

УДК 620.193

**История развития коррозионных исследований металлов в
ИФХЭ РАН. I. Ингибиторы коррозии металлов в
нейтральных растворах¹**

Ю.И. Кузнецов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;
119071, г. Москва, Ленинский проспект д. 31, корп. 4*

*E-mail: kuznetsov@ipc.rssi.ru

Аннотация

В обзоре рассказывается об истории коррозионных исследований в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. Подробно описаны этапы исследования неорганических и органических соединений на поверхности металлов в водных растворах. Также есть возможность ознакомиться с актуальной деятельностью лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, питтингообразование, свободная энергия адсорбции, потенциал коррозии, принцип линейного соотношения энергии.

Поступила в редакцию 19.08.2025 г.; После доработки 29.08.2025 г.; Принята к публикации 12.09.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-1-27](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-1-27)

1. Введение

Нейтральные среды, характеризуемые часто диапазоном pH 5,0 – 9,0, включают в себя природные среды, такие как моря, озера, реки и т.п. Борьба с коррозией в атмосферных условиях и природных водоёмах либо пластовых водах, часто содержащих высокие концентрации коррозивных реагентов (хлориды, сульфаты, H₂S, CO₂ и т.п.) имеет большое значение для существования современной цивилизации и безаварийной работы многих аппаратов, машин и механизмов. Одним из эффективных противокоррозионных средств, широко применяемых для

¹ Исследование выполнено в рамках НИОКР (2025-2027 гг): «Развитие физико-химических основ процессов коррозии металлов и сплавов и методов их защиты», (Регистрационный номер 125012200581-1)

защиты разных металлов и сплавов, является применение ингибиторов коррозии (ИК).

ИК называют химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде или в различных покрытиях, наносимых на поверхность защищаемого металла, замедляют его коррозию [1]. Защитное действие ИК обусловлено изменением состояния поверхности защищаемого металла вследствие их адсорбции или образования с ионами металла труднорастворимых соединений, служащих физическим барьером для коррозии. ИК могут подавлять одну из двух смежных или обе электрохимических реакции (анодная и катодная). Эффективность ИК зависит от их химического состава, молекулярной структуры и сродства к поверхности металла, т.е. природы защищаемого металла.

Хотя интерес физико-химиков к ИК, например, у основателя нашего Института В.А. Кистяковского, возник давно, то серьёзные научные исследования были начаты в ИФХ АН СССР Г.В. Акимовым и И.Л. Розенфельдом [2]. В результате этих работ в 1953 году была опубликована первая в мире монография об ИК [3]. Её автор, посвятивший эту монографию памяти своего учителя Г.В. Акимова, обсуждал в ней лишь неорганические ИК. Однако, в последующие годы, когда И.Л. Розенфельд руководил всеми исследованиями ИК в нашем Институте, область их изучения расширилась за счет использования в этой функции органических соединений. Большую роль сыграли органические ИК в формировании в нашем Институте научного направления по разработке и внедрению на практике ингибиторной защиты металлов от коррозии в различных средах.

Результаты этих исследований приведены в многочисленных статьях и обзорах, а также монографиях [3–5]. Они кратко изложены и в статьях, опубликованных под рубрикой «Из истории коррозионных исследований в Институте физической химии РАН» [2, 6]. Эта серия из 14 статей, начатая проф. Г.П. Черновой в 2004 году [7] и прервавшаяся из-за закрытия журнала в 2019 г. Редакция нового журнала нашей первой статьёй [8] продолжила эту серию, но учрежден он уже ИФХЭ РАН. В отличие от журнала «Коррозия: материалы и защита» новый журнал публикуется в интернете с открытым доступом. Другое его отличие – обязательное наличие в нем ссылок на цитирование рассматриваемых или упомянутых статей.

При рассмотрении влияния ИК на поведение металлов в нейтральной среде важную роль играет его пассивирующие свойства. Они могут проявляться в водных и водно-органических растворах или парогазовых фазах. Однако второй случай логичней рассмотреть в других статьях, а здесь ограничимся пассивацией металлов в растворах и ингибированием их локальной коррозии.

2. Пассивация металлов ингибиторами коррозии

В монографии [3] И.Л. Розенфельд еще до появления потенциостатов, выделив из неорганических ИК нитриты, хроматы и фосфаты, доказал пассивацию ими стали, изучив механизм их действия. В другой монографии, опубликованной через 24 года [4] И.Л. Розенфельд снова обратился к изучению пассивации металлов с помощью ИК. В ней получены зависимости скорости растворения низкоуглеродистой стали от потенциала – E , который задавался электроду не с помощью анодной поляризации от потенциостата, а введением в раствор электролита ИК, например неорганических соединений (Na_2SiO_3 , Na_2MoO_4 , Na_2CrO_4). Этим методом, названным химической поляризацией, была получена в растворе 0,1 н Na_2SO_4 зависимость потенциала коррозии – $E_{\text{кор}}$ стали от её скорости, пересчитанной в плотность анодного тока (mA/cm^2). Для этого $E_{\text{кор}}$ изменяли введением в раствор Na_2CrO_4 и получили зависимость скорости растворения стали от E без внешней поляризации, давая информацию о пассивации металла (Рисунок 1). Можно видеть, что при E активного растворения стали ($-0,5 \div -0,3$) В экспериментальные точки ложатся на одну кривую. Роль ИК другая: он сдвигает потенциал пассивации к отрицательной величине и уменьшает более, чем на порядок ток пассивации $i_{\text{п}}$.

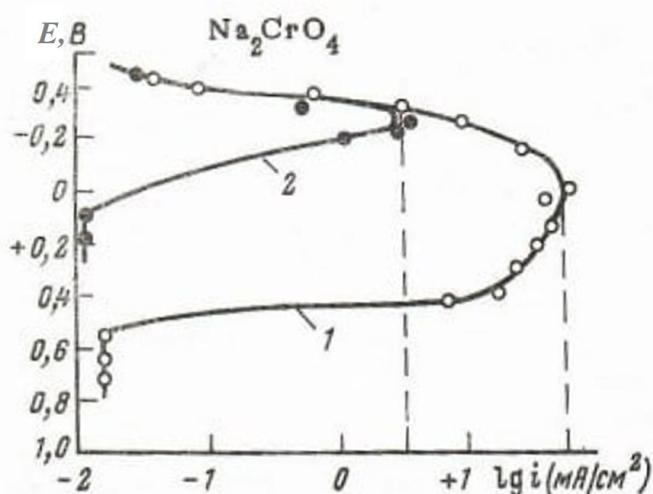


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые стали, полученные двумя независимыми методами в 0,1 н. Na_2SO_4 : 1 – внешняя анодная поляризация, 2 – химическая поляризация хроматом натрия [4, стр. 60].

И.Л. Розенфельд, основываясь на этих результатах и изучении поверхности электрода в ингибитированном и неингибитированном электролитах, обосновал механизм растворения и пассивации без непосредственного участия ИК (типа MO_4^{n-}) в катодной реакции. Он считал, что неокислительный ИК вызывает сначала частичную пассивацию поверхности потенциалов, часть его выключается из анодной реакции. В активно-пассивной области E степень покрытия электрода

пассивирующим оксидом не меняется, лишь вблизи полной пассивации $E_{\text{пп}}$ поверхность электрода покрывается защитным слоем.

Среди изучения неорганических ИК выделяются работы И.Л. Розенфельда с сотр. (Л.П. Казанский, С.В. Ломакина), в которых начинали исследования гетерополисоединений, проявляющих сильные окислительные свойства при высоких t в воде [2]. Они оказались весьма эффективными при защите сплавов Al (до $t=300^{\circ}\text{C}$). Эти исследования, продолжены в 1980–1990-х г.г. С.В. Олейником с сотр [9]. Оказалось, что фрагменты ИК, внедряясь в растущую оксидную пленку, модифицируют ее и придают ей не только антикоррозионные, но и противонакипные свойства. Позднее С.В. Олейник, Ю.И. Кузнецова, А.Р. Вартапетян, исследовав защиту от коррозии стали в 65% растворе LiBr фосформолибдатом натрия при $t=80–230^{\circ}\text{C}$, выявили пути его оптимального использования [10, 11].

Органические ИК длительное время исследовались в нашем Институте преимущественно в качестве летучих ингибиторов (ЛИК), которым посвящена монография И.Л. Розенфельда, В.П. Персианцевой [5] и статья Н.Н. Андреева, Ю.И. Кузнецова, Р.К. Вагапова и Л.В. Фроловой [6]. За последние более чем 35 лет, эти исследования значительно расширились, предложены новые химические составы и методы применения ЛИК, поэтому в нашем журнале появятся новые статьи о парофазных ИК металлов, дополняющих статью [6]. Однако в середине 1970-х годов в лаборатории И.Л. Розенфельда, Ю.И. Кузнецова с сотр. приступили к широкому изучению органических ИК в нейтральных растворах, полученные результаты подробно описаны в монографии [12].

Так, при изменении химической структуры ИК его влияние на i_n Fe может, количественно описываться с помощью известного принципа линейного соотношения энергий (ЛСЭ) [13]. Эти исследования широко обсуждаются в [14] и кратко в статье [2], поэтому здесь лишь отметим, что использование принципа ЛСЭ помогло разработать и исследовать новые эффективные пассиваторы адсорбционного типа ФАН, его замещенные и композиции на их основе. Уже сам ФАН оказался весьма интересен, поскольку на его примере впервые доказана нами возможность адсорбционной или «безоксидной» пассивации железа в нейтральных водных растворах (Рисунок 2) [12, 14]. Производные ФАН с электроноакцепторным или электронодонорным заместителем R могут быть пассиватором Fe намного более эффективным, чем он сам (Рисунок 3).

