающих в различных климатических районах, а также в закрытых влажных помещениях. Кроме того, их используют для защиты от коррозии водопроводных труб и жидкостных резервуаров [1, 2]. Ни один из известных способов цинкования не является универсальным для всех условий эксплуатации. Все они в какой-то мере взаимно дополняют друг друга и позволяют решать разнообразные технические задачи, связанные с защитой изделий от коррозии и приданием их поверхности необходимых функциональных свойств. Вследствие амфотерности цинка его коррозионная стойкость наиболее сильно выражена в слабокислых и не сильно щелочных средах, при значениях водородного показателя в пределах 6–12. При более низких и более высоких значениях pH скорость коррозии резко возрастает [3]. Причем коррозионная стойкость цинковых покрытий зависит в основном от их толщины и примесей, а не от метода нанесения [4].

Для снижения скорости коррозии цинковых

покрытий широко используют ингибиторы разного состава [5, 6]. На их окончательный выбор в конкретных случаях влияют их технологические свойства в различных условиях, в том числе при деформационных воздействиях, сопровождающихся повышенными температурами. Не существует одного или нескольких ингибиторов, пригодных для всех условий эксплуатации.

Многие авторы [7, 8] в качестве одного из основных факторов, определяющих эффективность ингибирования растворения цинка, считают конкурентную адсорбцию ингибитора с пассивирующим кислородом, участвующим в образовании оксидно-гидроксидной пленки на поверхности цинка.

К эффективным ингибиторам коррозии металлов и сплавов разного состава относятся гетероциклические ингибиторы, имеющие в качестве ответственных за адсорбцию «якорных» атомов азот, кислород, серу и фосфор [9–13]. Так, для защиты ряда сталей и цветных металлов от атмосферной коррозии и коррозии в слабокислых средах хорошо зарекомендовали себя отечественные ингибиторы на основе бензотриазола — ингибиторы типа ВНХ-Л. Благодаря высокой летучести они ис-

пользуются для защиты от атмосферной коррозии, но также могут применяться в жидкой и паровой фазах для защиты трубопроводов и оборудования систем водоснабжения.

Актуальным является исследование влияния условий, моделирующих деградацию ингибиторов при реальной эксплуатации, на их защитные свойства. Для имитации жестких условий эксплуатации ингибиторов может быть использована механоактивация (МА) в шаровой планетарной мельнице, при которой образец одновременно подвергается термическим и деформационным воздействиям. Механоактивация органических соединений, кроме частичной деструкции молекул, может обуславливать изменение кристаллической структуры и изомерные превращения [14, 15]. Оба последних фактора ведут к изменению физико-химических и функциональных свойств механоактивированных веществ.

Так, в результате МА биологически активных веществ наблюдается изменение их биологической активности. Такой эффект наблюдался при изменении кристаллической структуры ряда лекарственных препаратов [16].

Известным примером различия свойств оптических изомеров являются сахара: первое вещество сладкое, а второе — нет. Существенно различаются биологические свойства оптических изомеров лекарственных веществ [17].

Влияние таутомерных превращений на биологическую активность мы наблюдали на примере оротатов калия и магния [18].

Причинами наблюдаемых эффектов являются изменение стерической доступности функциональных групп и изменение электронного состояния атомов.

В молекулах исследуемых ингибиторов азот и кислород являются «якорными» атомами, т.е. атомами, ответственными за адсорбционные свойства и за формирование защитного ингибирующего слоя на металлической поверхности. Изменение зарядового состояния этих атомов приведет к изменению адсорбционных свойств молекул ингибиторов и, следовательно, ингибирующих свойств тоже.

Согласно «осколочной» модели [19—24], при взаимодействии с поверхностью металла меж-атомные связи молекулы ингибитора разрушаются и в формировании защитных слоев участвуют образовавшиеся «осколки» молекулы, имеющие меньшую площадь по сравнению с молекулами исходного ингибитора. Разрушаются наиболее сла-

бые межатомные связи, и это может происходить и в процессе МА. В результате защитные свойства механоактивированного ингибитора будут отличаться от свойств исходного ингибитора. Хотя заранее предсказать, в какую сторону (улучшения или ухудшения) эти свойства изменятся, нельзя.

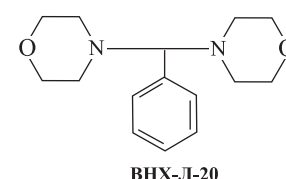
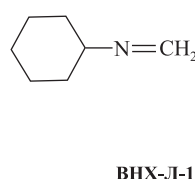
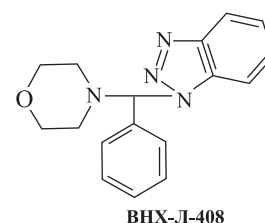
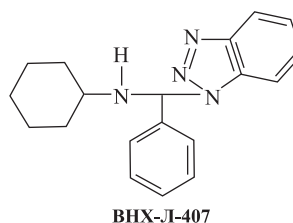
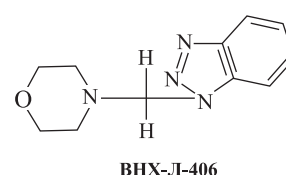
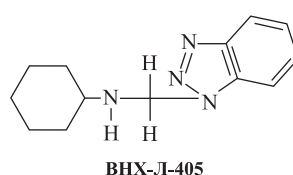
Площадь молекулы является не единственным фактором, влияющим на эффективность ингибитора. Значительную роль могут играть зарядовое состояние якорных атомов, определяющих прочность связи молекулы с металлом, гидрофобность молекулы или ее осколка, а также состояние поверхности — неокисленный или окисленный металл.

Ингибиторы типа ВНХ-Л используются для защиты железосодержащих сталей и сплавов. Эффективность их взаимодействия с цветными металлами мало исследована. Кроме того, в условиях эксплуатации защищаемые конструкции и сами ингибиторы могут подвергаться нагреву и деформационным воздействиям. Для того чтобы рекомендовать конкретный ингибитор для работы в жестких условиях, необходимо знать, каким образом эти условия на него действуют.

Объекты и методы исследования

По составу исследуемые ингибиторы могут быть разделены на две группы: первая — на основе бензотриазола и циклогексиламина, вторая — на основе морфолина и бензотриазола:

Бензотриазол, циклогексиламин **Морфолин, бензотриазол**



Механоактивация ингибиторов проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (ЗАО «НОВИЦ», г. Новосибирск). Скорость вращения барабанов мельницы составляла 600 об/мин.

