

УДК 621.794.62

Комбинированный метод ингибирования коррозии металлов как средство повышения его эффективности. Краткий обзор¹

Ю.И. Кузнецов

*ФГБУН “Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*

Аннотация

Рассмотрены несколько направлений ингибирования коррозии металлов, которые представляют комбинации ингибитора (ИК) либо с другими ИК, либо с катодной защитой, либо с тонким защитным покрытием, например супергидрофобным.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, адсорбция, кулонометрия, эллипсометрия, катодная защита, супергидрофобизация, супергидрофобное покрытие

Поступила в редакцию 24.03.2026 г.; После доработки 24.03.2026 г.; Принята к публикации 24.03.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-1-1-18](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-1-1-18)

Введение

Ингибиторы коррозии (ИК) успешно применяются для защиты различных металлов во многих средах. Наиболее распространено их использование для хранения и транспортировки металлоизделий. Среди них важную роль для защиты от коррозии благодаря своей технологичности и экономичности играют ЛИК. Они редко применяются как порошки или жидкости, чаще их используют в виде ингибированных бумаг, силикагелей (линасили) или полимерных пленок, выполняющих роль барьерной упаковки. Часто носители ЛИК играют роль осушителя воздуха, т. е. наблюдается их комбинация с другим защитным средством от коррозии.

Недавно нами запатентован новый способ защиты металлов от атмосферной коррозии [1, 2], основанный на использовании малолетучих органических ИК, которые при повышении температуры увеличивают не только свою летучесть, но и способность к хемосорбции на защищаемом металле. Это резко замедляет десорбцию ИК даже на открытом воздухе. Такая обработка металла проводится в замкнутом объеме, т.е. камере, в которой также находятся защищаемые полуфабрикаты или изделия, поэтому такие ИК в отличие от ЛИК называют

¹ В основе настоящей статьи лежит мой пленарный доклад на IV Международной конференции “Актуальные вопросы электрохимии, экологии и коррозии”, посвященные памяти профессора В.И. Вигдоровича и состоявшей в г. Тамбове 15–17 октября 2025 г.

камерными, т.е. КИН. Целью настоящей статьи не является рассмотрение этого нового способа, лишь заметим, что в условиях периодической конденсации влаги на образцах два разных КИН (1,2,3-бензотриазол и октадециламин) уступают в эффективности их бинарной смеси при защите стали, меди и латуни [3].

Важным для эффективности действия ИК является его адсорбция на защищаемом металле, что является началом любого процесса ингибирования коррозии в разных средах. В середине 1970-х годов нами впервые была доказана на примере органического ИК, т.е. фенилантранилата натрия, $\text{NaOOCSC}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ (ФАН) возможность адсорбционной («безоксидной») пассивации железа в нейтральном водном растворе [4, стр. 35]. Этот эксперимент проводился в боратном буферном растворе с pH 7,4, в котором железный электрод сначала восстанавливали оксидную пленку, образованную на воздухе выдержкой его при катодном потенциале $E = -0,42$ В, а затем переключали его потенциал на $E = +0,2$ В, т.е. в пассивное состояние. При этом записывалось уменьшение плотности анодного тока i_a в течении 1,0 часа, хотя его величина через 35 мин становилась неизменной, что свидетельствует о пассивации электрода. Проведя аналогичный эксперимент в том же буфере, но содержащем 0,05М или 0,1М ФАН заметили, что пассивация происходит быстрее: через 18 и 12 мин, соответственно. Интересно, что в присутствии ФАН величина i_a в пассивном состоянии была тем меньше, чем выше была концентрация ИК ($C_{\text{ин}}$). Эти результаты показали, что ФАН безусловно облегчает пассивацию железа, хотя он в отличие от нитрита натрия не является окислителем. Для того чтобы понять механизм пассивации железа интересно сравнить их между собой после формирования пассивной пленки на электроде при кулонометрическом анализе ее восстановления (Рисунок 1).