Фенилантранилат натрия, ФАН

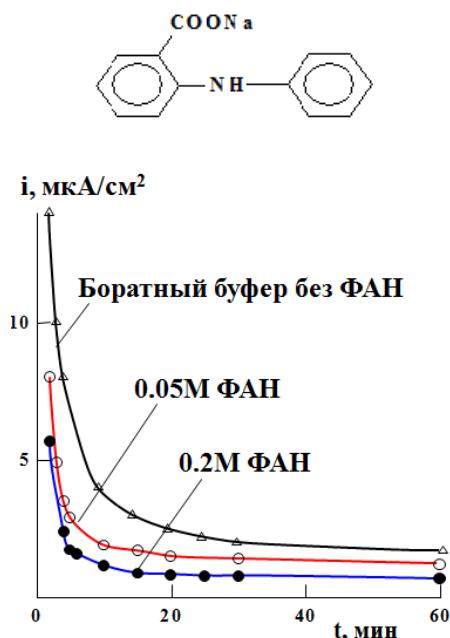


Рисунок 2а. Изменение анодной плотности тока Fe при переключении потенциала из области активного растворения $E = -0,42$ В в пассивную область $E = +0,2$ В в боратном буфере с pH 7,4

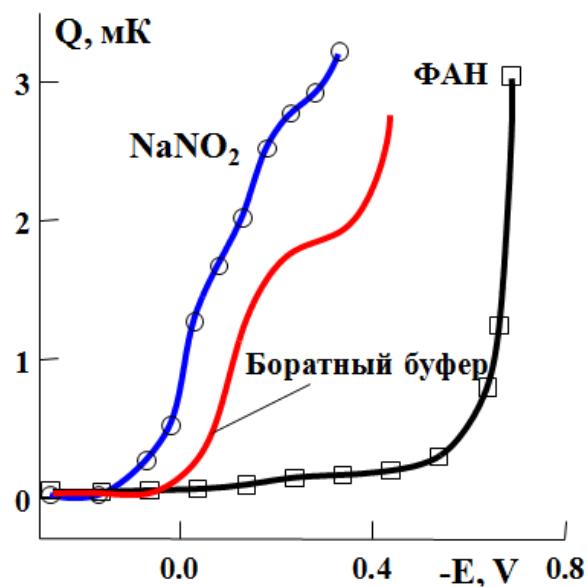
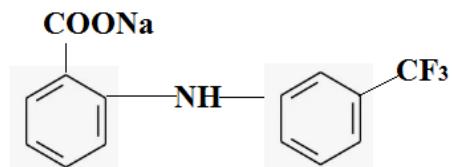


Рисунок 2б. Зависимость количества электричества Q , измеренного при гальваниостатическом восстановлении Fe после 9 мин его пассивации при $E = 0,2$ В в боратном буфере без и с добавкой NaNO_2 или ФАН [12].

Это хорошо видно на примере адсорбции самого ФАН и его замещенного флюенамената натрия, ФФН:



По величинам свободных энергий адсорбции можно заметить, что преимущество ФФН перед ФАН сохраняется, а также в случае их композиций с известным коллоидным ПАВ и ИК – олеатом натрия ОлН (Таблица 1).

Таблица 1. Адсорбционные константы и свободные энергии адсорбции ФАН и ФФН при их адсорбции на восстановленном ($E = -0,65$ В) и окисленном ($E = 0,2$ В) железе в боратном буферном растворе (рН 7,36).

ИК	$E = -0,65$ В	$E = 0,2$ В
ФАН	Изотерма Фрумкина: $a = 1,6 \pm 0,2$ $-\Delta G_a^0 = 15,6 \pm 0,2$ кДж/моль	Изотерма Фрумкина: $a = 2,1 \pm 0,3$ $-\Delta G_a^0 = 16,8 \pm 0,2$ кДж/моль
ФФН	Изотерма Темкина; $f = 2,0 \pm 0,3$ $-\Delta G_a^0 = 56,4 \pm 0,1$ кДж/моль	Изотерма Фрумкина: $f = 2,17 \pm 0,45$ $-\Delta G_a^0 = 49,6 \pm 0,1$ кДж/моль

Ещё лучшей защиты металлов можно добиться при использовании смесевых ИК (ИФХАН 25, ИФХАН 31, ИФХАН 34, ИФХАН 39 и др.).

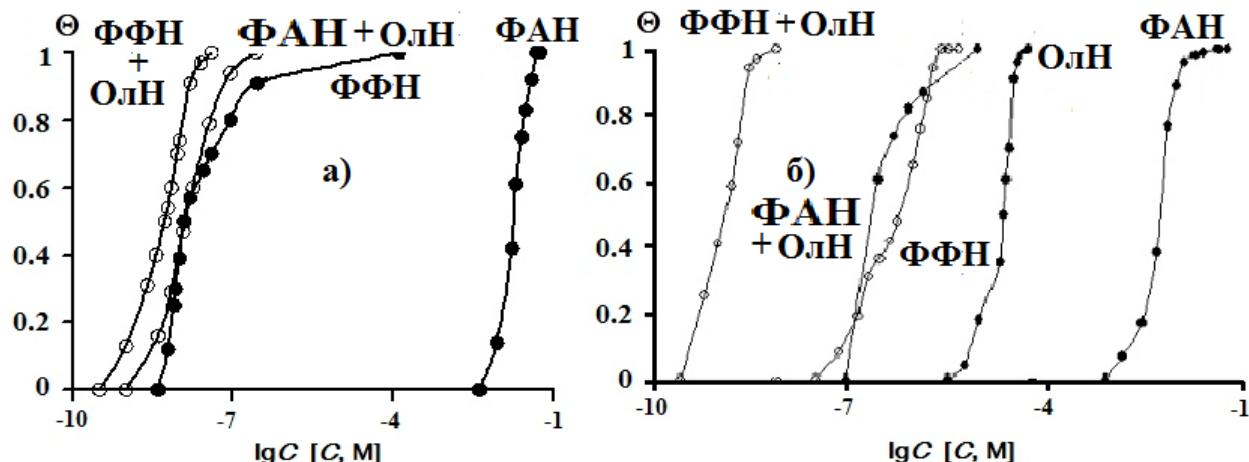


Рисунок 3. Изотермы адсорбции ИК на восстановленном при $E = -0,65$ В (а) и окисленном при $E = 0,2$ В (б) железе зонной плавки [15].

Кроме рассмотренных в качестве пассиваторов солей ароматических аминокарбоксилатов заслуживают внимания натриевые соли алкилмонофосфосфоновых кислот (АФ) общей формулы $C_nH_{2n+1}PO_3Na_2$, при $n = 7-10$. Авторы [15] исследовали пассивацию низкоуглеродистой стали в боратном буферном растворе pH 7,4. Они показали, что эти АФ замедляют анодное растворение стали в нейтральном хлоридсодержащем боратном буфере вплоть до полной ее пассивации, но при комнатной температуре пассивное состояние устанавливается медленно. Эффективность такого действия АФ нелинейно зависит от длины углеводородного радикала. Поскольку при комнатных температурах оптимальная пассивация наблюдается для АФС₈, то исследовали влияние на неё повышая температуру до 60°C. Оказалось, что это увеличивает эффективность АФ, снижая его концентрацию, при которой происходит самопроизвольная пассивация низкоуглеродистой стали и ускоряется сам процесс пассивации.

Ещё одни ИК металлов в нейтральных растворах, которые представляют интерес, поскольку обладают хорошей растворимостью в воде, высокой поверхностной активностью и могут прочно адсорбироваться на поверхности металлов, относятся к классу солей органических эфиров фосфорной кислоты. Их исследования в нашем институте начались еще в [16, 17]. Позднее А.А. Чиркунов с соавт. [18] исследовали адсорбционные и пассивирующие свойства натриевой соли диоктилфосфорного эфира (ДОФ) на железе. Показано, что ДОФ обладает высокой пассивирующей способностью по отношению к низкоуглеродистой стали, вызывая ее самопроизвольную пассивацию при сравнительно низких концентрациях. Он прочно адсорбируется на низкоуглеродистой стали в широкой области E , но на её восстановленной поверхности свободная энергия адсорбции выше, чем на окисленной. В то же время, на окисленной поверхности стали ДОФ адсорбируется столь же эффективно и в той же области концентраций, что и на окисленном Fe.

Однако во многих случаях важно не только перевести металлы в пассивное состояние, но и стабилизировать его, препятствуя локальной депассивации поверхности, т.е. ингибиовать образование питтингов (ПО).

Как известно, оно способно вызвать весьма опасные виды коррозии – питтинговую (ПК), язвенную и коррозионное растрескивание (КР).