Химический состав продуктов коррозии изучали методом зеркального отражения в ИК-диапазоне. ИК-спектры поверхности металлических пластин снимали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 («Инфраспек», г. Санкт-Петербург) в диапазоне длин волн $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} и накоплением 100 сканов. Для получения спектров отражения использовалась приставка зеркального отражения с углом падения 10° . Измерение отражающей способности образцов проводилось относительно стандарта со 100 %-ной отражающей поверхностью (зеркала с золотым покрытием).

Исследования скорости коррозии цинкового покрытия на Ст 08 осуществляли при комнатной температуре методом косвенного измерения коррозионного сопротивления с помощью коррозиметра МОНИКОР-1 (ООО НПФ «Акрис-М», г. Уфа). В качестве коррозионных сред применяли боратный буферный раствор ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3$, $\text{pH} = 6,6$) и раствор, имитирующий атмосферную коррозию ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 7,2$). Скорость коррозии образцов в коррозионных средах без ингибитора принята за 1. Время экспозиции каждого образца в коррозионных средах составляло 3 ч.

Толщина цинкового покрытия была порядка 200 мкм. По данным рентгеновского микроанализа, в составе внешнего слоя покрытий присутствовал кислород и отсутствовали примеси посторонних элементов. Содержание кислорода составляло

2,5 мас.%. Рентгеноэлектронный анализ (на спектрометре ЭС-2401 с MgK_α -излучением, г. Черноголовка) показал, что на внешней поверхности присутствует оксид ZnO .

Морфологию корродируемой поверхности цинкового покрытия изучали на растровом электронном микроскопе SEM-515 (Philips, Нидерланды) (при ускоряющем напряжении 10 кВ) с рентгеновским микрозондом, с помощью которого исследован элементный состав покрытия.

Результаты и их обсуждение

На поверхности цинковых покрытий после коррозии в обеих коррозионных средах наблюдалась питтинговая коррозия. Анализ спектров отражения показал, что на этой поверхности образуется слой оксидов, гидроксидов и карбонатов цинка, что приводит к ее пассивации.

На рис. 1–4 представлены ИК-спектры отражения оцинкованных стальных пластин после коррозии в сульфатно-хлоридной и боратной средах с добавлением исходных и механоактивированных (2 ч) ингибиторов.

Анализ спектров отражения показывает, что на поверхности цинкового покрытия образуется слой оксидо-гидроксидов и карбонатов. Для большей части образцов ингибиторов механообработка, обуславливающая разрушение предельных углеводородов, приводит к появлению в ИК-спектрах полос поглощения, соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям метильных и метиленовых групп в области $\nu = 2800\div300\text{ см}^{-1}$. При этом положение пиков

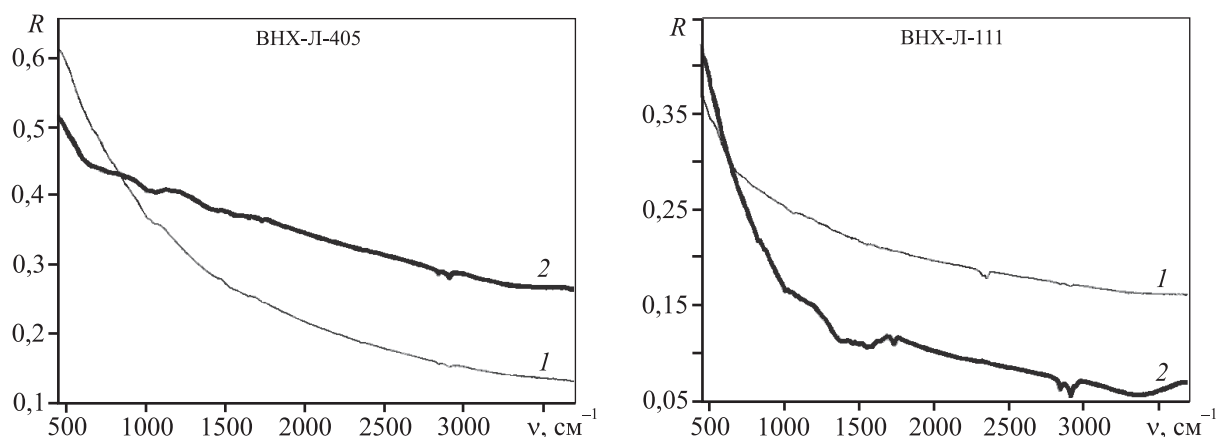


Рис. 1. ИК-спектры отражательной способности (R) цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридной среде с добавками исходных (1) и механоактивированных (2) ингибиторов группы циклогексиламин + бензотриазол

изменяется после МА, что свидетельствует о разном строении образующихся на поверхности металла Ме-алканов. Кроме того, группа полос ($\nu = 2815 \div 2820 \text{ см}^{-1}$), появляющаяся на низкочастотной стороне основной полосы $\nu(\text{CH})$, может

быть связана со свободной электронной парой атома N в $\text{Ag}-\text{N}-\text{CH}_3$ [25]. Присутствие карбонатов обнаруживается по поглощению в области деформационных колебаний иона $[\text{CO}_3^{2-}]$: ~ 706 , ~ 855 , ~ 879 и $\sim 880 \text{ см}^{-1}$, а также $1200-1700 \text{ см}^{-1}$,

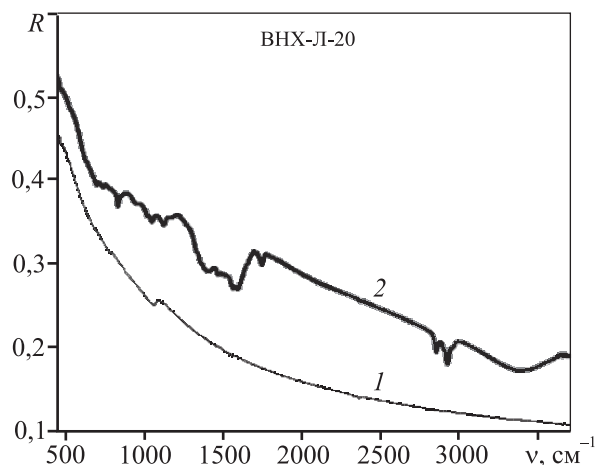
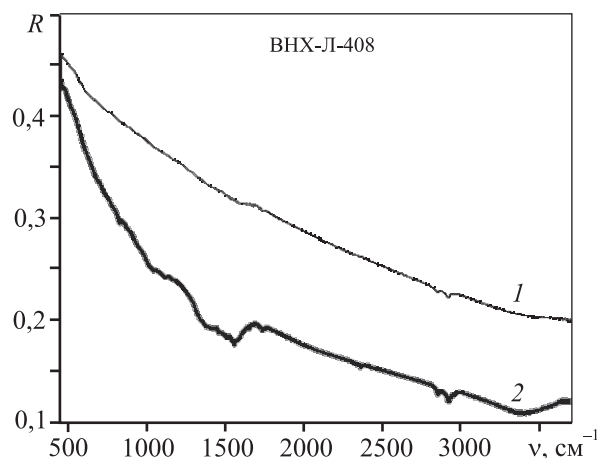
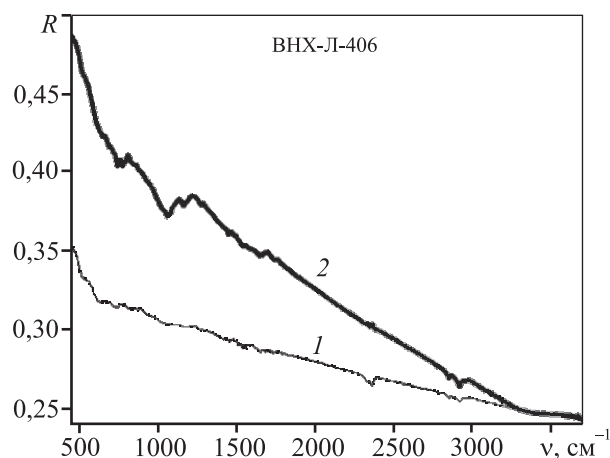