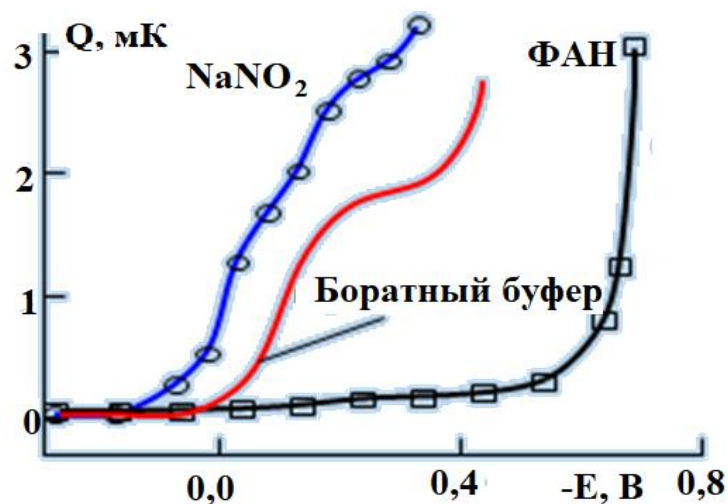
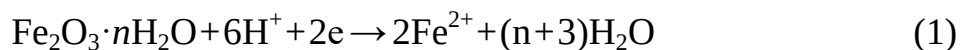


Рисунок 1. Зависимость количества электричества Q , измеренного при гальваностатическом восстановлении Fe после 9 мин его пассивации при $E = 0,2$ В в боратном буфере с pH 7,4 без и с добавкой 0,05М NaNO_2 или ФАН.

В фоновом растворе боратного буфера железный электрод при $E = 0,2$ В находится в пассивном состоянии благодаря формированию на его поверхности

оксидной пленки. После 9 мин его выдержки в этих условиях проводили гальваностатическое восстановление Fe. На соответствующей кривой появляется задержка, обусловленная ростом количества электричества, пошедшее на восстановление оксида железа $\approx \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по реакции:



Несколько большее количество электричества наблюдается в случае присутствия в боратном буфере нитрита натрия, что неудивительно, поскольку он является окислителем. Кроме восстановления оксида, возможно также, начиная с $E = -0,37$ В восстановление аниона NO_2^- .

Самым интересным является то, что показывает кривая зависимости количества электричества от потенциала железного электрода: на ней полностью отсутствует рост величины Q до $E = -0,30$ В. Он замечен лишь при $E = -0,6$ В и сопровождается выделением газообразного водорода. Этот факт позволил сделать вывод, что пассивация железа происходит благодаря лишь адсорбции ФАН, то есть без образования оксидной пленки. Однако оставалось неясным отсутствует ли очень тонкий слой оксида на поверхности железа, образующийся за короткое время пассивации электрода в боратном растворе ФАН. Для ответа на этот вопрос необходимо было воспользоваться высокочувствительным методом *in situ*. В связи с этим мы в наших работах с Н.П. Андреевой воспользовались эллипсометрическим методом, с помощью которого был подтвержден сделанный ранее вывод о “безоксидной пассивации” железа в боратном буфере (рН 7,36), содержащем 0,05М ФАН [5]. Оказалось, что уже в первую секунду происходит мгновенный рост пленки, за 0,5 сек её толщина достигает 1,2 нм. Поскольку размер молекулы ФАН равен 1,3 нм, предположили, что эта пленка образована ИК. Если в таком же режиме следить за окислением железа в чистом боратном буфере, то толщина оксида за 0,5 сек достигает лишь 0,1 нм.