3. Ингибиование локальной коррозии металлов

Локальная коррозия металлов, на протяжении всей истории Института была в центре внимания многих исследователей. Изучение механизма действия ИК для защиты металлов от локальной коррозии и разработка новых более эффективных реагентов являлось одной из важнейших научных и прикладных задач, которые стояли перед одним поколением ученых. Еще в 1957 г. И.Л. Розенфельд и В.П. Максимчук открыли способность подавлять в хлоридном растворе ПО на Ni и стали 1X18H9T анионами сульфата [19]. Они ранее не рассматривались, как пассиваторы или ИК, поскольку не обладают ни окислительными свойствами, ни способностью образовывать нерастворимые соединения с этой сталью. В результате И.Л. Розенфельд в [20] обосновал метод ингибиования ПО: надо ввести в раствор «достаточное количество посторонних анионов, таких как сульфат-ион и гидроксил-ион» и «активирующее действие будет подавлено, а, следовательно, будет устранена причина точечной коррозии». Он обратил внимание на то, что SO_4^{2-} «дает примерно такой же эффект, как CrO_4^{2-} , являющийся сильным окислителем» и пришел к выводу, что «их пассивирующие свойства определяются не столько окислительными свойствами, сколько способностью адсорбироваться на поверхности и вытеснять с нее Cl^- . Важное значение имеет при этом строение самого аниона»². И.Л. Розенфельд

² Именно эту идею развивал Ю.И. Кузнецов, предлагая рассматривать ПО и его ингибиование как нуклеофильное замещение лигандов в поверхностных комплексах [12, 20].

установил, что самым эффективным неорганическим ИК при ПО стали Х18Н9Т является нитрат-ион NO_3^- . Он заметил, что проявление ингибирующих свойств неорганическими анионами сильно зависит от $E_{\text{кор}}$ стали и рН. Так, NO_3^- , ClO_3^- и ClO_4^- лучше действуют при положительных $E_{\text{кор}}$, а хромат, наоборот, пассивирует сталь при относительно небольших $E < 0,7$ В. Он сделал вывод, что это является следствием зависимости различной адсорбируемости анионов от E электрода. Круг анионов, ингибирующих ПО и защищаемых металлов был значительно расширен Ю.И. Кузнецовым с сотр. (С.В. Олейник, Н. Н. Андреев).

В середине 1970-х г.г. Ю.И. Кузнецов и И.Я. Кербелева впервые показали на примере солей замещенных бензойных кислот, что изменение потенциала первого питтинга, $E_{\text{пп}}$ при введении в нейтральный раствор ИК, т.е. его защитный эффект $\Delta E = E_{\text{пп}}^{\text{ин}} - E_{\text{пп}}^{\text{фон}}$ может быть количественно описан зависимостью от σ -константы заместителя R его химической структуры [12].

Зависимость ΔE от σ -констант R носит линейный характер, хотя и различный для электронодонорных (индекс «+») и электроноакцепторных («-») R :

$$\Delta E_+ = 0,02 - 0,40 \sigma \quad (1a)$$

$$\Delta E_- = 0,02 + 0,20 \sigma \quad (1b)$$

где для m – и p – замещенных бензоатов использовали σ -константы Гаммета, а для o -замещенных – σ_o^* – константы Тафта. Стало ясно, что, все исследованные R увеличивают защитное действие бензоатов, введение электронодонорных R более эффективно, поскольку оно приводит к более прочной адсорбции.

Обнаружено, что из уравнения (1a) выпадают точки, характеризующие p – амино или оксигруппы. Такое нарушение корреляции объясняется тем, что σ -константы Гаммета именно этих R включают в себя эффект прямого полярного сопряжения, а, если таковые отсутствуют в изучаемой реакции, то влияние $-\text{NH}_2$ или OH -групп будет ниже ожидаемого. Действительно, использование ими нормальной σ^h -константы Вепстера, учитывающей лишь индукционный и мезомерный эффект R позволили улучшить корреляцию, включая в нее весь набор исследованных ИК. Нами также обнаружен другой интересный эффект. Хотя введение двух однородных (донорных или акцепторных) R показывает аддитивное действие, в случае разнородных R можно добиться его превышения. Тогда же был намечен другой путь повышения ингибирующей способности за счет изменения химической структуры соединения. Заместители сначала вводили не в бензольное кольцо, а в аминогруппу антраксилата натрия $\text{NaOOCC}_6\text{H}_4\text{NHR}$, а затем и во второе ароматическое ядро ФАН. Проведению этих исследований способствовала организация И.Л. Розенфельдом группы органиков-синтетиков, руководимой к.х.н. В.М. Брусникиной.

Ю.И. Кузнецов и С.В. Олейник [12, 22] наблюдали аналогичную картину на Fe при переходе от водных к водно-спиртовым растворам. Мы нашли, что в водно-диметилформамидных и водно-этиленгликоловых растворах лучшее описание ΔE дает двухпараметровое уравнение типа

$$\Delta E = a \pm b\sigma_I + c\pi, \quad (2)$$

в котором π -константа учитывает гидрофобность R .

Начиная с 1981 г., исследование влияния ИК на величину $E_{\text{пп}}$ и индукционный период ПО на различных металлах и сплавах концентрировались в лаборатории, руководимой Ю.И. Кузнецовым. Её сотрудниками и аспирантами не только получены данные по влиянию нуклеофильности органических соединений и анионов на устойчивость пассивного состояния металлов, но и проведен их систематический анализ. Он основывался на концепции, связывающей начальные стадии ПО и их ингибирирование, с процессом нуклеофильного замещения лигандов в поверхностных комплексах. Так, впервые на количественном уровне, была решена задача учета природы реакционного центра (РЦ) ароматических ИК в ПО на Fe и Al с привлечением значений их рKa, π -констант гидрофобности и молярной рефракции функциональной группы, служившей РЦ замещенных бензола. Исследуя роль pH (6,05–9,02) в защитном действии *m*- и *n*-замещенных бензоата натрия Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев нашли, что двухпараметровое уравнение типа (2) в целом более адекватно описывает ΔE на Al и Fe [23, 24]. С ростом pH роль электронодонорных свойств R падает при pH 9,2, а защитный эффект ИК зависит лишь от его гидрофобности.

Ю.И. Кузнецов, О.А. Лукьянчиков, исследовав в качестве ИК железа и ПО 18 солей жирных карбоновых кислот NaOOCR, нашли линейное возрастание ΔE с увеличением гидрофобности R при относительно низких $C_{\text{ин}}$ [25]. Дальнейшее резкое увеличение ΔE объяснено не только возможностью хемосорбции ИК, но и образованием его полимолекулярных слоев на поверхности окисленного металла. Мы также открыли явление, наблюдавшееся впервые на Ni [26], потом на Fe. Ю.И. Кузнецов и М.В. Рылкина подтвердили возможность этого явления на Cu [27]. Оно нами названо «антагонизм двух активаторов». Казалось бы, введение одного из них $C_{\text{Cl}^-} = 10^{-8}$ моль/л в относительно концентрированный буферный раствор сильного депассиватора Ni – капроната натрия ($C_{\text{An},1} = 0,05$ M), хотя и менее агрессивного, чем NaCl, который не инициирует ПО при столь низкой C_{Cl^-} , не должно влиять на $E_{\text{пп}}$. Однако он увеличивается, т.е. депассивация металла затрудняется. Адсорбционное вытеснение капроната хлоридом невозможно, поскольку соотношение величин их концентраций $C_{\text{An},1}/C_{\text{Cl}^-}$ очень велико ($5 \cdot 10^6$).

При увеличении C_{Cl^-} вплоть до 0,1 М ингибирующий эффект очевиден, т.к. $E_{\text{пт}}$ в индивидуальных растворах обоих активаторов ниже, чем в смешанных. Мы объяснили это явление тем, что Cl^- , не будучи способен вытеснить капронат, препятствует гидратации комплекса, замещая в нем слабый нуклеофил – воду. Изменение состава комплекса, уменьшая его растворимость, приводит к смене лимитирующей стадии депассивации и к блокировке части активных центров; поэтому $E_{\text{пт}}$ увеличивается. По мере увеличения C_{Cl^-} ингибирующий эффект увеличивается, пока Cl^- не становится способным вытеснить капронат. Такой оригинальный путь подавления питтинга подтвержден прямыми коррозионными испытаниями и продемонстрирован с другими активаторами.

С образованием другого труднорастворимого комплекса $[\text{Bi}(\text{OH})]^{k-n}$ Ю.И. Кузнецов и С.Ю. Решетников связали необычное возрастание ΔE на висмуте с увеличением pH боратного раствора с 6,5 до 9,0, содержащего 0,01 М NaCl и ФАН [28]. М.В. Рылкина и Ю.И. Кузнецов [29] впервые обнаружили, что известный ИК меди 1,2,3-бензотриазол при низких $C_{\text{ин}}$ инициирует ПО в боратном буфере, но при ее повышении оно прекращалось благодаря образованию полимеризованных и более гидрофобных слоев.

Ю.И. Кузнецов с соавторами [30] впервые описали зависимость ΔE органических ИК не только от их химической структуры, но и нуклеофильности активирующего аниона и концентрации компонентов раствора. В [31–33] на примере замещенных ФАН впервые показано влияние ИК на индукционный период ПО (τ) и эффективную энергию активации в процессе инициирования питтинга

$\Delta G_{\text{эф}}^{\neq}$ на Fe. Показано, что величины $1/\tau$ и $\Delta G_{\text{эф}}^{\neq}$ также могут быть количественно

описаны уравнением типа (1). Обосновано также улучшение ингибирования ПО при повышенных температурах t благодаря ускорению восстановления окислителя, генерирующего пассивирующие OH^- и продемонстрирована возможность эффективной защиты стали от коррозии в этих условиях небольшими добавками ИК хемосорбционного типа и окислителя. Позднее [34] этот эффект был подтвержден и для сплавов Fe-Cr.