Рис. 2. ИК-спектры отражательной способности (R) цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридной среде с добавками исходных (1) и механоактивированных (2) ингибиторов группы морфолин + бензотриазол

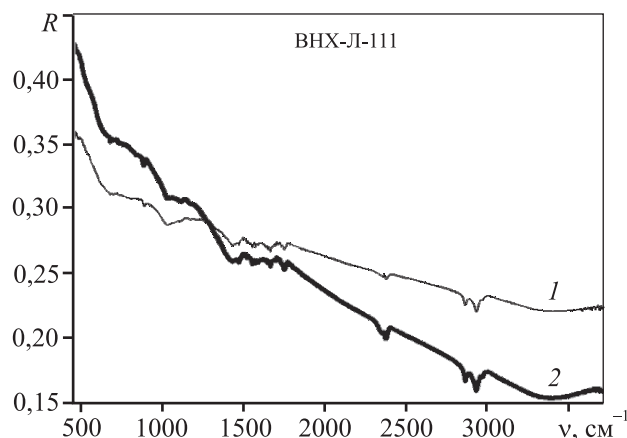
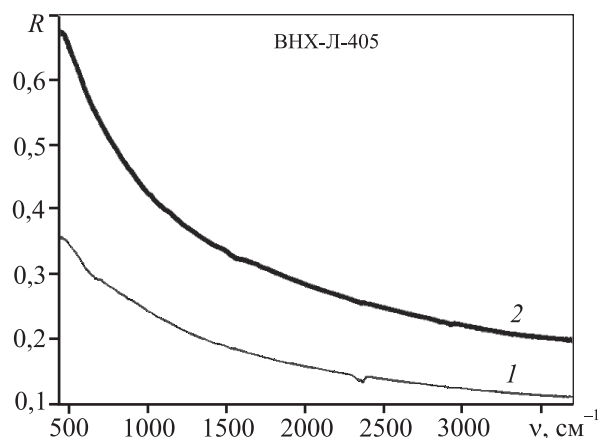


Рис. 3. ИК-спектры отражательной способности (R) цинкового покрытия после коррозии в боратной среде с добавками исходных (1) и механоактивированных (2) ингибиторов группы циклогексиламин + бензотриазол

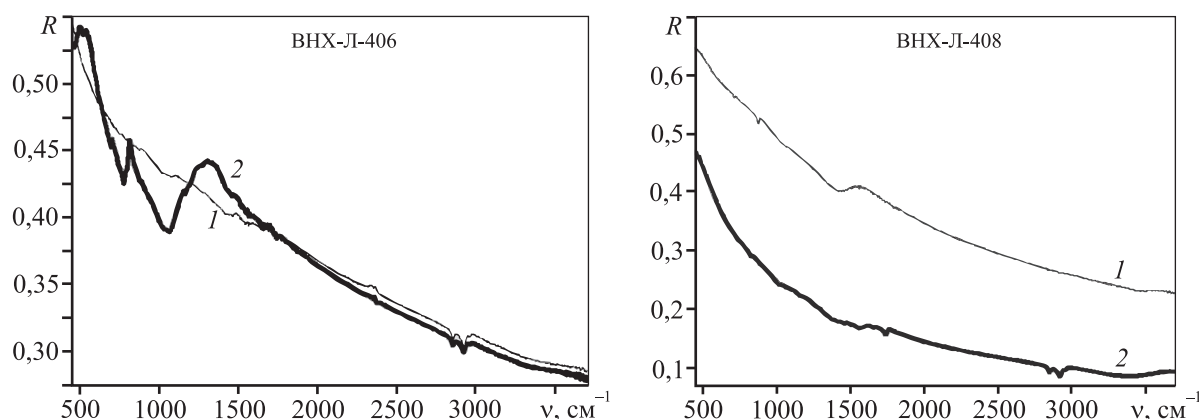


Рис. 4. ИК-спектры отражательной способности (R) цинкового покрытия после коррозии в боратной среде с добавками исходных (1) и механоактивированных (2) ингибиторов группы морфолин + бензотриазол

соответствующему симметричным и асимметричным валентным колебаниям [26, 27]. Широкая полоса в области «отпечатков пальцев» может быть приписана деформационным модам металл—ОН ($700\text{—}1100\text{ см}^{-1}$) [26]. Полоса $\nu = 3200\div 3600\text{ см}^{-1}$ обусловлена симметричными и асимметричными валентными колебаниями молекул воды и гидроксигрупп. Аналогичные результаты для Zn—ОН были получены авторами [18, 28] при исследовании атмосферной коррозии сплавов Zn—Mg и Zn—Al—Mg, а также в работах [29, 30, 31] по ИК- и КР-спектроскопическому анализу коррозии на Zn. Кроме того, в ИК-спектрах цинкового покрытия после коррозии с добавлением механоактивированных ингибиторов появляется мода карбоксилата ($\sim 1739\text{ см}^{-1}$).

