

УДК 620.197.3

## ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВИХ ОБРОБОК СПЛАВІВ ЗАЛІЗА, МАГНІЮ ТА АЛЮМІНІЮ НА ХАРАКТЕР ЗМОЧУВАННЯ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ

З. В. СЛОБОДЯН, Л. А. МАГЛАТЮК, Р. Б. КУПОВИЧ

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Вивчено крайові кути змочування водою, аліфатичними спиртами, монокарбоновими кислотами та деякими інгібіторами поверхні маловуглецевої та нержавної сталей, міді, латуні, алюмінієвих і магнієвих сплавів. Показано, що поверхня металів з пасивною плівкою гідрофобніша, ніж мало-та середньовуглецевих сталей і магнію. Плазмоелектролітне оксидування сплавів алюмінію та магнію посилює гідрофільність їх поверхонь. Введення до складу оксидокерамічного покриття хрому сприяє гідрофобізації поверхні. Механо-імпульсне зміцнення сталі, формуючи на поверхні наноструктури, гідрофобізує її та підвищує адсорбцію поверхнево-активних речовин. Попередня пластична деформація 2,5...15% посилює змочування водою поверхні, збільшуючи адсорбцію органічних інгібіторів та дещо знижуючи адсорбцію неорганічних. Експлуатаційна деградація трубної сталі (30 років) зменшує крайові кути змочування, значення яких сумірні з такими ж для пластично деформованої сталі за деформації 2,5%.

**Ключові слова:** *поверхнева енергія, крайовий кут змочування, термодинамічна робота адгезії, механо-імпульсна обробка, оксидокерамічні покриття, відносне видовження.*

Поверхня металу не тільки геометрично та топографічно складна, але й має неоднорідне силове поле, що спричиняє різну адсорбційну, хімічну та корозійну активність металу. Грані, ребра, кути кристалів, які виходять на поверхню, характеризуються різною поверхневою енергією, що проявляється в неоднаковій реакційній здатності окремих ділянок. Через впорядкованість структури активність поверхні зменшується, а внаслідок диспергування поверхневого шару, навпаки, збільшується [1]. Тому поверхневі обробки, зокрема механо-імпульсні, які здрібнюють поверхневий шар металу, повинні посилювати адсорбційні процеси, а також хімічну та електрохімічну взаємодію металу зі середовищем.

Поверхневі явища на межі поділу фаз газ–рідина–метал – це не лише адсорбція, а й змочування, які є первинними актами в корозійному та корозійно-механічному руйнуванні. Оскільки адсорбція поверхнево-активних речовин (ПАР) безпосередньо пов'язана зі змочуванням, то залежатиме від поверхневої активності і металу, і середовища. Поверхнева активність останнього пов'язана із розчинністю його компонентів: що вона менша, то вища поверхнева активність. Поверхнево-активні середовища – це переважно розчини органічних речовин у воді, які, адсорбуючись на поверхні металу, знижують поверхневу енергію, внаслідок чого полегшується утворення нових поверхонь, а отже, зменшується втомна міцність [2].

Електроліти, наприклад NaCl, є поверхнево-інактивними речовинами, але такими, що дещо збільшують поверхневий натяг. Зокрема, в розчині NaCl іони  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  втягуються в об'єм фази сильніше, ніж молекули води, внаслідок інтенсивнішої взаємодії  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$  проти  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ . Додатково накладається і кулонівська взаємодія  $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$ , через що поверхневий шар розчину збіднюється електролітом [1].

*Контактна особа:* З. В. СЛОБОДЯН, e-mail: maglatyuk@ipm.lviv.ua

Молекули спиртів чи карбонових кислот, навпаки, витісняються з об'єму в поверхневі шари і накопичуються на межі поділу рідина–метал. Внаслідок несиметричної будови молекул спиртів та органічних кислот функціональні групи OH та COOH орієнтуються у водну фазу, а вуглеводневий ланцюг – до поверхні металу. Поверхнева активність, а отже, і схильність до адсорбції зростають у 3–3,5 рази зі збільшенням вуглеводневого ланцюга на одну ланку –CH<sub>2</sub>– [3].

За результатами дослідження змочування різних металів з неоднаковим станом поверхні можна диференціювати вплив ПАР на їх взаємодію з рідким середовищем. Процеси змочування характеризує термодинамічна робота адгезії  $W_{adh}$ , яка є роботою розриву міжфазного поверхневого шару та описується об'єднаним рівнянням Дюпре–Юнга [4]

$$W_{adh} = \sigma_{lg} (1 + \cos \vartheta). \quad (1)$$

де  $\sigma_{lg}$  – поверхневий натяг на межі рідина–газ, N/m;  $\vartheta$  – крайовий кут змочування рідиною твердого тіла, град.