В следующей нашей статье [6] для выявления особенностей адсорбции ФАН на железном электроде различной степени окисления продолжено изучение его влияния на эллипсометрические углы сдвига фаз Δ и восстановления поляризации ψ . Измеряя разность углов $\delta\Delta = \Delta_0 - \Delta$, определяют степень заполнения ИК поверхности металла Θ и проводят построение изотермы адсорбции, т.е. кривую $\delta\Delta = f(C_{\text{ик}})$. Согласно эллипсометрическим измерениям адсорбции ФАН подчиняется уравнению изотермы Фрумкина:

$$BC = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \quad (2a)$$

где Θ – степень заполнения адсорбатом поверхности металла; a – аттракционная постоянная, характеризующая взаимодействие между частицами адсорбата, B – константа адсорбционного равновесия, связанная со стандартной свободной энергией адсорбции $(-\Delta G_{\text{ад}}^0)$ соотношением:

$$B = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_A^0}{RT}\right) \quad (26)$$

Эксперименты проводили при $E = -0,65$ В и $0,2$ В, полученные величины $(-\Delta G_{ad}^0) = 15,6$ и $16,8$ кДж/моль, соответственно.

Способность адсорбции ИК из водных или органических растворов, а также из парогазовой фазы пассивировать металлы и сплавы, в частности железо, может реализоваться весьма эффективно не только на окисленном, но и на восстановленном металле. Это легче и быстрее проследить при изучении адсорбции ИК эллипсометрическим методом *in situ*, чем коррозионными испытаниями, которые могут продолжаться неделями. Кроме того, используя этот метод можно получить ценную информацию о механизме действия ИК, которая способно облегчить разработку защитную комбинацию и повышение её эффективности. В связи с этим рассмотрим адсорбцию ИК в боратном буфере с pH 7,36 при постоянном потенциале Fe на восстановленном $E = -0,65$ В и окисленном $E = +0,2$ В электроде.

Пассивация металлов двумя ингибиторами коррозии

Как указано выше ФАН, адсорбируясь на чистом железе при $E = -0,65$ В способен пассивировать его без образования оксидной пленки, хотя величина $(-\Delta G_{ad}^0)$ невелика, то есть $15,6$ кДж/моль. Это не позволяет утверждать, что в рассматриваемом случае пассивация обусловлена хемосорбцией ИК. Однако уже в [4] нами показано, что пассивирующая пленка ФАН состоит не только из необратимо адсорбирующегося монослоя, но и расположенных на нем 4–5 обратимо адсорбирующихся слоев ИК.

Более эффективным ИК является его замещенное, т.е. флюфенаминат натрия, ФФН, $\text{NaOOSC}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, адсорбция, которого в том же боратном буфере описывается уравнением изотермы Темкина:

$$\Theta = (1/f) \ln[B_{\max} C], \quad (3)$$

где f – фактор энергетической неоднородности поверхности.

ФФН адсорбируется при $E = -0,65$ В на железном электроде существенно лучше ФАН, на что указывает величина его $(-\Delta G_{ad}^0) = 56,4$ кДж/моль, которая в 3,5 раза выше, чем свободная энергия адсорбции ФАН. На окисленном электроде при $E = 0,2$ В эта разность $(-\Delta G_{ad}^0)$ между ФФН ($49,6$ кДж/моль) и ФАН не столь велика, но не вызывает сомнения в хемосорбции первого монослоя более эффективного ИК.

Представитель другого типа карбоксилатов, отличающийся от ароматических аминокислот нетоксичный и хорошо известный ИК – олеат натрия (ОлН) адсорбируется на Fe при $E = -0,65$ В, уступая ФФН также описывается уравнением (2) с $(-\Delta G_{ad}^0) = 35,5$ кДж/моль, что примерно в 2,27 раза превосходит

ФАН. Однако адсорбция ОлН на окисленном электроде ($E=0,2$ В) адекватно описывается уравнением Фрумкина с $(-\Delta G_{\text{ад}}^0) = 32,1$ кДж/моль.

На примере изучения адсорбции перечисленных не только анионов ароматических аминокислот, но и ОлН, а также смесей его с ФАН и ФФН показано преимущество бинарных композиций и зависимость эффективности защиты ими железа от состояния поверхности электрода: восстановленная или окисленная (Рисунок 2).