Рассматривая разные группы исследованных нами ингибиторов, в каждой из них можно выделить ингибиторы, механоактивация которых незначительно повлияла на адсорбцию на цинковом покрытии при коррозии. При коррозии с добавлением ВНХ-Л-405 (циклогексиламин + бензотриазол) в ИК-спектрах отражения цинкового покрытия нет значимых пиков (рис. 1, 3). Это наблюдается для цинковых покрытий, протекорродировавших как в сульфатно-хлоридной, так и в боратной средах. Для группы морфолин + бензотриазол можно отметить ВНХ-Л-408. После добавления механоактивированного ингибитора в боратно-буферный раствор на спектре отражения цинковых покрытий заметны лишь пики валентных колебаний CH_3 и CH_2 и слабая широкая полоса в области колебаний гидроксигрупп и карбонат-иона (рис. 4). Однако в сульфатно-хлоридной среде (в присутствии ВНХ-Л-408 после МА) на

поверхности цинкового покрытия хорошо различимы адсорбированные (—OH)- и (—CO_3)-группы (см. рис. 2).

Для остальных ингибиторов после МА характерно увеличение адсорбции на поверхности цинковых покрытий. Добавление механоактивированного ингибитора ВНХ-Л-111 (циклогексиламин + бензотриазол) приводит к появлению в ИК-спектре отражения цинкового покрытия (см. рис. 1, 3) пиков, соответствующих колебаниям Ме-алканов, Ме—ОН воды и карбонат-иона. Механоактивированные ингибиторы из группы морфолин + бензотриазол — ВНХ-Л-406 и ВНХ-Л-20 (см. рис. 2, 4) — оказались наиболее интересными. Помимо характеристического поглощения групп, которые обсуждались выше, в спектрах отражения цинкового покрытия после коррозии с добавлением ингибиторов обнаружены дополнительные пики. Это пики при $\nu = 775$ и 690 см^{-1} (ВНХ-Л-406), отражающие валентные (—O—N=O) и деформационные (O—N=O) колебания в $\text{RCH}_2\text{—O—N=O}$ (цис.) соответственно [25]; для ВНХ-Л-20 — пики при $\nu = 775$ и 832 см^{-1} , характеризующие валентные (—O—N=O) и деформационные (O—N=O) колебания в $\text{RCH}_2\text{—O—N=O}$ (транс.) [25]. Определяющее значение в структуре этих ингибиторов, по-видимому, имеет морфолиновое кольцо.

Зеркальное отражение под углом, близким к нормальному, позволяет проанализировать пленки толщиной порядка $10\text{—}20\text{ мкм}$. При этом интенсивность сигнала прямо пропорциональна толщине пленок [32]. После коррозии в растворе с добавлением ингибиторов интенсивность ИК-поглощения оксидо-гидроксидных веществ и карбонатов на цинковом покрытии незначительно отличается. Для

ингибиторов на основе морфолина и бензотриазола интенсивность выше, чем для ингибиторов на основе циклогексиламина и бензотриазола, а значит, и образованная пленка имеет большую толщину.

На рис. 5—9 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной (рис. 5, 7, 9) и боратной (рис. 6, 8) средах после коррозии с исход-

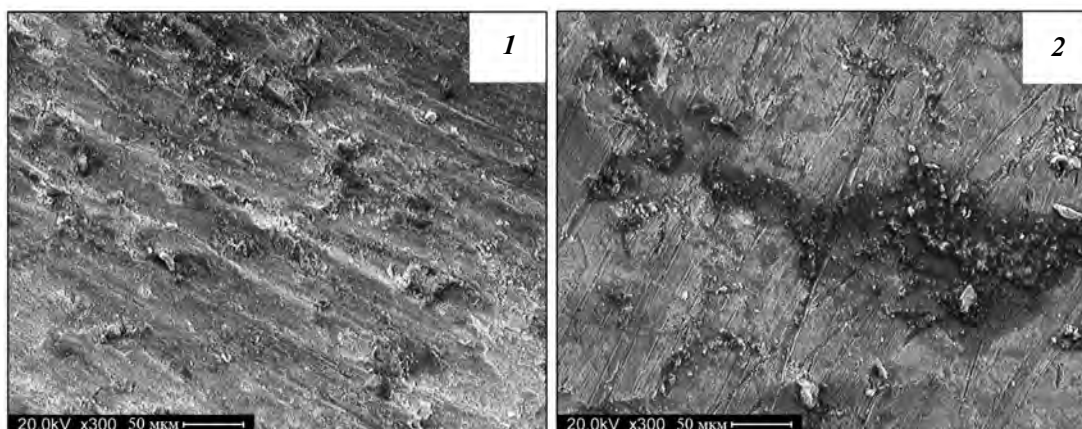


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридном растворе с добавлением ВХХ-Л-405: исходного (1) и механоактивированного (2)

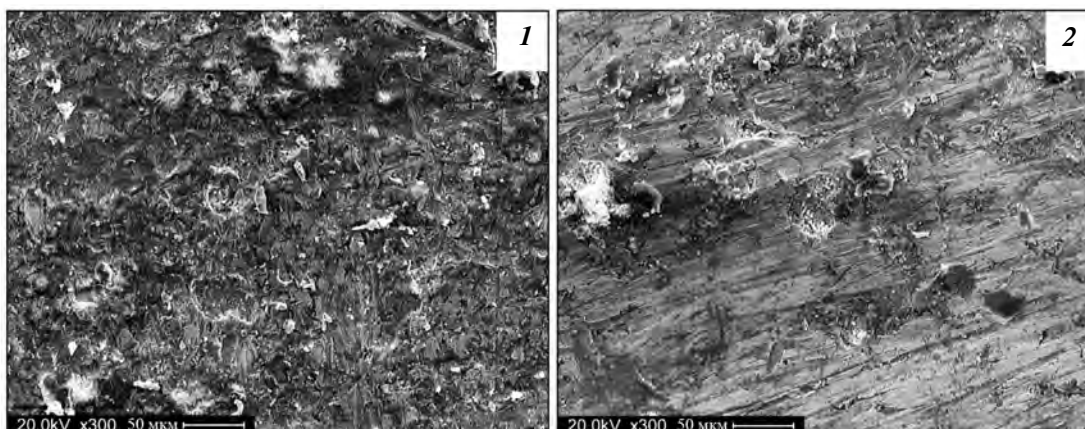


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в боратном растворе с добавлением ВХХ-Л-405: исходного (1) и механоактивированного (2)