Для изучения механизма защиты ИК окисленных металлов в нейтральных средах также использовали методы физико-химического анализа поверхности.

В середине 1970-х г., Ю.И. Кузнецов изучая ингибирующее действие одного из эффективных ИК при ПО сплава Д16 – ОлН методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) показал, что адсорбция его носит полимолекулярный характер [12]. В дальнейшей работе при использовании ИК-спектроскопии и метода контактной разности потенциалов (КРП), был не только подтвержден этот вывод, но и выявлены особенности взаимодействия ОлН с поверхностью Fe, Al и его сплава АМг6 [35]. Позднее эллипсометрическим методом

полимолекулярную адсорбцию этого ИК подтвердили на чистом Fe при $E = 0,2$ В [36].

Ю.И. Кузнецов, Л.И. Попова и Ю.Б. Макарычев изучали адсорбцию на Al другого эффективного ИК – N-(3-дифторметилтиофенил) антраксилата натрия с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Они установили, что для полного вытеснения хлорида с поверхности и образования монослоя ИК необходимо, чтобы $C_{\text{ин}} / C_{\text{NaCl}} \geq 1,5$ [37]. Кроме того, сделан вывод, что ПО Al и его ингибиование можно представить как следствие протекания гетерогенных реакций нуклеофильного замещения различных анионов в адсорбционном комплексе, свойства которого определяются основностью, поляризумостью и гидрофобностью.

Ю.И. Кузнецов с сотр. совместно с киевскими коллегами из АН УССР (Е.Е. Крисс, Ю.А. Фиалков и др.) [38] изучали комплексообразование ИК с защищаемыми металлами. Они пришли к выводу, что константы устойчивости комплексов (K_y) ароматических аминокислот (антраксилат, нафтилантраксилат, фенилендиантраксилат натрия, ФАН и его замещенные), не могут однозначно характеризовать эффективность ИК. Более существенную роль играет его гидрофобность. Был также найден линейный рост изменения энергии связи N1s – комплексов металлов с мефенаминатом натрия по сравнению с таковой для самого лиганда с увеличением электроотрицательности металлов (Al – Zn – Fe – Cu), что согласуется с ростом защитного эффекта в этом ряду.

Как и при исследовании пассивации, в изучении взаимодействия ИК с поверхностью важную роль сыграли методы *in situ*. В начале 1990-х г. авторы [39] подтвердили вывод, сделанный ранее Н.П. Андреевой [40] на основании эллипсометрических измерений, о том, что изотерма адсорбции ФАН на пассивном Fe описывается уравнением Фрумкина. Данные, полученные методом СЭИ находились в хорошем соответствии с эллипсометрическими результатами, что подтвердило целесообразность изучения адсорбции совокупностью этих методов. Позднее авторы [41] измерили адсорбцию ФАН в боратном буфере с pH 7,4 методом отражательной эллипсометрии (Н.П. Андреева) и пьезокварцевого нановзвешивания (Л.Б. Максаева, М.А. Петрунин). Полученные ими результаты представлены в Таблице 2.

Вычисленную дисперсию адекватности модели S^2 и выборочную дисперсию S^2 использовали для расчета статистической оценки по F -критерию: $F_{\text{эксп}} = S^2_{\text{ад}} / S^2_{\text{выб}}$. Полученное значение было сопоставлено с табличным $F_{3,5,05}$ для результатов эллипсометрии и $F_{4,6,05}$ для данных нановзвешивания. Анализируя F-критерии авторы пришли к выводу, что изотермы ФАН, полученные двумя методами, с точностью до 95% статистически не различаются. Небольшие различия в величинах $-\Delta G_a^0$ можно объяснить разными свойствами адсорбируемой поверхности (распыленное золото и золотая фольга).

Таблица 2. Сравнение данных по измерению адсорбции, полученных методами эллипсометрии и нановзвешивания [41].

Эллипсометрия	Нановзвешивание
Уравнение изотермы А.Н. Фрумкина	
$-\Delta G_a^0 = 24,17 \text{ кДж/моль}; a = 1,48 \pm 0,3;$	$-\Delta G_a^0 = 26,7 \text{ кДж/моль}; a = 1,45 \pm 0,3;$
$S_{\text{ад}}^2 = 0,456 \text{ и } S_y^2 = 2,884;$	$S_{\text{ад}}^2 = 0,05 \text{ и } S_y^2 = 5,6;$
$F_{\text{эксп}} = 0,158 < F_{3,5,05} = 5,4$	$F_{\text{эксп}} = 0,01 < F_{4,6,05} = 4,53$

Успехи трёх независимых методов изучения адсорбции ФАН стимулировали широкое применение эллипсометрии не только его производных, но и других классов органических ИК. Были проведены не только измерения адсорбции различных солей карбоксилатов, ароматических аминокислот, фосфоновых,mono- и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты, но и выявлены механизмы взаимного усиления адсорбции этих анионов друг с другом. Измерение адсорбции ИК на Fe послужило теоретической основой, для разработки метода послойного пассивирования металла, который вырос в новое направление ингибиторной защиты по формированию ультратонких (наноразмерных) пассивирующих пленок.

Недавно А.М. Семилетов с соавтор. [42] исследовали двумя независимыми методами *in situ* (эллипсометрия и СЭИ) адсорбцию эффективного ИК – натриевой соли олеилсаркозина (ОСН) на окисленной поверхности сплава Д16 из боратного буферного раствора pH 7,4.

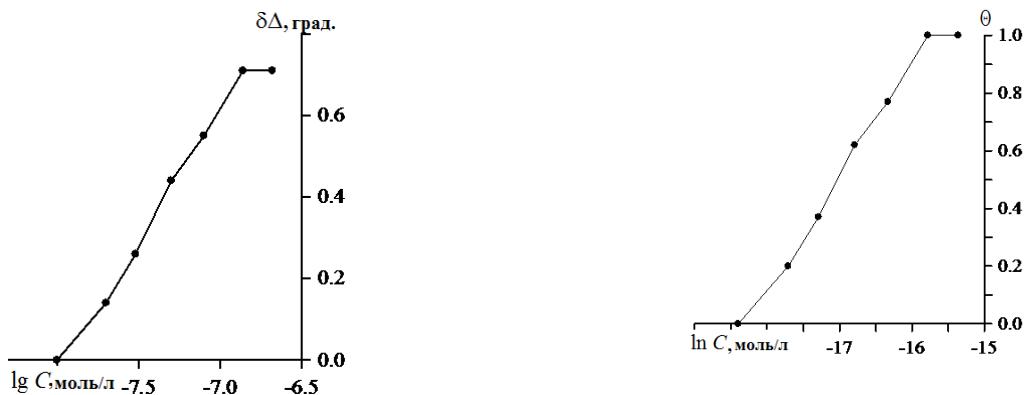


Рисунок 4. Изменения угла Δ (а) и изотерма адсорбции ОСН (б) на поверхности алюминиевого сплава Д16 из боратного буферного раствора pH 7,4 при $E = -0,3$ В [42].

Эллипсометрическим методом *in situ* получена изотерма адсорбции ОСН на пассивной поверхности сплава Д16 в боратном буфере с pH 7,4 при $E = -0,3$ В. Изотерма адсорбции адекватно описывается полным уравнением Темкина с $f = 2,9$ и

величиной $-\Delta G_a^0 = 53,3$ кДж/моль, что указывает на хемосорбцию анионов ОСН на поверхности сплава Al.

Адсорбция ОСН на пассивной поверхности сплава D16 в боратном буфере также исследовалась методом СЭИ. Предложена эквивалентная электрическая схема для описания данных импеданса при $E = -0,3$ В. Установлено, что ОСН в этом растворе оказывает ингибирующее действие на коррозию сплава D16, а защитный эффект ОСН увеличивается с ростом его $C_{ин}$. Установлено, что его адсорбция также может быть описана полным уравнением Темкина, а величина $-\Delta G_a^0 = 30,3$ кДж/моль. Начало адсорбции ОСН определяется эллипсометрическим методом при $C_{ин}$, значительно ниже, чем методом СЭИ. Это свидетельствует о меньшей чувствительности СЭИ, чем эллипсометрического метода. Поэтому образование хемосорбционного слоя наблюдается только при использовании высокочувствительного эллипсометрического метода при $C_{ин} = 10^{-7}$ М. Величина, полученная методом СЭИ, не может быть отнесена к первому монослою ОСН, а отражает его верхний монослой в полимолекулярной пленке, образующейся в результате физического взаимодействия анионов друг с другом.

Авторы [43], исследовавшие возможность ингибирования коррозии Mg в боратном буфере, содержащих 10 ммоль/л NaCl и в атмосфере камеры тепла и влаги нашли, что наиболее эффективен из изученных высших карбоновых кислот ОЛН.

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний образцов Mg в камере тепла и влаги, предварительно обработанных в водных растворах ИК [43].