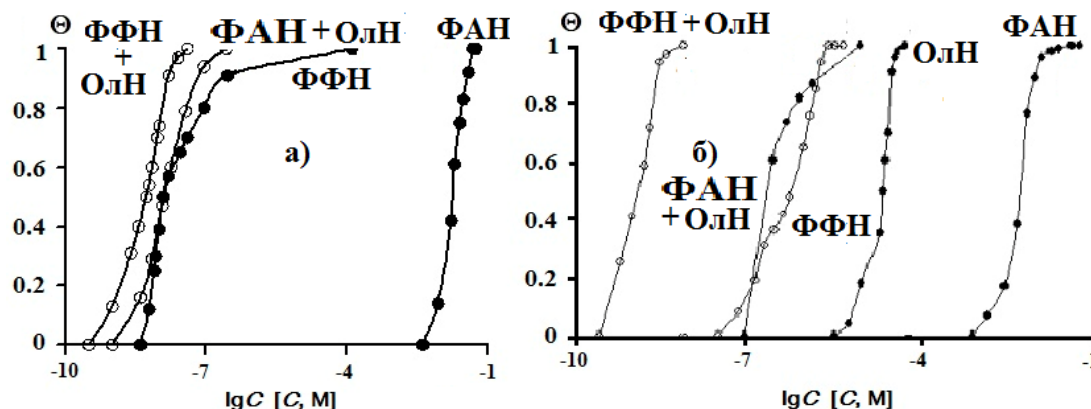


Рисунок 2. Изотермы адсорбции ФАН, ФФН и ОлН, а также их бинарных композиций, полученные на железе зонной плавки в боратном буфере с pH 7,4 предварительно а) восстановленном или б) окисленном электроде соответственно при $E = -0,65$ В и $E = 0,2$ В, [7].

ОлН адсорбируется на восстановленной поверхности железа при $E = -0,65$ В лучше, чем на предварительно окисленном электроде при $E = 0,2$ В. В первом случае смесь адсорбции ОлН с ФАН $(-\Delta G_{\text{ад}}^0) = 51,8$ кДж/моль превышает таковую для любого из его компонентов и даже немного их сумму $(-\Delta G_{\text{ад}}^0) = 51,1$ кДж/моль. Адсорбция смеси ОлН+ФФН с $(-\Delta G_{\text{ад}}^0) = 60,4$ кДж/моль также эффективней его компонентов или упомянутой выше смеси.

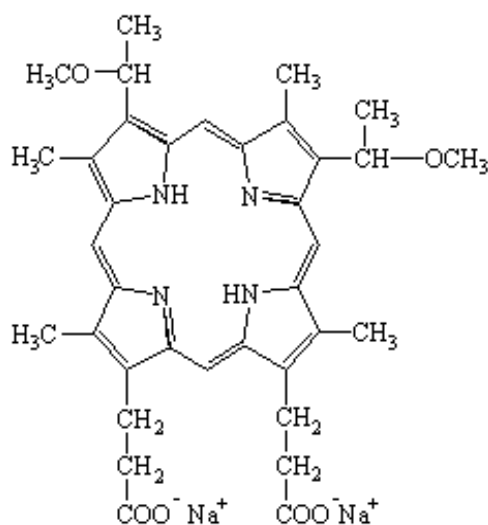
На предварительно окисленной поверхности железа адсорбция смеси ОлН+ФАН характеризуется величиной $(-\Delta G_{\text{ад}}^0) = 49,5$ кДж/моль, что также выше, чем её компоненты. Адсорбция второй смеси ОлН+ФФН характеризуется еще более высокой $(-\Delta G_{\text{ад}}^0) = 62,8$ кДж/моль, что превышает также каждого из её компонентов.

Особого внимания заслуживает послойная адсорбция смесевых ИК. Ускоренные испытания (при 100 %-ной относительной влажности воздуха и ежесуточной конденсации влаги) показали, что результат послойной адсорбции зависит от того какой ИК будет модификатором поверхности стали. Если ОлН адсорбируется первым, а ФФН – вторым, то коррозия стальных образцов подавляется на 14 суток. Если же первый ФФН, а затем ОлН, то такие образцы остаются пассивными 20 суток.