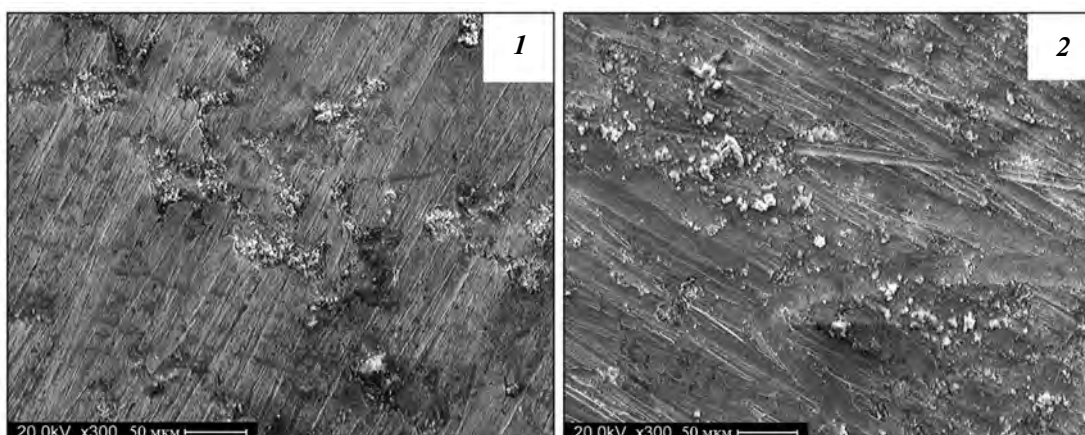


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридном растворе с добавлением ВХХ-Л-408: исходного (1) и механоактивированного (2)

ными и механоактивированными ингибиторами. Для сравнения приведено изображение поверхности цинкового покрытия после коррозии в обеих средах без добавления ингибиторов (рис. 10).

Топография поверхности цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридной среде с добавлением ингибиторов первой группы (циклогексиламин + бензотриазол) отличается от коррозии с

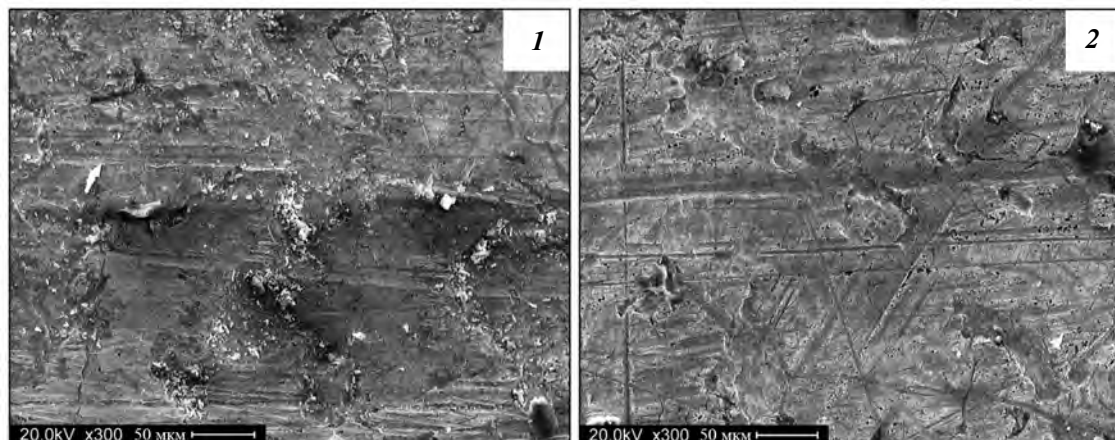


Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в боратном растворе с добавлением ВНХ-Л-408: исходного (1) и механоактивированного (2)

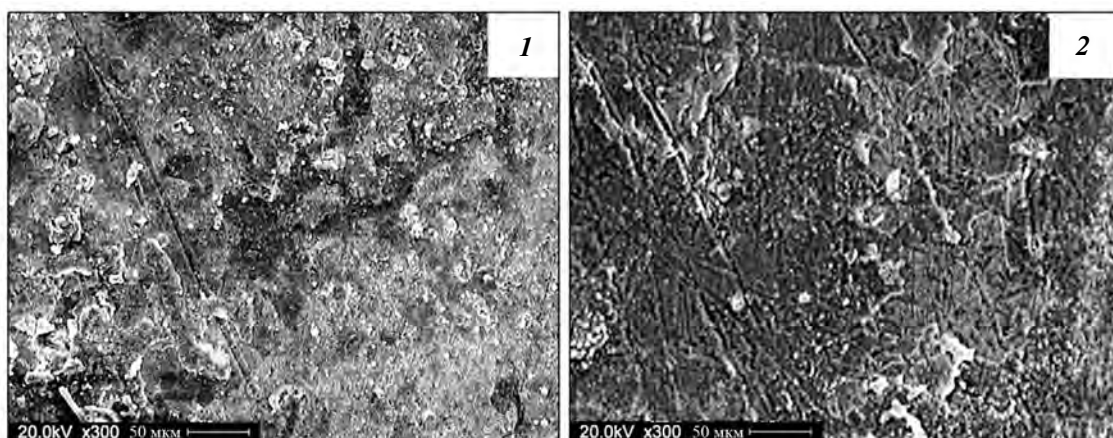


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридном растворе с добавлением ВНХ-Л-20: исходного (1) и механоактивированного (2)

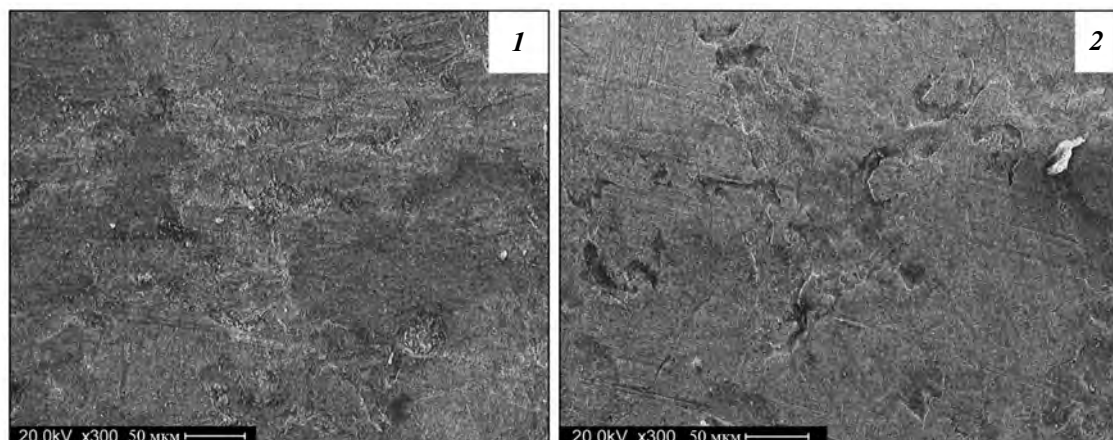


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии без добавления ингибиторов в сульфатно-хлоридном (1) и боратном (2) растворах

использованием ингибиторов второй группы (морфолин + бензотриазол). В первом случае на поверхности появляются «чешуйчатые» отслоения (см. рис. 5) а во втором — «крупинчатые» (рис. 7, 9). При этом время экспозиции всех образцов в коррозионной среде было одинаковым и составляло 3 ч.