№	Состав пассивирующего раствора	t , обработка °C	pH раствора	Время до первого коррозионного поражения, τ, ч
1	Без обработки	–	–	0,5–1,0
2	16 мМ K ₂ Cr ₂ O ₇	20	4,2	3,0
		60		2,5
3	16 мМ ЛН	20	8,0	4,0–5,0
		60		2,0
4	16 мМ ОЛН	20	7,9	20,0
		60		18,0
5	16 мМ ОСН	20	8,0	8,0
		60		9,0
6	16 мМ ЛИН	20	9,4	8,0
		60		6,0

Как видно из Таблицы 3, обработка Mg водным раствором этого ИК превосходит не только бихромат калия в 6,0–6,5, но и натриевые соли других

высших кислот, в том числе ОСН, которая отличалась высокой эффективностью защиты алюминиевых сплавов.

В.А. Огородникова [44], изучавшая адсорбцию анионов высших карбоновых кислот на Mg90 из слабощелочных водных растворов подтвердили наибольшую эффективность ОЛН. Его адсорбционные пленки существенно увеличивают коррозионную стойкость этого сплава, как с воздушно-образованным, так и с химически сформированным в NaOH оксидно-гидроксидным слоем.

В.А. Лучкина с соавт. [45] изучала ингибирирование коррозии сплава Mg90 композициями на основе ОлН и влияние толщины оксидной пленки на эффективность защиты его от коррозии. В таблице 4 представлены результаты испытаний сплава Mg90 во влажной атмосфере при периодической конденсации влаги на образцах. Образцы делились на 3 группы: защищенные (на наждачной бумаге зернистостью от 240 до 2000 и полированные на фетре с алмазной пастой), химически обезжиренные (5 мин в УЗ ванне ацетоном + 5 мин сушки на воздухе), оксидированные (90 мин химически в 5 М растворе NaOH, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе). Обработка образцов ИК или их смесью 10 мин или 60 мин. Оказалось, что лучшая 10 мин и 60 мин обработка раствором смесевым ИК обеспечила пассивности 9 мМ ОлН+3 мМ НАЯК соответственно 33 и 30 часа. Лучшая химически обезжиренная при 10 мин обработки – 48,5 час (12 ОлН+ВТМС), а при 60 мин 48 час (12 мМ ОлН+4 мМ НАЯК+4 мМ ВТМС).

Увеличение толщины оксидной пленки способствует повышению коррозионной стойкости Mg90 без пленок ИК. Неудивительно, что оксидированные образцы наиболее устойчивы, а лучшим из них является композиция 2 мМ ИФХАН 25Ф+4 мМ ВТМС, обработка водным раствором которого обеспечивает пассивацию сплава после 10 мин 118–120 час, а после 60 мин – 117 час.

Дополнительную информацию получили на поверхностях Mg90 при использовании метода ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (ИКФ). ИКФ-спектры подтвердили адсорбцию на Mg90 ОлН, а в случае смесевых ИК не только его, но и ФФН или НАЯК. При введении в них ВТМС в ИКФ-спектрах наиболее интенсивно проявляется полоса с максимумом 3280 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями силанольных групп в случае адсорбционных слоев, которые формировались ИК состава 12 мМ ИФХАН 25Ф+4 мМ ВТМС. Появлялась также полоса в диапазоне $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, отвечающем валентным колебаниям связей Si–O–Si, что свидетельствует об образовании сетки силоксановых связей, способна препятствовать десорбции основного ИК.

В настоящей статье трудно рассмотреть все эти материалы, но можно надеяться, что в настоящей серии статей найдется место для широкого анализа эллипсометрических исследований адсорбции и механизма защиты разных металлов и сплавов ИК в водных растворах.

Таблица 4. Результаты коррозионных испытаний Mg90 при периодической конденсации влаги.

		τ до первых поражений, ч	
Состав пассивирующего раствора и тип оксида		После 10 мин обработки	После 60 мин обработки
Фон	Зачищенный	0,5–1,0	–
	Хим. обезжиренный	23	–
	Оксидированный	17–20	–
16 мМ ОЛН	Зачищенный	18–20	17–18
	Хим. обезжиренный	25,5	18
	Оксидированный	92–96	69
12 мМ ОЛН + 4 мМ BTMC	Зачищенный	26	19
	Хим. обезжиренный	48,5	41
	Оксидированный	103	65
16 мМ ИФХАН 25Ф	Зачищенный	23	25,5
	Хим. обезжиренный	27,5	45
	Оксидированный	58	66
12 мМ ИФХАН 25Ф + 4 мМ BTMC	Зачищенный	23–24	23–24
	Хим. обезжиренный	22–24	41
	Оксидированный	118–120	117
12 мМ ОЛН + 4 мМ НАЯК	Зачищенный	21	20–22
	Хим. обезжиренный	26,5	46
	Оксидированный	54,5	72
9 мМ ОлН + 3 мМ НАЯК + 4 мМ BTMC	Зачищенный	33	30
	Хим. обезжиренный	48	48
	Оксидированный	63	73

Разработанные ингибиторные композиции нашли свое применение в различных отраслях промышленности для защиты не только от атмосферной коррозии (при межоперационном хранении взамен нитритов и хроматов), что требует отдельного рассмотрения, но и в водных растворах.

4. Катионы металлов и их комплексы

Этот класс ИК, широко применяемый на практике, например в системах охлаждения и горячего водоснабжения существенно отличается по механизму действия от рассмотренных выше органических соединений. Вероятно, первые ИК для нейтральных сред – соли цинка, использованной в практике еще в 1881 г., конечно, не могли остаться без внимания И.Л. Розенфельда. С ними он связывал «весьма заманчивую» перспективу «изыскания замедлителей, способных тормозить исключительно катодную реакцию и при этом обеспечивать эффективную защиту» [3]. Благодаря генерации катодным процессом OH^- и способности катионов металлов образовывать труднорастворимые в воде гидроксиды, осаждающиеся на поверхности стали и препятствующие ее коррозии.

Кроме природных ИК – солей Ca^{2+} и Mg^{2+} И.Л. Розенфельд выделил катионы марганца, хрома и цинка. Он подробно исследовал ZnSO_4 , причем, используя даже высокие $C_{\text{ин}}$ (до 12 г/л), выявил не только его достоинства, но и недостатки: неспособность полностью подавить коррозию и ослабление защиты при повышении температуры.

Главным логическим выводом этих исследований и важным открытием для ингибиторной защиты явилось использовать предложение И.Л. Розенфельда комбинированный метод: «добиться полной защиты железных конструкций от коррозии введением в электролит ZnSO_4 и катодной поляризацией объекта с помощью цинковых протекторов». Эффективность комбинированной защиты И.Л. Розенфельд доказал в мягкой воде, содержащей 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na_2SO_4 . Однако спустя 25 лет эта идея получила новое развитие, когда мы, исследовав влияние катодной поляризации стали на защиту ее ZnSO_4 и другими ИК в морской воде, пришли к выводу, что для ее эффективности при плотности тока $i_k > 5 \text{ мА}/\text{см}^2$ достаточно ввести в неё несколько его мг/л [46]. В начале 1980-х г. нами совместно с ЦНИИТС усовершенствован этот метод, который был внедрен для защиты балластных отсеков нефтеналивных судов и плавучих доков. В нем использовались более эффективные ИК, чем Zn^{2+} , т.е. фосфонат цинка и композиции с другими добавками [47, 48]. Авторы показали возможность резкого снижения $C_{\text{ин}}$ в морской воде и токов катодной поляризации стали при их совместном использовании. Позднее в [49] были изучены распределение в катодном осадке компонентов цинкфосфонатных ИК и выявлен механизм его формирования.

Фосфонатные комплексы катионов металлов, в первую очередь Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} , начали исследоваться в конце 1970-х г.г. Ю.И. Кузнецовым и Е.А. Труновым [50]. Нами был предложен механизм ингибирования коррозии стали фосфонатами цинка. Согласно ему «защитный слой формируется в основном из полиядерных нерастворимых комплексов фосфоната и гидроокиси цинка», при этом важную роль играет и адсорбция ИК. Результатом исследований явилась разработка программы

реагентной обработки оборотных охлаждающих систем, которая внедрена на нескольких предприятиях.

В 1980-х г.г. Ю.И. Кузнецов с сотр. (В.А. Исаев, Т.И. Бардашова, Ю.А. Попков) расширили исследования фосфонатов по отношению не только к сталим, но и латуни или алюминиевым сплавам [51–53]. В этих работах была изучена роль химической структуры самого комплексона и природы катиона металла. Они впервые показали, что минимальная $C_{ин}$, обеспечивающая полную защиту в мягкой воде увеличивается по степенной зависимости с ростом произведения растворимости гидроксида металла-комплексообразователя ($Мe^{2+}$ и $Мe^{3+}$) и с понижением K_y комплекса. Однако существует предельное значение K_y ингибирующего комплекса, чье превышение снижает защитное действие. Это объяснено затруднениями в распаде комплекса и и электрофильном замещении его комплексообразователя катионом растворяющегося металла.

Расширен был и круг комплексонатов, но более важным результатом было обоснование принципиальной возможности повышения эффективности защиты стали при повышенной $t \leq 90^{\circ}\text{C}$ совместным использованием комплексонатов с окислителем или восстановителем (Ю.И. Кузнецов, В.А. Исаев, А.Ф. Раскольников, Г.В. Зинченко) [54–56]. В последующих работах удалось заметно снизить концентрацию фосфонатных ИК, а в ряде случаев, что особенно важно для некоторых охлаждающих систем, полностью исключить применение комплексов или солей цинка. Была предложена программа реагентной обработки воды, совмещающая противокоррозионную защиту с предотвращением био- и солеотложений.