Интересен и другой пример, полученный нами на Fe и Cu в [8]. Сам димегин

(ДМГ) хемосорбируется на Fe или Cu и описывается уравнением Темкина, что подтверждают величины $(-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}) = 43$ и 56 кДж/моль, соответственно. Послойная адсорбция модификатора ДМГ с БТА ведут себя по-разному (Рисунок 3). При предварительной адсорбции ДМГ на Fe адсорбция БТА всегда увеличивает f и $(-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ})$. Сначала наблюдается значительный рост обеих величин, но затем f медленно уменьшается. Свободная энергия адсорбции БТА достигает максимума ($45,1$ кДж/моль) при $\Theta_{\text{ДМГ}} = 0,5$, а потом начинает снижаться до $39,9$ кДж/моль. В отличие от адсорбции БТА на Fe поведение её на Cu при небольших $\Theta_{\text{ДМГ}} = 0,1$ или $0,3$ величина $(-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ})$ лишь немного повышается (на 5 кДж/моль), а дальнейшее увеличение $\Theta_{\text{ДМГ}}$ практически не изменяет эту величину. Вероятно, в этом случае важным фактором является лишь латеральное взаимодействие ароматических систем обоих ИК, упрочняющее адсорбцию БТА на Cu, покрытой островками ДМГ.

Натриевая соль протопорфирина IX: [2,4-ди(1-метоксиэтил)-дейте-ропорфирин IX],
Димегин (ДМГ)



Fe, $\Theta_{\text{ДМГ}}$	f	$(-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ})$, кДж/моль
0,00	3,6	$19,2 \pm 0,9$
0,27	5,1	$38,7 \pm 1,9$
0,50	5,0	$45,1 \pm 2,2$
0,70	4,9	$44,6 \pm 2,2$
1,00	4,7	$39,9 \pm 2,0$

Cu, $\Theta_{\text{ДМГ}}$	f	$(-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ})$, кДж/моль
0,00	2,4	$57,7 \pm 2,8$
0,10	5,4	$62,7 \pm 3,1$
0,30	2,6	$62,6 \pm 3,1$
0,70	3,4	$62,0 \pm 3,1$
1,00	3,2	$62,9 \pm 3,2$

Рисунок 3. Формула ДМГ и характеристики изотерм адсорбции БТА [f и $(-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ})$] на Fe и Cu в зависимости от предварительной степени заполнения поверхности этих металлов ДМГ – $\Theta_{\text{ДМГ}}$.

Поскольку при $E = 0,0$ В для БТА на окисленной меди без предварительной адсорбции ДМГ $(-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}) = 58 \pm 2,8$ кДж/моль, а с предварительной адсорбцией с $\Theta_{\text{ДМГ}} = 0,1 \div 1,0$ $(-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}) = 63 \pm 3,1$, следует утверждать, не только ДМГ, но и БТА хемосорбируются на меди. Это подтверждают и её коррозионные испытания.

Обработанные разбавленным раствором БТА ($1,0$ ммоль/л) медные пластины помещали в камеру тепла и влаги (КТВ) и получили через 9 суток первое коррозионное поражение. Однако, если предварительно эти пластины выдержать в растворе ДМГ с концентрацией всего $\lg C = -8$, которая соответствует

$\Theta_{\text{ДМГ}} = 0,47$, а затем обработать тем же раствором 1,0 ммоль/л БТА, то время до появления первого очага коррозии в КТВ возрастает в 2 раза.