На поверхности цинковых покрытий после коррозии в обеих коррозионных средах с добавлением как исходных, так и механоактивированных ингибиторов обеих групп наблюдается питтинговая коррозия. Размеры питтингов составляют порядка 1–10 мкм. Глубина питтингов меньше толщины цинкового покрытия, о чем свидетельствуют результаты рентгеновского микроанализа. На поверхности покрытия после коррозии в коррозион-

ных средах без добавления ингибиторов питтинги единичные (см. рис. 10).

Однако явной зависимости относительной скорости коррозии от химического состояния не выявлено (табл. 1, 2). Скорость коррозии цинкового покрытия в табл. 1, 2 рассчитана относительно скорости коррозии в коррозионных средах без добавления ингибиторов [13, 14].

Анализ рентгеновских дифрактограмм ингибиторов (рис. 11) показал, что кристаллическая структура всех исследованных ингибиторов после МА (2 ч) не изменилась. Наблюдаются незначительное уменьшение интенсивности и уширение рефлексов, связанные с диспергированием и искажением кристаллической решетки [13, 14].

Таблица 1

Относительная скорость коррозии цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной и боратной средах с добавлением исходных и механоактивированных ингибиторов на основе бензотриазола и циклогексиламина

Ингибитор		Коррозионная среда	Отн. скорость коррозии, мм/год
ВНХ-Л-111	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$0,8 \pm 0,2$
		Боратная	$1,3 \pm 0,1$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$1,2 \pm 0,1$
		Боратная	$0,9 \pm 0,2$
ВНХ-Л-405	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$2,1 \pm 0,1$
		Боратная	$1,1 \pm 0,1$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$1,1 \pm 0,2$
		Боратная	$0,9 \pm 0,2$

Таблица 2

Относительная скорость коррозии цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной и боратной средах с добавлением исходных и механоактивированных ингибиторов на основе бензотриазола и морфолина

Ингибитор		Коррозионная среда	Отн. скорость коррозии, мм/год
ВНХ-Л-20	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$0,4 \pm 0,1$
		Боратная	$0,7 \pm 0,2$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$0,3 \pm 0,1$
		Боратная	$1,5 \pm 0,2$
ВНХ-Л-406	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$0,3 \pm 0,1$
		Боратная	$0,4 \pm 0,1$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$0,4 \pm 0,1$
		Боратная	$0,8 \pm 0,2$
ВНХ-Л-408	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$0,9 \pm 0,2$
		Боратная	$2,5 \pm 0,3$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$0,5 \pm 0,1$
		Боратная	$0,3 \pm 0,1$

На рис. 11, *а* представлены рентгенограммы образцов ВНХ-Л-20 в исходном состоянии и после МА в течение 2 ч. Определено, что возможной структурной группой исходного порошка является Р21/с (моноклинная). При МА наблюдаются снижение интенсивности линий и их смещение в область меньших углов 2θ . При этом происходит уменьшение всех параметров решетки при сохранении пространственной группы. При МА сокращаются области когерентного рассеяния (ОКР), которые коррелируют с размерами кристаллитов,

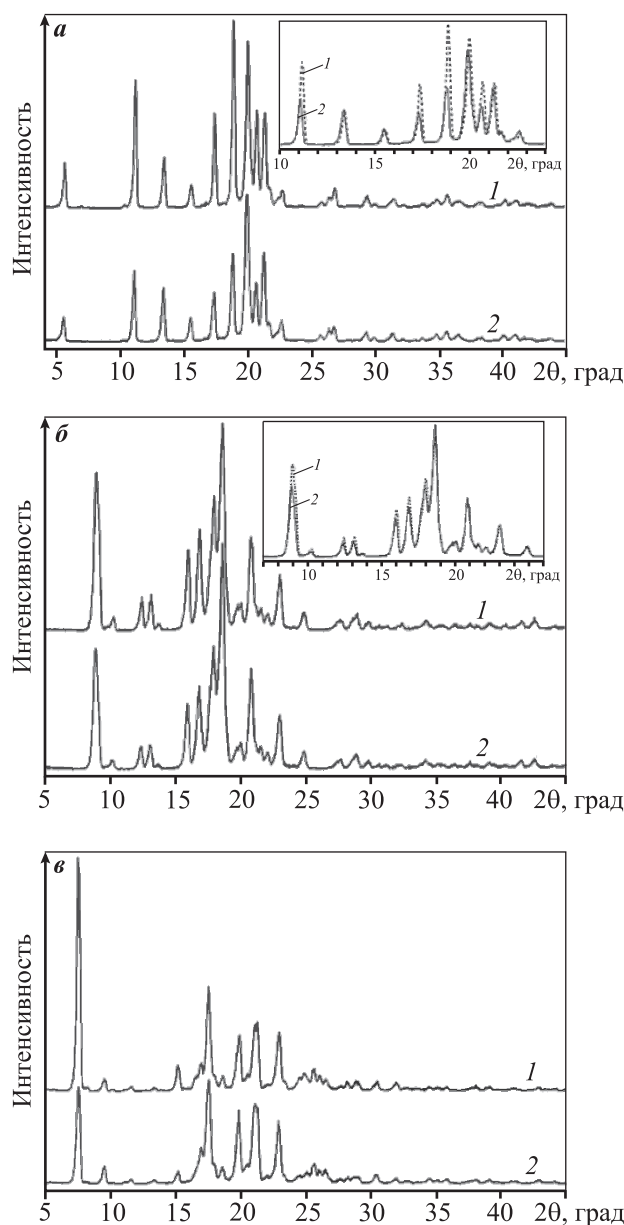


Рис. 11. Рентгенограммы образцов ВНХ-Л-20 (*а*), ВНХ-Л-111 (*б*) и ВНХ-2-405 (*в*)

1 — исходный образец, 2 — после МА в течение 2 ч

а уровень микронапряжений кристаллической решетки практически не изменяется.

На рис. 11, *б* приведены рентгенограммы образцов ВНХ-Л-111 в исходном состоянии и после МА. Установлено, что возможной структурной группой является Р21/с (моноклинная). При МА отмечаются снижение интенсивности и сдвиг пиков в малоугловой области, в то время как в области углов 2θ больше 20° рентгенограммы практически идентичны как по положению пиков, так и по их интенсивности. Пространственная группа сохраняется, а все параметры решетки увеличиваются. Кроме того, размер кристаллитов не меняется, а уровень микронапряжений кристаллической решетки повышается.