Позднее Г.В. Редькина с соавт. [57, 58] исследовали ингибирование коррозии и его пассивацию, как ОЭДФЦ и додецилфосфонатом натрия, $C_{12}PNa$, так и их композицию с сильным окислителем – *m*-нитробензоатом натрия (*m*-НБН). Показано, что ОЭДФЦ оказывает ингибиторное действие на коррозионно-электрохимическое поведение Zn, как в хлоридсодержащем боратном буфере, так и в атмосфере при жестких условиях 100% относительной влажности. Ингибирующая способность ОЭДФЦ зависит от его концентрации и C_{Cr^-} , а также продолжительности выдержки металла в растворе τ_p с ИК и t раствора (t_n). Добавление окислителя *m*-НБН усиливает защитные свойства ОЭДФЦ при пассивации цинка. Увеличение t пассивирующего раствора и $C_{ин}$ облегчают формирование защитных слоев на Zn смесью *m*-НБН с ОЭДФЦ и повышают их стойкость во влажной атмосфере. Послойная пассивация Zn эквимолярной рецептурой смесевого ИК в растворе с $C_{Cr^-}=32,0\text{ мМ}$ при $t_p=40^{\circ}\text{C}$ и $\tau_p=60\text{ мин}$ с последующей обработкой в растворе олеата натрия с $C_{Cr^-}=16,0\text{ мМ}$ при $t_p=40^{\circ}\text{C}$ и $\tau_p=20\text{ мин}$ позволяет в 8 раз повысить его коррозионную стойкость в жестких условиях 100% относительной влажности с периодической конденсацией влаги на образцах.

Те же авторы в [58] нашли, что смесь С₁₂PNa с *m*-НБН защищает цинк наиболее легко на поверхности, свободной от оксидов. Увеличение концентрации *m*-НБН в композиции и времени выдержки в растворе с ИК повышают защитные свойства формирующейся на цинке пассивной пленки в хлоридсодержащем растворе.

Исследование механизма защитного действия фосфонатных ИК не только сталей, но и других металлов более 45 лет привлекали внимание коррозионистов нашего Института. Еще в начале 1990-х годов нами показано в [60], что защитные свойства нитрилтриметилфосфонатов двухвалентных металлов, т.е. НТФМе(II) зависят от отрицательного логарифма произведения растворимости гидроксидов металлов-комплексообразователей (рПР)_{Ме(OH)₂} (Рисунок 5).

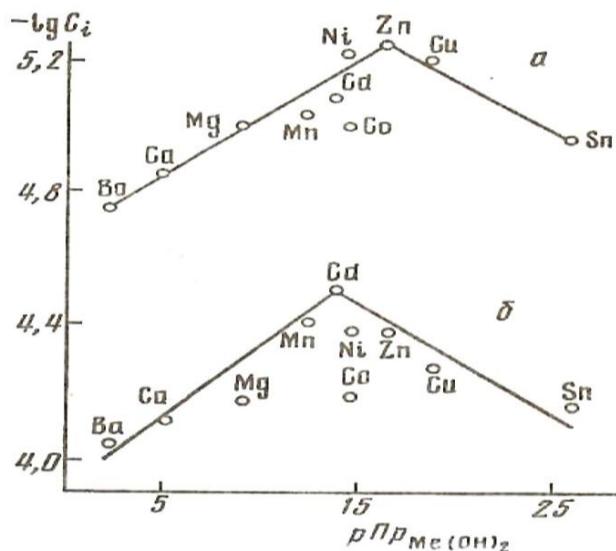


Рисунок 5. Зависимости минимальных защитных концентраций комплексов НТФМе (для Fe) от рПР_{Ме(OH)₂}: (а) $-\lg C_1$ (область общей коррозии) и (б) $-\lg C_2$ (область ингибирования ПО) [60].

На Рисунке 6 также показано, что величина отрицательного логарифма минимальной защитной концентрации ($-\lg C_{\min}$) зависит и от устойчивости комплексов металлов с лигандом. Защитные свойства комплексонатов на основе НТФ и оксиэтилидендиfosфоновой (ОЭДФ) кислот двухвалентных металлов изучены в водном растворе и сравнивали между собой, а затем высказаны предположения о различиях их свойств.

Электрофильное замещение металла в ИК катионами Fe²⁺ по реакции



с последующим связыванием катиона Me²⁺ в гидроксид



Роль природы катионов металлов в составе фосфонатного комплексоната понятна и неудивительно, что особенно эффективен ИК, если $\lg K_{y,\text{FeL}}$ более устойчив, чем комплексонат $\lg K_{y,\text{MeL}}$, поскольку облегчается протекание реакции (3).

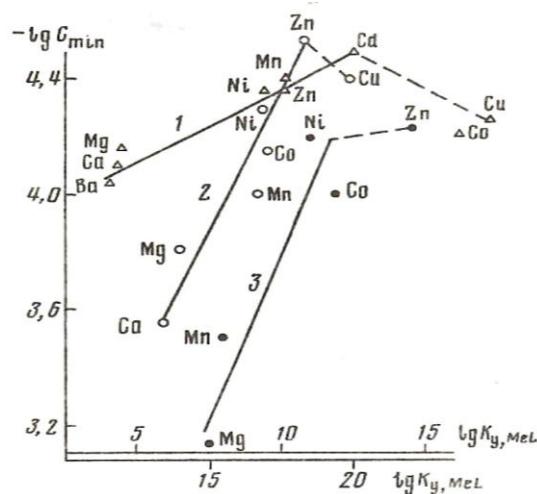


Рисунок 6. Влияние констант устойчивости моноядерных (1, 2) и биядерных (3) комплексонатов НТФ (1) и октадецидфосфоновой кислоты (ОЭДФ) (2, 3) на их $\lg C_{\text{мин}}$, обеспечивающую полную защиту Ст3 в воде, содержащей 30 мг/л NaCl, 70 мг/л Na_2SO_4 [61].

Роль природы лиганда в ингибиравании коррозии разных металлов фосфонатными комплексонатами меди или цинка рассмотрена во многих работах. Так, в [54, 55] установлена линейная зависимость скорости коррозии латуни от $\lg K_y$ комплексонатов меди (Рисунок 6), которая описывается уравнением:

$$K = 0,98 - 0,03 \lg K_{y,\text{CuL}} \quad (5)$$

Для практики очень важным ИК для стали является фосфонат цинка, наиболее распространены комплексонаты ОЭДФ Zn и НТФ Zn . Эти комплексонаты Zn^{2+} устойчивее аналогичных комплексов Fe^{2+} , но их комплексы с Fe^{3+} прочнее, поэтому возможна реакция:



Рост хелатообразующих свойств фосфонатных лигандов приводит к улучшению защитных свойств цинковых комплексов. Однако для Fe^{2+} это затруднено, поэтому сначала его катионы переходят в Fe^{3+} :



Увеличение электронной плотности на реакционном центре лигандов, характеризуемое индукционными константами b_i , соответствует росту хелатообразующей способности комплексонатов. Оказалось, что при её увеличении защитные свойства фосфонатов по отношению к стали сначала растут (Рисунок 7), а

затем начинают ухудшаться. Это происходит потому, что для сильных комплексообразователей (Zn^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+}) сильнее затрудняется реакция (3), которая постепенно заменяется реакцией (7).

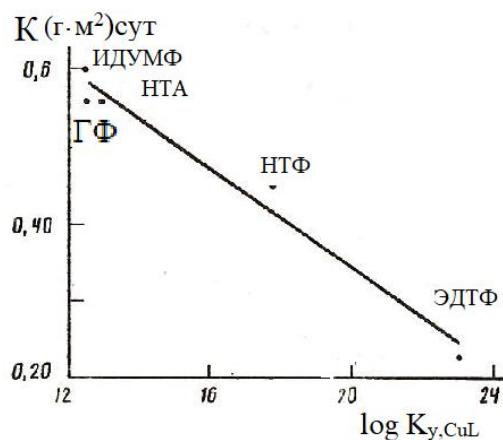


Рисунок 7. Зависимости скорости коррозии латуни Л-62 в водном растворе общей жесткости 12 мг-экв/л и (в мг/л); 230 хлоридов + 620 сульфатов от логарифмов констант устойчивости комплексонатов меди ($\log K_{y,CuL}$) в растворах комплексонатов кальция [59, 60].

В [61] показано, что в отличие от самих фосфонатных комплексонов (глициндициндиметилфосфоновой, ГФ; бис(Н-карбоксил)аминометилфосфоновой, ИДУМФ; нитрилтриуксусная НТА; НТФ; этилендиаминтетраметилфосфоновой кислоты), стимулирующих коррозию латуни, их комплексонаты меди ингибируют коррозию в агрессивном водном растворе.