Заслуживает особого внимания использовать для модификации поверхности металла фосфонаты и особенно их комплексы. Сочетание хемосорбции анионов самих фосфоновых кислот с образованием гидроксида металла-комплексобразователя приводит к формированию сложной по составу ультратонкой (наноразмерной) защитной пленки. Например, оксиэтилендифосфонат цинка (ОЭДФЦ) может применяться не только для широко реализуемой на практике защиты охлаждающих систем. В нашей статье [9] впервые продемонстрирована возможность использования нетоксичного и хорошо растворимого в воде ОЭДФЦ при поверхности стали и конструирования на ней наноразмерного покрытия для защиты от атмосферной коррозии, например при межоперационном хранении и транспортировке. Исследование пассивирующих пленок методом РФЭС показало, что поверхностный слой состоит из: 3,9% Fe (металлическое); 16,4% Fe (окисленное); 18,2% O (в оксиде); 25,0% O (в OH⁻ и фосфоновых группах); 2,9% Zn²⁺; 1,0% P⁵⁺ и 32,5% C. Нижний слой, прилегающий к поверхности металлического железа, состоит из оксидов железа и FeOОН и на нем находятся ионы Zn²⁺ и комплексы ОЭДФ с Fe²⁺ и/или Zn²⁺. Эти результаты послужили основой для дальнейших исследований ОЭДФЦ в этой роли [8–10]. А.А. Чиркунов в [10, 11] показал, что двухстадийная пассивация Ст3 раствором 16 мМ (8 мМ ОЭДФЦ/4 мМ БТА+4 мМ алкилкарбоксилат натрия, АКН) обеспечивает полное подавление коррозии образцов в КТВ со 100% относительной влажностью и ежесуточной на них конденсацией влаги на 34 суток (Рисунок 4). Добавление окислителя NaNO₂ к ОЭДФЦ с последующей пассивацией АКН+БТА повышает её устойчивость стали в жестких условиях до 39 суток.

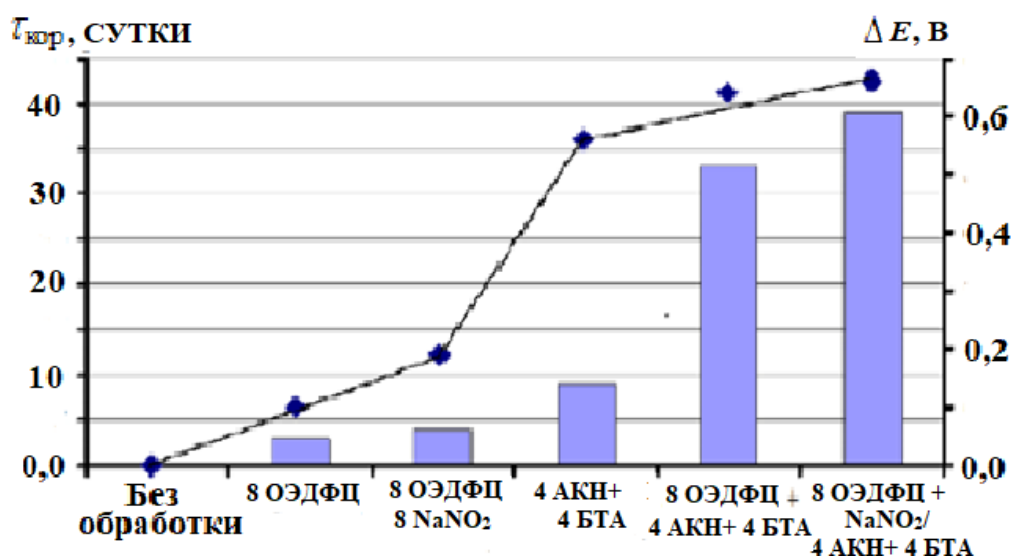


Рисунок 4. Величины $\tau_{\text{кор}}$ (столбцы) и ΔE (точки) при различных типах обработки («+» – совместная обработка, «/» – послойная)

Нами показано, что во многих случаях замена ОЭДФЦ на цинковый комплекс

нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТФЦ) повышает стойкость пассивирующей пленки на стали [12–15]. Отчасти это происходит благодаря лучшей устойчивости НТФЦ, позволяющей использовать его при 80°C, а ОЭДФЦ ограничен 60°C. Добавление на первой стадии обработки стали к НТФЦ окислителя NaNO_2 также улучшает эффективность защиты. После двухстадийной пассивации горячими растворами (80°C) 8 мМ НТФЦ+8 мМ NaNO_2 (первая стадия) и 4 мМ ОлН+4 мМ БТА (вторая стадия) для усиления коррозионного воздействия на образцы перед установкой в ячейку их погружали на 5 сек в раствор 0,1 % NaCl . В названных выше жестких условиях коррозионных испытаний первые очаги коррозии появились только через 24 суток. Еще одним примером комбинированного метода защиты является модифицирование поверхности стали фосфонатами с последующей адсорбцией на ней винилтриметоксисилана, ВТМС (Рисунок 5) [14].