На рис. 11, *в* представлены рентгенограммы образцов ВНХ-Л-405 в исходном состоянии и после МА. Видны небольшие изменения в интенсивности некоторых линий, а в остальном рентгенограммы совпадают. При МА уменьшаются размеры кристаллитов, уровень микронапряжений увеличивается.

В рентгеноэлектронных N1s-спектрах исследованных ингибиторов снижается интенсивность компоненты от атомов третичного азота ($=N=$), при этом интенсивность компоненты от атомов азота в группе $NH-$ растет. Для ингибитора ВНХ-Л-407 этот эффект наблюдается после МА продолжительностью более 10 ч. В водных растворах соотношение протонированной ($NH-$) и непротонированной ($=N-$) форм ингибиторов рассчитывается из величины рН.

Выявлено, что соотношение концентраций протонированной и непротонированной форм (W) всех МА-ингибиторов, за исключением ВНХ-Л-407, в коррозионных растворах уменьшается по сравнению с растворами исходных ингибиторов (табл. 3). Величина W для исходного и механоактивированного (2 ч) ВНХ-Л-407 в растворах различается незначительно. В сульфатно-хлоридном растворе с механоактивированным (10 ч) ингибитором ВНХ-Л-407 величина W снижается до $-5,28$, а в боратном растворе до $-5,10$, что свидетельствует о повышении степени деструкции ингибитора с ростом времени механоактивации.

Атом азота в исследованных ингибиторах является «якорным» атомом, ответственным за взаимодействие молекулы ингибитора с поверхностью металла.

Изменение химического состояния «якорного» атома приводит к изменению механизма формиро-

Таблица 3

Соотношение концентраций протонированной и непротонированной форм ингибиторов в коррозионных растворах
 $(W = -\lg ([\text{протонированная форма}] / [\text{непротонированная форма}]))$

Ингибитор	Сульфатно-хлоридный раствор (pH = 7,2)	Боратно-буферный раствор (pH = 6,6)
ВНХ-Л-407	Исходный	–4,82
	МА (2 ч)	–4,64
	МА (10 ч)	–5,28
ВНХ-Л-405	Исходный	–4,53
	МА (2 ч)	–5,65
ВНХ-Л-111	Исходный	–4,65
	МА (2 ч)	–5,38
ВНХ-Л-406	Исходный	–5,03
	МА (2 ч)	–5,15
ВНХ-Л-408	Исходный	–4,68
	МА (2 ч)	–8,60
ВНХ-Л-20	Исходный	–5,19
	МА (2 ч)	–6,90

вания ингибирующего действия вещества. Механизм взаимодействия азотсодержащих ингибиторов типа ВНХ-Л в данной работе не исследовался, однако можно заключить, что именно протонирование атома азота при МА в шаровой планетарной мельнице является причиной изменения скорости коррозии цинкового покрытия и различия топографии корродировавшей поверхности в сульфатно-хлоридной и боратной средах с добавлением ингибиторов состава бензотриазол + морфолин и бензотриазол + циклогексиламин.

Заключение

Скорость коррозии цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной и боратной средах в присутствии исходных и механоактивированных ингибиторов на основе бензотриазола практически не изменяется по сравнению со скоростью коррозии цинкового покрытия в этих же средах без ингибиторов.

При коррозии цинкового покрытия в присутствии ингибиторов состава циклогексиламин + бензотриазол и морфолин + бензотриазол на

поверхности прокорродировавшего цинкового покрытия адсорбируются гидроксид- и карбонат-ионы. Активность ингибиторов обеих групп усиливается после механоактивации (2 ч), что проявляется в увеличении интенсивности ИК-поглощения, соответствующей колебаниям (–ОН) и (–СО₃)-групп. Толщина адсорбированных пленок несколько больше для группы ингибиторов морфолин + бензотриазол по сравнению с группой циклогексиламин + бензотриазол. Морфология цинкового покрытия, прокорродировавшего в присутствии ингибиторов группы циклогексиламин + бензотриазол, отличается от таковой при использовании ингибиторов группы морфолин + бензотриазол: в первом случае формируется чешуйчатая поверхность, а во втором — крупинчатая. Возможно, этот эффект отражает особенности механизма и кинетики взаимодействия ингибиторов разных групп с поверхностью цинкового покрытия.

В присутствии исходных и механоактивированных (2 ч) ингибиторов обеих групп наблюдается питтинговая коррозия цинкового покрытия в рассматриваемых коррозионных средах. При этом в условиях коррозии глубина питтингов меньше толщины цинкового покрытия.

Работа поддержана грантом РФФИ p_а №16-42-180814.

Литература/References

1. Leygraf C., Graedel T. Atmospheric corrosion. 2-nd ed. New Haven, USA: John Wiley and Sons. Inc., 2016.
2. Sastri V.S., Ghali E., Elboujdaini M. Practical solutions. Corrosion prevention and protection. England: John Wiley and Sons. Ltd., 2012. P. 461–551.
3. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M.S., Cole I.S. Corrosion of zinc as a function of pH. *Corrosion*. 2012. Vol. 68. No. 1. P. 015009-1-015009-9.
4. Desai M.N., Rana S.S., Gandhi M.H. Corrosion inhibitors for zinc. *AntiCorros. Methods Mater.* 1973. Vol. 20. Iss. 12. P. 3–6. <http://doi.org/10.1108/eb006939>.
5. Aramaki K. Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution. *Corros. Sci.* 2001. Vol. 43. Iss. 10. P. 1985–2000.
6. Wang K., Pickering H.W., Weil K.G. Corrosion inhibition of zinc by benzotriazole with electrochemical quartz crystal microbalance. *J. Electrochem. Sci.* 2003. Vol. 150. No. 41. P. 176–180.
7. Экимик В.В., Бережная А.Г., Святая М.К. Ингибирование стадий растворения цинка некоторыми акридинами. *Защита металлов*. 2001. No. 6. С. 589–591.