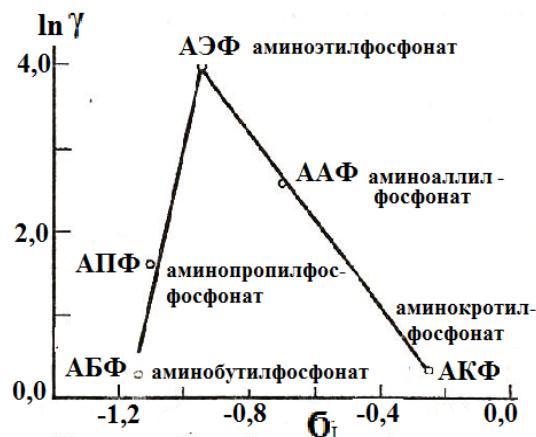


Рисунок 8. Зависимость защитной способности фосфонатов цинка (АБФ, АПФ, АЭФ, ААФ, АКФ) по отношению к низкоуглеродистой стали от индукционных констант b_1 заместителей [61].

Цинкфосфонаты, например ОЭДФЦ и НТФЦ, представляют интерес для модификации поверхности металлов при последующей её пассивации в водном

растворе ИК. Так, А.А. Чиркунов с соавт. [62] использовал их для модификации поверхности стали Ст3. После модифицирующей обработки электрод сушили на воздухе 15 мин и погружали в раствор (при 60°C) пассивирующей композиции олеилсарказината (ОСН) или ОлН и БТА. Продолжительность обработки в каждом случае составляло 10 мин. Оценку эффективности полученных тонких пленок проводили электрохимическими (по разности ΔE) и коррозионными методами (Таблица 5).

Таблица 5. Результаты испытаний ультратонких защитных покрытий на стали электрохимическим методом в боратном буфере pH 7,4, содержащем 1 mM NaCl (ΔE) и во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на образцах ($\tau_{\text{кор}}$). Продолжительность каждой обработки – 10 мин [62].

Состав обрабатывающего водного раствора, в ммол/л	Толщина пленок, d , нм	ΔE , В	Время до появления коррозионных поражений ($\tau_{\text{кор}}$, сутки)
8 ОСН		0,67	$11,5 \pm 0,2$
8 ОлН		0,59	$13,5 \pm 0,2$
8 NaNO ₂		0,27	$7,0 \pm 0,2$
8 БТА		0,29	$2,5 \pm 0,2$
4 ОлН + 4 БТА	13,7 ± 2,5	0,52	$10,5 \pm 0,2$
4 ОлН + 4 БТА	22,0 ± 0,5	0,56	$9,0 \pm 0,2$
8 ОЭДФЦ		0,10	$3,0 \pm 0,1$
8 ОЭДФЦ – 1-я обработка (4 ОСН + 4 БТА) – Пассивация	25,7 ± 0,2	0,64	$33,0 \pm 0,3$
8 ОЭДФЦ – 1-я обработка (4 ОлН + 4 БТА) – Пассивация		0,38	$18,0 \pm 0,2$
(8 ОЭДФЦ + 8 NaNO ₂) – 1-я обработка (4 ОСН + 4 БТА) – Пассивация		0,66	$39,0 \pm 0,3$
8 НТФЦ		0,13	$6,0 \pm 0,1$
8 НТФЦ – 1-я обработка (4 ОлН + БТА) – Пассивация	33,0 ± 2,5	0,58	$24,0 \pm 0,3$
8 НТФЦ – 1-я обработка (4 ОСН + БТА) – Пассивация		0,46	$36,0 \pm 0,3$

Защита стали модифицированными пленками фосфонатов на поверхности стали выше после обработки раствором НТФЦ, чем в ОЭДФЦ. Последующая пассивация также эффективней на поверхности модифицированной НТФЦ, а лучшие защитные

свойства поверхности после пассивирующей обработки наблюдали с использованием ОСН + БТА.

В следующей статье [63] её авторы заменили БТА на винилтриметоксисилан (ВТМС), который применялся в водном пассивирующем растворе вместе с ОлН (по 4 ммоль/л каждый) после модифицирования поверхности стали водным раствором 8 ммоль/л НТФЦ. Такая двухстадийная обработка стального электрода позволила получить $\Delta E = 0,74$ В, в отличие от аналогичной пассивации с БТА $-0,58$ В. Коррозионные испытания образцов стали Ст3 в условиях периодической конденсацией влаги на них подтвердили преимущество замены БТА: $\tau_{\text{кор}}$ соответственно 13 и 66 суток. Конечно, трудно в одной статье изложить результаты в области ингибиции коррозии металлов в нейтральных растворах, чтобы дополнить статью [2], которая была опубликована еще в 2007 году. Можно надеяться, что подобные статьи буду посвящены не только давно изданным статьям, но и появится тематике, которая не была охвачена ранее. Примером является очень интересная тема, связывающая ингибицию коррозии металлов с широко изучаемым явлением природы – супергидрофобности поверхности. Эти исследования в ИФХЭ РАН были начаты Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко с сотрудниками, которые вызвали большой интерес к этой тематике многих физико-химиков, в том числе коррозионистов. Редколлегия нашего журнала будет с благодарностью приветствовать статьи в нем по этой тематике.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия, 1990, Т. 2, 221.
2. Ю.И. Кузнецов и Л.В. Фролова. История развития коррозионных исследований металлов в Институте физической химии РАН. VI. Ингибиторы коррозии металлов в нейтральных растворах, *Коррозия: материалы, защита*, 2008, № 4, 41–48.
3. И.Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, М: Изд. Академии наук СССР, 1953, 247 с.
4. И.Л. Розенфельд, Ингибиторы коррозии, М: Химия, 1977, 352 с.
5. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, Ингибиторы атмосферной коррозии, 1985, М.: Наука, 276 с.
6. Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов и Л.В. Фролова, История развития коррозионных исследований металлов в Институте физической химии РАН VIII. Летучие ингибиторы коррозии металлов, *Коррозия: материалы, защита*, 2008, № 10, 43–47.
7. Г.П. Чернова, История развития коррозионных исследований в Институте физической химии РАН. I. Формирование структуры, *Коррозия: материалы, защита*, 2005, № 11, 2–6.

-
8. А.К. Буряк, Ю.И. Кузнецов, А.И. Маршаков и А.М. Семилетов, Развитие традиционных и разработка новых средств и способов противокоррозионной защиты металлов, *Коррозия: защита материалов и методы исследования*, 2023, № 1, 1–20.
 9. S.V. Oleinik, S.V. Lomakina, O.G. Tselykh, T.S. Shatova, N.G. Anufriev and L.F. Trubetskaya, Corrosion and Inhibition Aluminium and its Alloy in High temperature, Water. In Proceeding of the 8th Europ. Symp. on corros. Inhibitors, 1995, 827–840.
 10. С.В. Олейник, Ю.И. Кузнецов и А.Р. Вартапетян, Об ингибиции коррозии стали в рассолах бромистого лития, *Защита металлов*, 2003, **39**, № 1, 16.
 11. А.Р. Вартапетян, Особенности ингибиции коррозии стали в агрессивных водных растворах при повышенных температурах, Автореферат дисс. на соискание уч. степени к.х.н., ИФХЭ РАН, 2006. 24 с.
 12. Yu.I. Kuznetsov. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. N.Y.; Plenum Press. 1996. 283 p.
 13. Ю.А. Жданов и В.И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии. Изд. РГУ. Ростов-на-Дону. 1966. 470 с.
 14. Н.П. Андреева, Я.Г. Бобер и Ю.И. Кузнецов, Об адсорбции на железе анионов ароматических аминокислот, *Коррозия, материалы, защита*, 2005, № 10, 2–6
 15. А.А. Чиркунов, А.С. Горбачев, Ю.И. Кузнецов и Х.С. Шихалиев, Ингибиция анодного растворения низкоуглеродистой стали в боратном буферном растворе алкилфосфонатами, *Коррозия, материалы, защита*, 2011, № 6, 22–26
 16. Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева и Г.Ю. Казанская, Об ингибирующем действии диалкилфосфонатов при депассивации металлов, *Защита металлов*, 2000, **36**, № 4, 390–394
 17. Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева, Н.П. Соколова и Р.А. Булгакова, Адсорбция ингибирующих анионов на пассивном железе из водных растворов, *Защита металлов*, 2001, **37**, № 6, 578–583
 18. A.A. Chirkunov, A.S. Gorbachev, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Adsorption of Dioctyl Phosphate and Inhibition of Dissolution of Low Carbon Steel in Neutral Solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013, **49**, no. 7, 854–858. doi :[10.1134/S2070205113070058](https://doi.org/10.1134/S2070205113070058)
 19. И.Л. Розенфельд и В.П. Максимчук, *Заводская лаборатория*, 1960, **26**, № 5, 986.
 20. И.Л. Розенфельд, Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы), «Металлургия», 1969, 448 с.
 21. Ю.И. Кузнецов, Роль поверхностных реакций замещения и ингибиция локальной коррозии металлов, *Защита металлов*, 1987, **23**, № 5, 739–747.
 22. Ю.И. Кузнецов и С.В. Олейник, Об анодном поведении железа в водно-органических нейтральных средах, *Электрохимия*, 1983, **19**, вып. 7, 875–881.