Нижче встановлено вплив природи металів та стану поверхні на її змочуваність електролітами і ПАР.

**Матеріали та методика.** Досліджували зразки зі сталі 10 та з цієї ж сталі, пластично деформовані розтягом, сталі 40X (після імпульсного поверхневого зміцнення) [5], армо-Fe, нержавної сталі 12X18H10T, міді (М3), латуні (Л60), магнієвого (МА18) та алюмінієвого (Д16) сплавів. Оксидокераміку на сплавах МА18 та Д16 синтезували в анодно-катодному режимі за густини струму 20 A/dm<sup>2</sup> та співвідношення між густинами катодного  $i_c$  та анодного  $i_a$  струмів, рівного одиниці. Для синтезу оксидокерамічних покривів використовували такі електроліти: 3 g/l KOH + 2 g/l  $n\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2$  (№ 1), 3 g/l KOH + 2 g/l  $n\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2$  + 0,1 g/l CrO<sub>3</sub> (№ 2) та 3 g/l KOH + 4 g/l  $n\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2$  (№ 3) [6].

**Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики аліфатичних спиртів та монокарбонових кислот**

Показники Сполука	Молекулярна маса	Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^{-3}$ , N/m	Розчинність у воді, g/100 g H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	18	72,75	–
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	22,03	∞
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	88	25,16	2,6
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	102	24,08	1,0
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	116	24,48	0,09
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	130	26,06	–
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH	158	26,72	–
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	74	26,7	∞
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	102	26,35	3,7
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	116	28,05	0,89

Поверхню зразків перед дослідженнями кутів змочування та синтезом оксидокерамічних покривів шліфували до шорсткості  $R_a = 0,63 \mu\text{m}$ . Покриви синтезували в електролітах № 1 та 2 на сплаві МА18 і в № 1 та 3 – на сплаві Д16. Як ПАР вивчали спирти гомологічного ряду метанолу та монокарбонові кислоти (табл. 1), інгібітори КОРСОЛ-2, похідні піридину, корозивним середовищем слугували дистильована вода та 3%-й розчин NaCl. Поверхневий натяг визначали методом найбільшого тиску бульбашок повітря [7]. Крайові кути змочування вимірювали на установці [8], в якій система дзеркал проектує профіль краплі на екран. Активність ПАР розраховували за формулою

$$g = (\sigma_0 - \sigma) / C, \quad (2)$$

де  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  – поверхневі натяги розчинника та розчину, N/m;  $C$  – концентрація розчину, M, а термодинамічну роботу адгезії  $W_{adh}$  цих речовин до поверхні металів – за формулою (1).

**Результати та обговорення.** Поверхневий натяг вказаних аліфатичних спиртів та монокарбонових кислот значно менший, ніж води, і різняться лише в межах кількох одиниць. Крайові кути змочування поверхні всіх досліджуваних металів зневодненими спиртами та кислотами виміряти практично неможливо через їх повне розтікання. Тому вивчали їх водні розчини ( $10^{-2}$  M), що цілком справедливо, оскільки ПАР концентруватимуться в поверхневих шарах краплі і безпосередньо контактуватимуть з металом.