Рисунок 5. Схема двухстадийной обработки водным раствором ингибиторов коррозии Ст 3 и толщин тонких адсорбционных покрытий.

В Таблице 1 приведены результаты еще более жестких испытаний показали, что наиболее эффективным является двухстадийная обработка стали в 576 раз повышающая её устойчивость. Еще более эффективным оказались опыты, в которых обработка проводилась сначала 8 мМ НТФЦ, а затем композицией 4 мМ ОлН+4 мМ ВТМС, после чего полная защита стали сохранялась $\tau_{\text{кор}} = 840$ час [16].

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний во влажной атмосфере запассивированных при 80°C образцов стали Ст3, предварительно выдержанных в течение 5 с в 0,1% водном растворе NaCl .

Композиция	Продолжительность обработки, мин	$\tau_{\text{кор}}$, час
Без обработки		<1
8 мМ НТФЦ	10	3
8 мМ НТФЦ+8 мМ NaNO_2	10	8
8 мМ ОлН	10	144
4 мМ ОлН+4 мМ БТА	10	144
8 мМ НТФЦ/(4 мМ ОлН+4 мМ БТА)	10+10	312
(8 мМ НТФЦ+8 мМ NaNO_2)/(4 мМ ОлН+4 мМ БТА)	10+10	576

Катодная защита + ингибитор коррозии стали

Комбинация катодной защиты (КЗ) с ИК может использоваться на морских судах, в которых для сохранения их устойчивости применяют в качестве балласта морскую воду, заполняющую опустевшие отсеки с топливом или резервуары в

танкерах после разгрузки нефти. КЗ реализуется с помощью Zn-протекторов, которые служат жертвенными анодами. Хотя такая КЗ сама может обеспечить защиту стали в морской воде, но для этого требуется большое количество протекторов. Для устранения этого недостатка нами была исследована возможность повышения эффективной защиты небольшими добавками в морскую воду ИК [4]. Ингибирующей коррозию стали добавкой служила смесь ОЭДФК и ZnSO_4 , обладающая синергизмом защиты. Если $C_{\text{ин}} = 10$ мг/л, то при небольшой плотности катодного тока $i_k < 3$ мкА/см², как и в случае самой ОЭДФК не дает защитного эффекта. Увеличение i_k до 5 мкА/см² резко усиливает комбинированную защиту, хотя сама КЗ еще не снижает скорости коррозии.