-
23. Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев, О роли природы реакционного центра при ингибиции локального растворения алюминия АД 00, *Защита металлов*, 1985, **21**, № 3, 484–487.
24. Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев, О роли природы реакционного центра ароматических соединений при ингибиции локального растворения железа, *Защита металлов*, 1992, **28**, № 1, 96–101.
25. Ю.И. Кузнецов и О.А. Лукьянчиков, Ингибиция коррозии железа анионами жирных кислот, *Защита металлов*, 1991, **28**, № 1, 64–71.
26. Ю.И. Кузнецов и О.А. Лукьянчиков, Об анионной активации никеля в нейтральных растворах, *Электрохимия*, 1987, **23**, вып. 9, 1225–1231.
27. Ю.И. Кузнецов и М.В. Рылкина, О депассивации меди неорганическими анионами в нейтральных средах, *Защита металлов*, 1991, **27**, № 3, 395–402.
28. Ю.И. Кузнецов и С.Ю. Решетников, Питтингообразование на висмуте в водных растворах, *Защита металлов*, 1992, **28**, № 5, 768–770.
29. М.В. Рылкина и Ю.И. Кузнецов, Ингибиция питтинговой коррозии меди в нейтральных средах, *Защита металлов*, 1993, **29**, № 3, 479–486.
30. Ю.И. Кузнецов, И.Л. Розенфельд и М.И. Дуброва, Об ингибиции локального растворения алюминиевых сплавов. *Доклады Академии наук СССР*, 1981, **256**, 1418–1422.
31. Ю.И. Кузнецов и И.А. Валуев, О роли анионов в кинетике зарождения питтинга на железе в водных растворах, *Электрохимия*, 1984, **20**, № 3, 424–428.
32. Ю.И. Кузнецов и И.А. Валуев, Влияние температуры на кинетику питтингообразования железа в нейтральных растворах, *Электрохимия*, 1986, **22**, № 1, 134–137.
33. Ю.И. Кузнецов и И.А. Валуев, Влияние потенциала на кинетику начальных стадий зарождения питтинга на железе, *Защита металлов*, 1986, **22**, № 1, 89–93.
34. И.А. Валуев, Ю.И. Кузнецов и Е.В. Тыр, Об особенностях инициирования и ингибиции питтинга на сплавах железо-хром, *Защита металлов*, 1990, **26**, № 4, 564–571.
35. И.Л. Розенфельд, А.И. Лоскутов, Ю.И. Кузнецов, Л.И. Попова, С.В. Олейник и В.Н. Алексеев, Адсорбция олеата натрия и влияние её на растворение алюминия, железа и их сплавов в нейтральных средах, *Защита металлов*, 1981, **17**, № 6, 699–706.
36. Н.П. Андреева и Я.Г. Бобер, Эллипсометрическое исследование адсорбции олеата натрия на железном электроде, *Коррозия: материалы, защита*, 2004, № 12, 13–16.
37. Ю.И. Кузнецов, Л.И. Попова и Ю.Б. Макарычев, О депассивации алюминия в нейтральных растворах, *Журнал прикладной химии*, 1986, № 5, 1005–1110.

-
38. Е.Е. Крисс, И.Г. Кузнецова, Л.П. Казанский, А.С. Григорьева, Н.Ф. Конакович, Л.И. Бударин и Ю.А. Фиалков, О роли комплексообразования в механизме ингибиравания локального растворения металлов ароматическими аминокислотами, *Координационная химия*, 1985, **11**, вып. 4, 402–406.
39. С.В. Олейник, Ю.И. Кузнецов, С.С. Веселый и М.Г. Комахидзе, Адсорбция N-фенилантранилата натрия на железном электроде в нейтральных средах, *Электрохимия*, 1992, **28**, вып. 6, 856–863.
40. Ю.И. Кузнецов и Н.П. Андреева, Об адсорбции анионов фенилантранилата на железе, *Защита металлов*, 1987, **23**, № 4, 601–607.
41. Ю.И. Кузнецов, Л.Б. Максаева, М.А. Петрунин и Н.П. Андреева, Адсорбция фенилантранилата натрия на золотом электроде в водном растворе, *Электрохимия*, 2009, **45**, № 11, 1340–1344.
42. A.M. Semiletov, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and V.E. Kasatkin, Adsorption of sodium oleylsarcosinate on D16 aluminum alloy from aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 3, 1724–1740. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-3-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-3-22)
43. А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов и А.А. Чиркунов, Ингибирование коррозии магния солями высших карбоновых кислот, *Коррозия: материалы, защита*, 2016, № 7, 35–41.
44. В.А. Огородникова, Адсорбция анионов высших карбоновых кислот на магнии из слабощелочных водных растворов, *Журнал физической химии*, 2020, **94**, № 6, 829–836. doi: [10.31857/S0044453720060187](https://doi.org/10.31857/S0044453720060187)
45. V.A. Luchkina, Yu.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, A.A. Chirkunov, N.A. Salavatov and O.V. Dement'eva, Corrosion Inhibition of Mg90 alloy by mixtures based on sodium oleate. Influence of oxide film thickness, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, № 4, 1607–1629. doi: [10.17675/2305-6894-2020-4-26](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-4-26)
46. Ю.И. Кузнецов, И.Л. Розенфельд, Г.В. Филимонова и Н.К. Цыганкова, Исследование влияния катодной поляризации на защиту стали в морской воде ингибиторами коррозии, *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 1979, **22**, 706–710.
47. Ю.И. Кузнецов, Л.Н. Никульшина и Г.В. Филимонова, Об ингибиющем действии оксиэтилидендиfosфоната цинка при катодной поляризации стали в морской воде, *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 1982, **25**, вып. 12, 1483–1486.
48. Ю.И. Кузнецов, И.Л. Розенфельд и Т.А. Агаларова, Комбинированная защита стали в морской воде хроматсодержащими ингибиторами и катодной поляризацией, *Защита металлов*, 1982, **18**, № 4, 562–566.
49. Т.А. Агаларова, М.К. Боброва, А.Е. Городецкий и Ю.И. Кузнецов, Влияние цинкфосфонатов на катодную защиту стали в морской воде, *Защита металлов*, 1988, **24**, № 5, 788–794.

-
50. Ю.И. Кузнецов и Е.А. Трунов, О механизме ингибирующего действия цинкфосфонатов в нейтральной среде, *Журнал прикладной химии*, 1984, № 3, 498–503.
51. Ю.И. Кузнецов и В.А. Исаев, О влиянии фосфонатов на коррозию латуни в жесткой воде, *Журнал прикладной химии*, 1987, № 12, 2645–2648.
52. Ю.И. Кузнецов и Т.И. Бардашова, Ингибиторы коррозии металлов на основе комплексонов. Защита от коррозии алюминиевых сплавов цинкфосфонатами, *Защита металлов*, 1988, **24**, № 2, 234–240.
53. Ю.И. Кузнецов и Ю.А. Попков, Защита от коррозии черных металлов в морской воде фосфонатами. *Журнал прикладной химии*, 1990, № 5, 1042–1048.
54. Ю.И. Кузнецов и В.А. Исаев, О влиянии окислителя на ингибирующее действие оксиэтилендифосфоновой кислоты, *Защита металлов*, 1991, **29**, № 1, 753–759.
55. Ю.И. Кузнецов и А.Ф. Раскольников, Влияние сульфита натрия на защитные свойства цинкфосфонатного ингибитора, *Защита металлов*, 1993, **32**, № 1, 73–79.
56. Г.В. Зинченко и Ю.И. Кузнецов, Влияние окислителей на защиту низкоуглеродистой стали в воде оксиэтилендифосфонатом цинка, *Защита металлов*, 2005, **41**, № 2, 182–187.
57. G.V. Redkina, A.S. Sergienko and Yu.I. Kuznetsov, On the possibility of inhibition of zink corrosion by phosphonates and formulation of their basis, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, № 3, 689–701. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-16)
58. Г.В. Редкина, А.С. Сергиенко и Ю.И. Кузнецов, Влияние додецилфосфоната натрия и его композиции с *m*-нитробензоатом натрия на анодное поведение цинка в хлоридсодержащем боратном буфере, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, **8**, № 9, 25–32.
59. Ю.И. Кузнецов и А.Ф. Раскольников, Ингибирование коррозии железа нитрилtrimетилфосфонатными комплексами, *Защита металлов*, 1992, **28**, № 2, 249–256.
60. Ю.И. Кузнецов и В.А. Исаев, О влиянии фосфонатов на коррозию латуни в жесткой воде, *Журнал прикладной химии*, 1987, № 12, 2045–2048.
61. Ю.И. Кузнецов и А.Ф. Раскольников, Роль природы лиганда в ингибировании коррозии металлов фосфонатами, *Защита металлов*, 1992, **28**, № 5, 707–724.
62. А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов, Г.В. Редькина и Ю.И. Кузнецов, О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность её пассивации органическими ингибиторами, *Электрохимия*, 2019, **55**, № 2, 115–121.
63. А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов и Ю.И. Кузнецов, Влияние винилtrimетоксисилана на эффективность пассивирующих пленок на модифицированной фосфонатами поверхности стали, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, № 9, 14–18.

History of the development of corrosion studies of metals at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences. I. Inhibitors of metal corrosion in neutral solutions

Yu.I. Kuznetsov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect, 31-4, 119071 Moscow, Russia

**E-mail:* kuznetsov@ipc.rssi.ru

Abstract

The review tells about the history of corrosion studies at the A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. The stages of the study of inorganic and organic compounds on the surface of metals in aqueous solutions are described in detail. It is also possible to get acquainted with the current activities of the Laboratory of Physicochemical Foundations of Inhibition of Metal Corrosion at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences.

Keywords: *corrosion inhibitors, pitting, free energy of adsorption, corrosion potential, principle of linear energy ratio.*