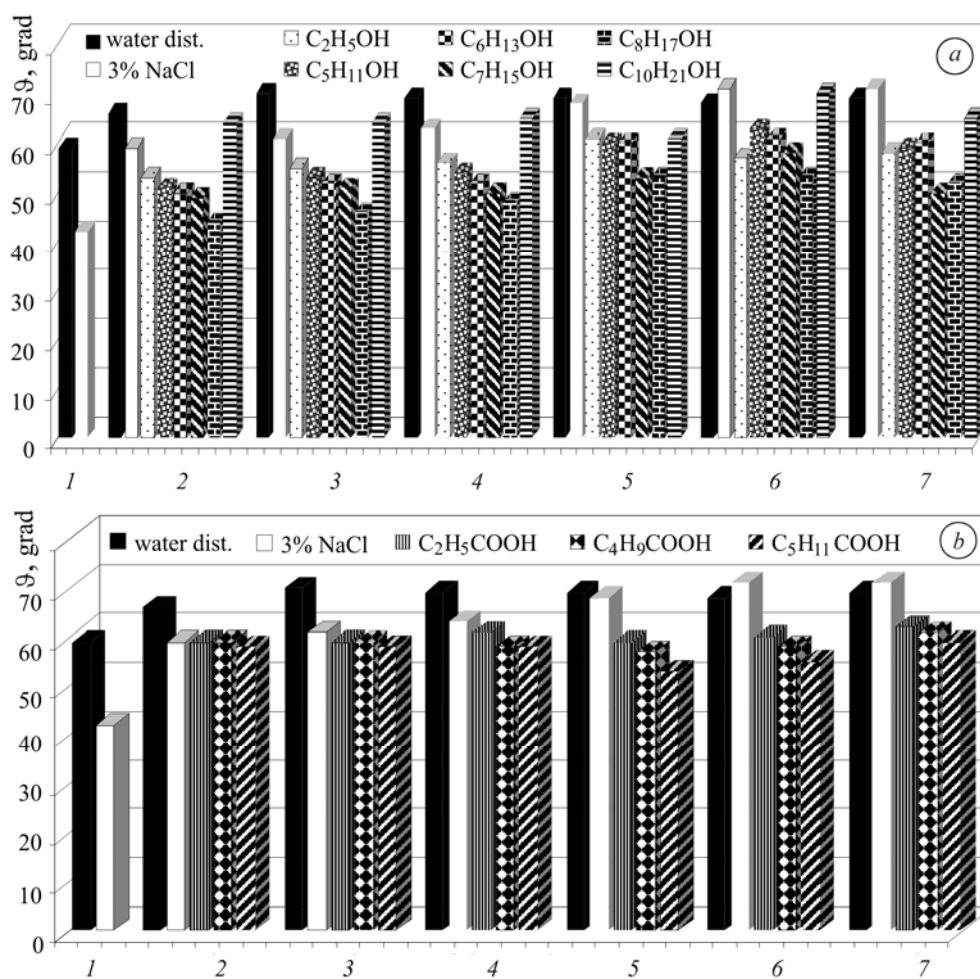


Рис. 1. Вплив природи металу на крайові кути змочування розчинами спиртів (а) та карбонових кислот (b): 1 – Mg; 2 – сталь 10; 3 – армко-Fe; 4 – нержавна сталь; 5 – Cu; 6 – латунь; 7 – Al.

Fig. 1. Influence of metal nature on limiting wetting angles by alcohols (a) and carboxylic acids (b) solutions: 1 – Mg; 2 – steel 10; 3 – armco-iron; 4 – stainless steel; 5 – Cu; 6 – brass; 7 – Al.

*Вплив природи металу на змочування водою та 3%-им розчином NaCl.* Крайові кути змочування поверхні електролітами залежать від природи металу. Зокрема, найкраще змочуються водою та 3% NaCl поверхня магнію (рис. 1). Найнижча гідрофільність властива латуні та алюмінію. За її зменшенням метали роз-

міщаються в ряд  $Mg < \text{сталь } 10 < \text{армко-Fe} < \text{нержавна сталь} < Cu < Al < \text{латунь}$ . Отже, закономірності змочування тут подібні. Метали, покриті пасивними плівками, гідрофобніші, ніж магній чи сталь 10.

*Вплив стану поверхні на змочування.* Встановлено, що поверхня сплаву МА18 із нанесеним оксидокерамічним покритвом в електроліті № 1 гідрофілізується (рис. 2а). Полірування зменшує її гідрофільність під час змочування водою і 3% NaCl. Через пористість крапля нестабільна в часі (рис. 3). Зокрема, впродовж 3 тін крайовий кут змочування зменшується з 36 до 7 grad, що пов'язане із капілярним заповненням пор. Такий ефект можна використати для оцінювання пористості покритву.

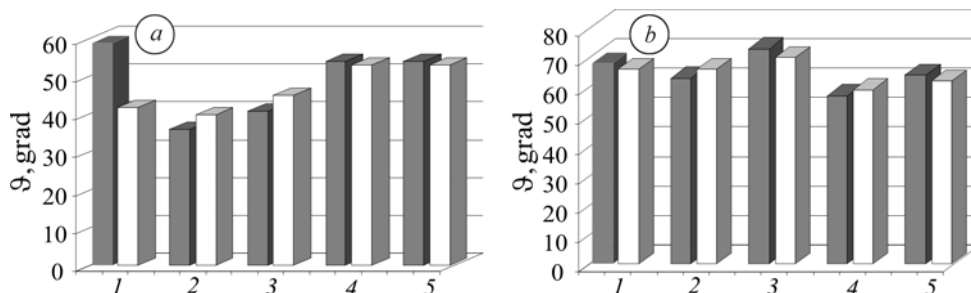


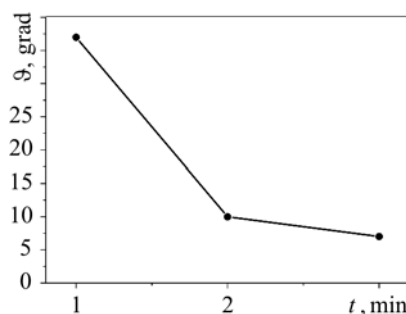
Рис. 2. Змочування поверхні сплавів МА18 (а) та Д16 (b) без покритву (1), а також з оксидокерамічними покритвами, синтезованими в електролітах № 1 та 2 без (2, 4) та з (3, 5) поліруванням; ■ – дистильована вода, □ – 3% NaCl.