- Akimik V.V., Berezhnaya G.A., Svyataya M.K. Inhibition of stages of solution of the zinc some acridinae. *Zashchita metallov*. 2001. No. 6. P. 589—591 (In Russ.).
8. Ličina S., Ostojić J., Gutić S., Cacan M. Influence of chloride ions on various corrosion resistance of zinc coating. *Bull. Chem. Technol. Bosnia Herzeg.* 2015. No. 44. P. 33—38.
9. Mani N., Iyer Venkatakrishna S., Bahadur Lai. Influence of anions on the inhibition of corrosion of zinc in acidic solutions by N-heterocyclics. *Bull. Electrochem.* 2003. Vol. 19. No. 21. P. 53—60.
10. Mani N., Iyer Venkatakrishna S., Bahadur Lai. Pyridine and its derivatives as inhibitors for the corrosion of zinc in acidic solutions. *J. Electrochem. Soc. India.* 2003. Vol. 52. No. 1. P. 23—28.
11. Fattah A.A.A., Mabrouk E.M., Elgalil R.M.A., Ghoneim M.M. N-heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for Zn in HCl acid solutions. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1991. Vol. 1. P. 48—53.
12. Wippermann K., Schaltze J.W., Kessel R., Penninger T. The inhibition of zinc corrosion by bisaminotriazole and other triazole derivatives. *Corros. Sci.* 1991. Vol. 32. P. 205—223.
13. Muller B., Imblo G. Heterocycles as corrosion inhibitors for zinc pigments in aqueous alkaline media. *Corros. Sci.* 1996. Vol. 38. P. 293—300.
14. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач: Аналитический обзор. *Сер. Экология*. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. Вып. 79.
- Lomovskii O.I., Boldyrev V.V. Mechanochemistry in solving environmental problems: Analytical review. *Ser. Ecology*. Novosibirsk: GPNTB SB RAS, 2006. Iss. 79 (In Russ.).
15. Cleramunt R.M., Lopez C., Sanz D., Elguero J. Mechano heterocyclic chemistry: grinding and ball milling. *Adv. Hetr. Chem.* 2014. Vol. 112. P. 117—143.
16. Шахтшнейдер Т.П. Влияние механических воздействий на физико-химические свойства лекарственных веществ: Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2013.
- Shakhtshneider T.P. The influence of mechanical treatment on the physico-chemical properties of medicinal substances: Dissertation of Dr. Sci. (Chem.). Novosibirsk: SSCM SB RAS, 2013 (In Russ.).
17. Алексеев В.В. Оптическая изомерия и фармакологическая активность лекарственных препаратов. *Сорос. образ. журн.* 1998. No. 1. С. 49—55.
- Alekseev V.V. Optical isomerism and pharmacological activity of medicinal preparations. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*. 1998. No. 1. P. 49—55 (In Russ.).
18. Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Karban O.V., Muhgalin V.V., Senkovski B.V., Ladjanov V.I. Mechanical activation effect on structure, physicochemical, and biological properties of potassium orotate/magnesium orotates. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 283. P. 012004.
19. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986.
- Reshetnikov S.M. Acid inhibitors of metals corrosion. Leningrad: Khimiya, 1986 (In Russ.).
20. Плетнев М.А., Решетников С.М., Тернавцева И.В., Шабанова И.Н., Понамарева И.Л., Добышева Л.В. Особенности ингибирующего действия четвертичных солей аммония, фосфония и arsonия при коррозии железа в серной кислоте. *Защита металлов*. 1990. Т. 26. No. 1. С. 144—147.
- Pletnev M.A., Reshetnikov S.M., Ternavtseva I.V., Shabanova I.N., Ponamareva I.L., Dobysheva L.V. Features of inhibitory action of quaternary ammonium salts, phosphonium and arsonia during corrosion of iron in sulfuric acid. *Zashchita metallov*. 1990. Vol. 26. No. 1. P. 144—147 (In Russ.).
21. Решетников С.М., Плетнев М.А., Макарова Л.Л. Особенности влияния четвертичных солей аммония на анодное растворение железа в соляной кислоте. В сб. *Тез. 9-го Всесоюз. симп. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах»*. Тарту: Изд-во Тартуского гос. ун-та, 1991. С. 152—154.
- Reshetnikov S.M., Pletnev M.A., Makarova L.L. Features of the influence of quaternary ammonium salts on the anodic dissolution of iron in hydrochloric acid. In: *Theses 9-th All-Union. simp. «Double layer and adsorption on solid electrodes»*. Tartu: Publ. house of Tartu State University, 1991. P. 152—154 (In Russ.).
22. Плетнев М.А., Ширококов И.Б., Бутолина О.В., Решетников С.М. Влияние тетраалкиламмониевых солей на электропроводность кислых бромидных растворов. *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 1137—1145.
- Pletnev M.A., Shirobokov I.B., Butolina O.V., Reshetnikov S.M. Influence of tetralkylammonium salts on the electrical conductivity of acidic solutions. *Elektrokhimiya*. 1993. Vol. 29. P. 1137—1145 (In Russ.).
23. Ширококов И.Б., Корепанова Т.А., Плетнев М.А., Решетников С.М. Влияние неорганических и органических катионов на электропроводность кислых бромидных растворов. *Защита металлов*. 1994. Т. 30. No. 6. С. 620—623.
- Shirobokov I.B., Korepanova T.A., Pletnev M.A., Reshetnikov S.M. Influence of inorganic and organic cations on the conductivity of acidic bromidic solutions. *Zashchita metallov*. 1994. Vol. 30. No. 6. P. 620—623 (In Russ.).
24. Плетнев М.А., Ширококов И.Б., Овечкина О.Е., Решетни-

- ков С.М. Влияние солей тетраалкиламмония на катодное выделение водорода в концентрированных кислых бромидных растворах. *Защита металлов*. 1995. Т. 31. No. 4. С. 351—355.
- Pletnev M.A., Shirobokov I.B., Ovechkina O.E., Reshetnikov S.M. The effect of tetraalkylammonium on the cathode of hydrogen in concentrated acid solutions. *Zashchita metallov*. 1995. Vol. 31. No. 4. P. 351—355. (In Russ.).
25. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Практик. рук-во. Пер. с англ. Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн. Под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965.
- Nakanisi K. Infrared absorption spectroscopy. Tokyo: Holden Day, 1962. Moscow: Mir, 1965 (In Russ.).
26. Накамото К. ИК-спектры и КР-спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991.
- Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4-th ed. John Wiley and Sons. Inc., 1986.
27. Dana W. Mayo, Foil A. Miller, Robert W. Hannah. Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. New Jersey: John Willey and Sons, 2003.
28. Prosek T., Nazarov A., Thierry U., Serak J. Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions. *Corros. Sci.* 2008. Vol. 50. P. 2216—2231.
29. Persson D., Thierry D., LeBozec N., Prosek T. In situ infrared reflection spectroscopy studies of the initial atmospheric corrosion of Zn—Al—Mg coated steel. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 72. P. 54—63.
30. Jayasree R.S., Pillai V.P. Mahadevan, Nayar V.U., Odnevall I., Keresztury G. Raman and infrared analysis of corrosion products on zinc $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 474—478.
31. Diler E., Rioual S., Lescop B., Thierry D., Rouvellou B. Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 65. P. 178—186.
32. Hosseinpour S., Johnson M. Vibrational spectroscopy in studies of atmospheric corrosion. *Materials*. 2017. Vol. 10. P. 413. <http://doi:10.3390/ma10040413>.