Fig. 2. The surface wetting of MA18 (a) and D16 (b) alloys (1) and coatings with oxideceramic coatings synthesized in the electrolyte № 1 and 2 without (2, 4) and after (3, 5) polishing; ■ – distilled water, □ – 3% NaCl.

Оксидокерамічний покритв на сплаві МА18, синтезований в електроліті № 2, має значно вищі кути змочування водою і 3% NaCl, ніж в електроліті № 1. У цьому випадку полірування не змінює крайових кутів змочування. Після введення хрому міняються пористість покритву та природа поверхневого шару, який, очевидно, набуває пасивних властивостей, що підтверджують описані вище закономірності.

Рис. 3. Залежність крайових кутів змочування поверхні оксидокерамічного покритву на сплаві МА18, синтезованого в електроліті № 1, від часу експозиції.

Fig. 3. Dependence of the limiting angles of surface wetting of oxideceramic coatings synthesized in the electrolyte № 1, on exposition time.



Алюмінієвий сплав Д16 гірше змочується водою та 3% NaCl, ніж сплав МА18 (рис. 2b). Оксидна плівка на алюмінії щільніша та пасивніша і, відповідно, гідрофобніша. Крайові кути змочування сплаву з оксидокерамічним покритвом, синтезованим в електроліті № 1, такі ж, як і вихідного сплаву, що вказує на меншу пористість оксидокерамічного шару на алюмінії проти такого ж на магнії. Сплав Д16 з оксидокерамічним покритвом, синтезованим в електроліті № 2, більше змочується водою, ніж з покритвом, отриманим в електроліті № 1. Після їх полірування підвищується гідрофобність поверхонь.

*Крайові кути змочування металів розчинами алифатичних спиртів та монокарбонових кислот.* Нижчі спирти та кислоти, молекули яких витягнуті в ланцю-

жок з вуглеводневим радикалом та функціональними групами в різних кінцях, концентруються в поверхневих шарах краплі і їх органічний радикал спрямовувати- меться до поверхні металу. Поверхневий натяг води при цьому знижується до 40... 30 N/m і розтікання посилюється. Крайові кути змочування розчинами спиртів помітно менші, ніж водою та хлористим натрієм (див. рис. 1а), і мають тенденцію зменшуватися з ростом довжини вуглеводневого ланцюга в молекулі спирту. Спирт C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH, який практично не розчиняється у воді, випадає з цієї закономірності.

Розрахована поверхнева активність розчинів спиртів (табл. 2) зростає в ряду від C<sub>2</sub> до C<sub>10</sub>, що вказує на посилення впливу середовища. Термодинамічна робота адгезії розчинів аліфатичних спиртів до поверхні всіх досліджених металів у 2–3 рази менша, ніж води, та знижується в ряду C<sub>2</sub> → C<sub>10</sub>. Безпосередньо з металом в мономолекулярному шарі контактують молекули спирту, тому отримані дані вказують на полегшення адсорбції спиртів зі збільшенням довжини ланцюга в молекулі.

**Таблиця 2. Поверхнева активність (g) та термодинамічна робота адгезії ( $W_{adh}$ ) розчинів аліфатичних спиртів та монокарбонових кислот ( $10^{-2}$  М)**

Показник	Сполука	Поверхневий натяг розчину $\sigma \cdot 10^{-3}$ , N/m	Поверхнева активність g, N/(m·mol)	$W_{adh}$				
				сталі 10	нерж. ст.	міді	латуні	алюмінію
				N·grad/m				
	H <sub>2</sub> O	72,75	–	0,111	0,098	0,098	0,096	0,096
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	35,6	3,71	0,057	0,056	0,053	0,048	0,048
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	31,5	4,12	0,051	0,050	0,048	0,045	0,042
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	29,52	4,32	0,045	0,043	0,042	0,040	0,042
	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	28,41	4,43	0,044	0,043	0,043	0,042	0,042
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	27,26	4,55	0,042	0,040	0,040	0,039	0,044
	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH	26,72	4,60	0,038	0,038	0,038	0,035	0,038
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	30,81	4,19	0,048	0,046	0,047	0,046	0,045
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	29,05	4,44	0,044	0,043	0,045	0,044	0,043
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	28,15	4,50	0,042	0,042	0,047	0,044	0,043

У ряду монокарбонових кислот від C<sub>2</sub> до C<sub>5</sub> маємо аналогічну закономірність: зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга підвищується їх поверхнева активність та посилюється змочування (табл. 2). Однак тут різниця в змочуванні гомологами поверхні всіх досліджених металів менш помітна, ніж спиртами. Розрахована термодинамічна робота адгезії монокарбонових кислот в 2–2,5 рази менша, ніж води, і зменшується зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга в молекулі. Різниця у значеннях  $W_{adh}$  монокарбонових кислот на міді, латуні та алюмінії незначна, що пов'язано з пасивними властивостями їх поверхневих шарів. Зіставлення результатів змочування сталі 10 водою та розчинами спиртів C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH і C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH із визначеною в них швидкістю корозії сталі свідчать про задовільну кореляцію: в присутності C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH швидкість корозії така ж, як і у воді, тобто  $9,1 \cdot 10^{-6}$  g/(cm<sup>2</sup>·h), а в присутності C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH падає до  $7,7 \cdot 10^{-6}$  g/(cm<sup>2</sup>·h). Таким чином, зі зменшенням змочування водою поверхні сталі 10 внаслідок адсорбції молекул спирту на 15% падає швидкість корозії.

*Вплив поверхневого зміцнення на змочування поверхні сталі 10.* МІО формує на поверхні середньовуглецевих сталей високодисперсні наночастиці зі специфічними властивостями [9]. Відомо, що диспергування приповерхневих шарів посилює активність поверхні [10]. Зміна силового поля під час МІО неминує вплине на адсорбцію та змочування електролітами та ПАВ. Крайові кути змочування водою такої поверхні в середньому на 10 grad менші, ніж для основного металу

(рис. 4). Тобто поверхня з нанощаром гідрофілізується, внаслідок чого пришвидшиться її взаємодія з водою.

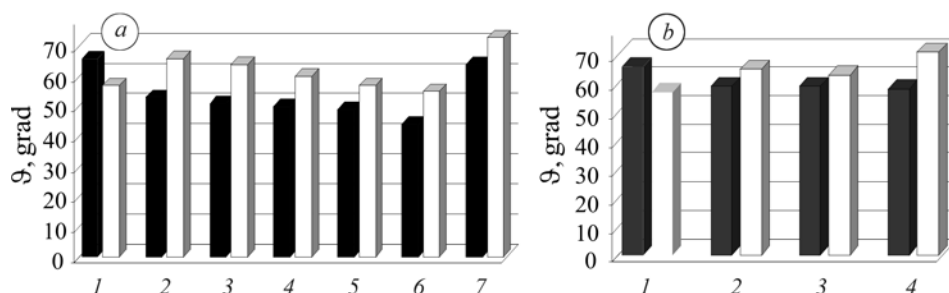


Рис. 4. Змочування водою та ПАР ( $10^{-2}$  М) поверхні сталі 10: ■ – вихідний стан; □ – після МІО (а: 1 – H<sub>2</sub>O; 2 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 3 – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH; 4 – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH; 5 – C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>OH; 6 – C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH; 7 – C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH; б: 1 – H<sub>2</sub>O; 2 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH; 3 – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH; 4 – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>COOH).

Fig. 4. Wetting of steel 10 surface with water and surface-active substances ( $10^{-2}$  M): ■ – initial state; □ – after mechanical-pulse treatment (а: 1 – H<sub>2</sub>O; 2 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 3 – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH; 4 – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH; 5 – C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>OH; 6 – C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH; 7 – C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH; б: 1 – H<sub>2</sub>O; 2 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH; 3 – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH; 4 – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>COOH).

Змочування розчинами карбонових кислот зміщеної поверхні має таку саму закономірність, що й основного металу: зі зростанням довжини вуглеводневого ланцюга в молекулі кислоти зменшуються крайові кути. На відміну від основного металу, кути змочування зміщеної поверхні розчинами монокарбонових кислот є більші, ніж водою (рис. 4b). Тобто високодисперсні нанощари, сформовані МІО, сприяють частковій гідрофобізації поверхні в розчинах ПАР, послаблюючи взаємодію із корозивним середовищем. Розчини досліджених спиртів теж гідрофобізують зміщену поверхню (рис. 4a). Ймовірно, такий ефект пов'язаний зі специфічною адсорбцією спиртів та монокарбонових кислот на зміщеній поверхні, які, формуючи моношарову плівку, зменшують змочування водою. Це робить дещо зрозумілишими результати, отримані Ю. Бабеєм: підвищена здатність білих шарів адсорбувати інгібітор ХОСП-10 за одночасної посиленої корозійної активності порівняно з основним металом [11].

*Вплив попередньої пластичної деформації та експлуатаційної деградації на змочування трубної сталі X52 водою.* Пластична деформація розтягом зразків трубної сталі ( $\delta = 2,5; 5; 10$  та  $15\%$ ) змінює крайовий кут змочування поверхні водою (рис. 5). Зі збільшенням деформації вони зменшуються, тобто деформація сприяє розтіканню води. Крайові кути змочування на зразках, вирізаних із труби в стані постачання та із труб після 30 років експлуатації, мають тенденцію до зменшення. Очевидно, експлуатаційна деградація матеріалу труби посилює змочування корозивним середовищем. Значення крайових кутів на зразках експлуатованої сталі (30 років) такі самі, як і на попередньо пластично деформованих за  $\delta = 2,5\%$ . Їх зміна корелює зі зміною термодинамічної роботи адгезії, компромісного потенціалу та швидкості корозії (рис. 6). Слід підкреслити, що відмінність у характеристиках експлуатованої та неексплуатованої сталі є наслідком не різної мікрогеометрії поверхні, а зміни фізико-хімічних властивостей матеріалу, оскільки рівноцінність поверхні зразків забезпечували шліфуванням.

*Вплив попередньої пластичної деформації розтягом на змочування та деякі електрохімічні характеристики сталі 20 в інгібованих середовищах.* Зовнішні навантаження посилюють електрохімічну гетерогенність поверхні, що інтенсифікує корозійні процеси та впливає на ефективність інгібіторів. Тому досліджували вплив пластичної деформації на зміну електродного потенціалу, струму корозії та змочування сталі в розчинах двох типів інгібіторів: органічних (для кислих се-

редовищ) та неорганічних (для нейтральних). У присутності піридину (Н-Рy) та його метилзаміщених у 2-, 3- та 4- положеннях компромісний потенціал зсувається в бік менш від'ємних значень (табл. 3). Максимальне його ушляхетнення (60 mV) зафіксовано для 4-метилпіридину. Потенціал корозії пластично деформованих зразків ( $\delta = 5\%$ ) від'ємніший (12 mV), ніж недеформованих, а струм корозії на 10% вищий. Вільна поверхнева енергія пластично деформованого зразка зростає, що повинно вплинути на адсорбцію інгібіторів. І справді тут швидкість корозії знижується на 2...6% більше, ніж на недеформованих (табл. 3).

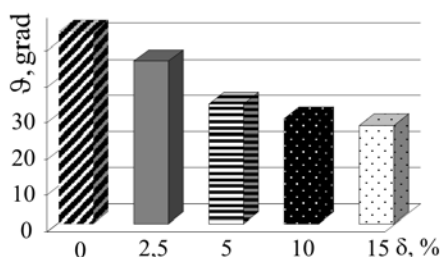


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Залежність крайових кутів змочування водою поверхні пластично деформованої трубної сталі від відносного видовження.

Fig. 5. Dependence of limiting wetting angles with water of the plastic deformation pipe steel surface on relative elongation.

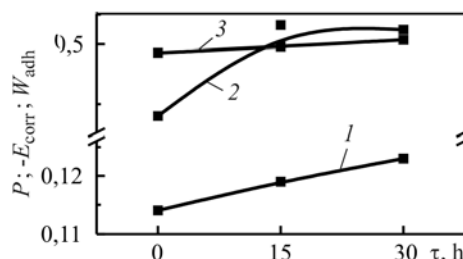


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Залежність термодинамічної роботи адгезії води ( $W_{adh}$ , N·град/м) (крива 1), швидкості корозії ( $P$ , mm/years) (2) та компромісного потенціалу ( $-E_{corr}$ , V) (3) від часу попередньої експлуатації трубної сталі.

Fig. 6. Dependence of thermodynamic work of water adhesion ( $W_{adh}$ , N·grad/m) (curve 1), corrosion rate ( $P$ , mm/years) (2) and compromise potential ( $-E_{corr}$ , V) (3) on preliminary operating time of the pipe steel.

**Таблиця 3. Вплив похідних піридину на компромісний потенціал  $-E$ , швидкість корозії та коефіцієнти гальмування  $\gamma$  напруженої сталі 20 у водному розчині за рН 4,1**

Деформація $\delta$ , %	Показники	Інгібітори ( $10^{-2}$ M)				
		–	Н-Рy	2-CH <sub>3</sub> -Рy	3-CH <sub>3</sub> -Рy	4-CH <sub>3</sub> -Рy
–	$-E$ , mV	486	465	452	447	426
	$i$ , A/m <sup>2</sup>	1,288	0,387	0,343	0,322	0,262
	$\gamma$	–	3,327	3,749	3,999	4,909
5%	$-E$ , mV	498	486	465	452	401
	$i$ , A/m <sup>2</sup>	1,365	0,382	0,338	0,307	0,246
	$\gamma$	–	3,383	3,811	4,188	5,223

Пластична деформація сприяє змочуванню поверхні сталі водою: крайовий кут зменшується з 66 до 58 grad (табл. 4), термодинамічна робота адгезії знижується на 14%. Піридин та ПАР у водному розчині зменшують крайовий кут змочування до 26 grad, а найефективніший інгібітор 4-метилпіридин – до 22 grad.

*Вплив пластичної деформації на крайові кути змочування інгібіторами КОРСОЛ та КОРСОЛ-2.* Інгібітори групи КОРСОЛ складаються з неорганічних компонентів, які на відміну від піридину та його похідних, органічних похідних перехідних металів є поверхнево-інактивними і тому слабо впливатимуть на поверхневий натяг води.

Крайові кути змочування недеформованих сталей 20 та 40X дистильованою та водогінною водами відрізняються мало (табл. 5). Поверхня ж трубної сталі гідрофільніша. За попередньої деформації зразків ( $\delta = 5\%$ ) крайові кути змочування зменшуються у всіх випадках на 8...10 grad. Очевидно, через вихід дислокацій на поверхню сталі збільшується кількість активних центрів, внаслідок чого посилюється адсорбція полярних молекул води, а отже, змочування поверхні сталі. В присутності інгібіторів КОРСОЛ та КОРСОЛ-2 [12] крайові кути змочування збільшуються на всіх досліджених сталях (табл. 5).

**Таблиця 4. Крайові кути змочування  $\theta$  водою (рН 4,1) та розчинами інгібіторів ( $10^{-2}$  М) поверхні сталі 20**

$\delta, \%$	$\theta, \text{grad}$		
	H <sub>2</sub> O	H-Пу	4-CH <sub>3</sub> -Пу
–	66	26	22
5%	58	20	14

**Таблиця 5. Крайові кути змочування поверхні сталей інгібованими розчинами**

Матеріал	Сталь 20		Сталь 40X		Трубна сталь X52	
	недеформована	деформована	недеформована	деформована	недеформована	деформована
Середовище						
H <sub>2</sub> O дист.	45	37	48	37	36	23
H <sub>2</sub> O водогінна	43	35	44	34	39	22
H <sub>2</sub> O дист. + + КОРСОЛ	–	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub> O водогінна + + КОРСОЛ	55	48	52	48	60	53
H <sub>2</sub> O дист. + + КОРСОЛ-2	56	48	55	47	63	54
H <sub>2</sub> O водогінна + + КОРСОЛ-2	58	50	57	52	65	56

Оскільки молекули інгібітора на поверхні сталей утворюють пасивну плівку, то слабше проникає корозивне середовище. На пластично деформованій поверхні крайові кути змочування водними розчинами інгібіторів менші, ніж на недеформованій, однак, залишаються більшими, ніж для неінгібованих розчинів. Таким чином, пластична деформація, підвищуючи адсорбційну неоднорідність поверхні, посилює її змочуваність водою. Інгібітори послаблюють вплив деформації та гідрофобізують поверхню.

#### ВИСНОВКИ

Виявлено, що поверхня металів, вкритих пасивними плівками (нержавна сталь, Al, Cu, латунь), гідрофобніша, ніж сталі 10, магнію тощо. Поверхня сплаву МА18 із нанесеним у лужносилікатному електроліті оксидокерамічним покривом гідрофілізується. З введенням у склад оксидокерамічного покриття хрому поверхня гідрофобізується. Алюмінієвий сплав Д16 гірше змочується водою та 3%-им NaCl, ніж сплав МА18.

Термодинамічна робота адгезії аліфатичних спиртів C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> та монокарбонових кислот C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> в 2–3 рази менша, ніж води, до поверхні сталі 10, нержавної сталі, алюмінію, міді та латуні. Внаслідок МІО на середньовуглецевих сталях формується поверхневий шар, який, з одного боку, гідрофільніший проти поверхні незміцненого металу, а з іншого – краще адсорбує ПАР. Попередня пластична деформація посилює змочування водою та по-різному впливає на ефективність інгібіторів: збільшує змочування органічними інгібіторами і дещо послаблює неорганічними. Експлуатаційна деградація трубної сталі (30 років) зменшує крайові кути змочування, значення яких сумірні із такими пластично деформованої сталі



за деформації 2,5%. Зміна змочування поверхонь трубної сталі за різного часу експлуатації корелює зі зміною швидкості корозії та компромісного потенціалу.

*РЕЗЮМЕ.* Изучены краевые углы смачивания водой, алифатическими спиртами, монокарбоновыми кислотами и некоторыми ингибиторами поверхности малоуглеродистой и нержавеющей сталей, меди, латуни, алюминиевых и магниевых сплавов. Показано, что поверхность металлов с пассивной пленкой более гидрофобна, нежели мало- и среднеуглеродистых сталей и магния. Плазмозлектролитное оксидирование сплавов алюминия и магния усиливает гидрофильность их поверхности. Введение в состав оксидокерамического покрытия хрома способствует гидрофобизации поверхности. Механоимпульсное упрочнение стали формирует на поверхности наноструктуры, гидрофобизирует поверхность и повышает адсорбцию поверхностно-активных веществ. Предварительная пластическая деформация в диапазоне  $\delta = 2,5 \dots 15$  % способствует смачиваемости водой поверхности стали, увеличивая адсорбцию органических ингибиторов и несколько понижая неорганических. Эксплуатационная деградация трубной стали (30 лет) уменьшает краевые углы смачивания, значения которых соизмеримы с таковыми пластично-деформируемой стали при  $\delta = 2,5\%$ .

*SUMMARY.* The limiting wetting angles of the surface of low-carbon, stainless steel, copper, brass, aluminum and magnesium alloys with water, aliphatic alcohols, monocarboxylic acids and some inhibitors are studied. It is shown that the surface of metals with passive film is more hydrophobic than the surface of low- and medium-carbon steel and magnesium. Plasma-electrolytic oxidizing of aluminum and magnesium alloys enhances the wetting ability of their surfaces. Introduction of the chromium into oxide-ceramic coatings promotes the wetting ability of the surface. Mechanopulse strengthening of steel forms nanostructures on the surface, waterproofs the surface and enhances the surfactants adsorption. Preliminary plastic deformation improves the wetting ability of the steel surface with water in the range  $\delta = 2.5 \dots 15\%$ , increasing the adsorption of organic inhibitors and somewhat reducing the adsorption of inorganic ones. Operational degradation of the pipe steel (30 years) reduces the limiting wetting angle, which value is commensurable with the limiting wetting angles of plastically deformed steel at  $\delta = 2.5\%$ .

1. *Каданер Л. И.* Фізична та колоїдна хімія. – К.: Вищ. шк., 1983. – С. 25
2. *Лобойко В. И., Карпенко Г. В., Василенко И. И.* К вопросу об адсорбционной усталости конструкционных сталей в присутствии спиртов // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – № 1. – С. 21–25.
3. *Дулицкая Ф. А., Фельдман Р. И.* Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1962. – 338 с.
4. *Айвазов Б. В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – М.: Высш. шк., 1981. – 205 с.
5. *Бабей Ю. И.* Физические основы импульсного упрочнения стали и чугуна. – К.: Наук. думка, 1988. – 237с.
6. *Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment / H. M. Nykyforchyn, V. S. Agar Wedgla, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo / Advanced Materials Research. – 2008. – 38. – P. 27–35.*
7. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
8. *Слободян З. В., Маглатюк Л. А., Купович Р. Б.* Вплив пластичної деформації сталей на змочування їх поверхні інгібіторами типу КОРСОЛ // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 3. – С. 125–126.  
(*Slobodyan Z. V., Mahladyk L. A., and Kupovych R. B.* Influence of the Plastic Deformation of Steels on the Process of Wetting of Their Surfaces with KORSOL-Type Inhibitors // Materials Science. – 2007. – № 3. – P. 446–448.)
9. *Поверхнева нанокристалізація сталей високошвидкісним тертям / Г. М. Никифорчин, В. І. Кирилів, Н. В. Крет, В. А. Волошин // Наукові нотатки. – Луцьк, 2007. – С. 325.*
10. *Щукин Е. Д.* Понижение поверхностной энергии и изменение механических свойств твердых тел под влиянием окружающей среды // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – № 1. – С. 3–20.
11. *Бабей Ю. И., Сопрунюк Н. Г.* Защита стали от коррозионно-механического разрушения. – К.: Техніка, 1981. – 125 с.
12. *Патент UA 9043, МПК7 C23F11/08, C23F11/04.* Інгібітор корозії / Г. М. Никифорчин, З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк, Н. Б. Вречена. – Опубл. 15.09.05; Бюл. № 9.

Одержано 26.11.2011