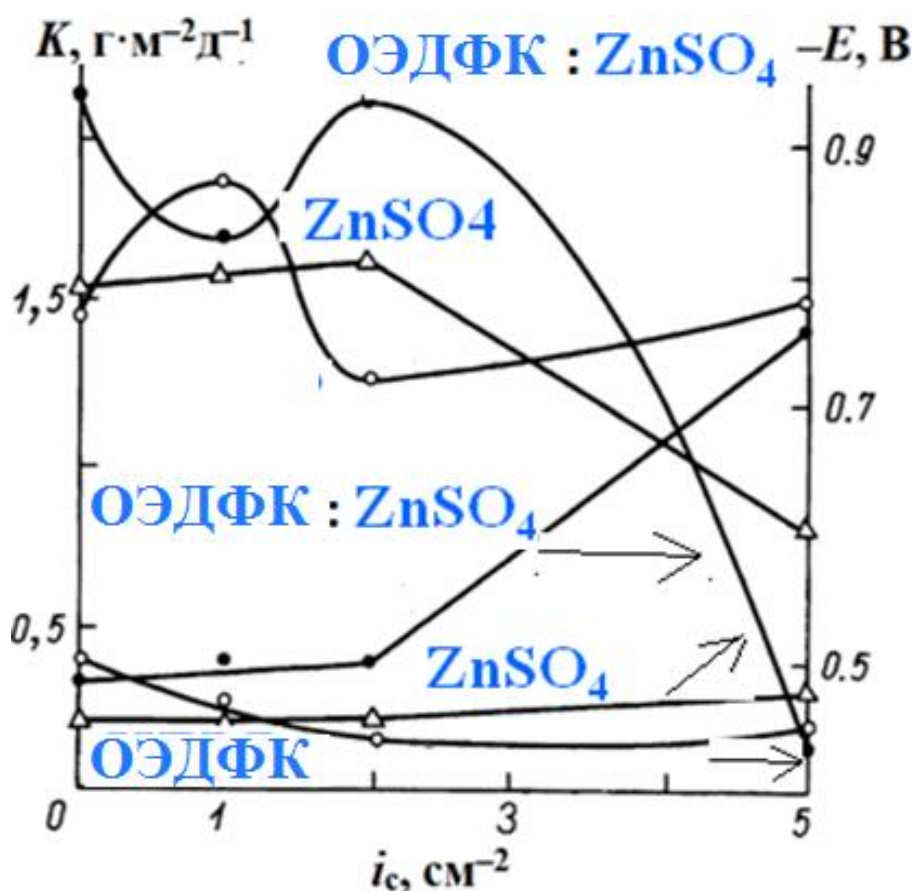


Рисунок 6. Влияние плотности катодного тока (i_c) на скорость коррозии стали (K) и ее потенциал в искусственной морской воде, содержащей 10 мг/л: ZnSO_4 ; ОЭДФК; ОЭДФК+ ZnSO_4 (1:1).

Увеличивая $C_{\text{ин}}$ можно повысить степень защиты стали Z до 90÷98%. Поскольку при эксплуатации балластных цистерн такая высокая степень защиты стали обычно не требуется, то увеличение $C_{\text{ин}}$ выгодно преимущественно для снижения i_k , т.е. количества Zn-протекторов. Для ОДФЦ при $C_{\text{ин}} = 40$ мг/л и $i_k = 1 \div 2$ мкА/см² скорость коррозии стали снижается почти на порядок. Кроме того, установление защитного потенциала КЗ зависит не только от i_k , но и временного фактора. В условиях эксплуатации плавдоков, когда время балластирования значительно выше, чем в лабораторных опытах,

комбинированная защита становится эффективней, что позволяет резко сократить количество протекторов.

Совместная защита супергидрофобизации поверхности металла (сплава) с ингибитором коррозии в агрессивной среде

Супергидрофобные покрытия (СГФП) на металле или сплаве являются перспективным методом их защиты от коррозии. Однако ухудшение СГФ на защитных пленках, наличие в них дефектов или локальная коррозия металлов существенно снижают их антикоррозионную эффективность в водных Cl-содержащих средах. Нами в [17] рассмотрена возможность повышения устойчивости СГФ слоев. Для этого на поверхности сплава Д16 текстурированной лазером из этанольных растворов формировались слои олеиновой кислоты (ОлК) и октилтриэтоксисилана (ОТЭС). Защитная способность покрытий оценена поляризационными измерениями в 0,05 М NaCl и испытаниями в камере солевого тумана (КСТ).

Двухстадийная модификация поверхности сплава в растворах проводили 10 ммоль/л ОТЭС (1-й слой) и 10 ммоль/л ОлК (2-й слой). После обработки поверхности раствором ОТЭС электрохимические измерения показывают, что разность потенциалов питтингообразования на сплаве $\Delta E_{\text{пт}} = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}} = 0,20$ В. Вторая обработка сплава с помощью ОлК увеличивает $\Delta E_{\text{пт}}$ до 0,66 В.

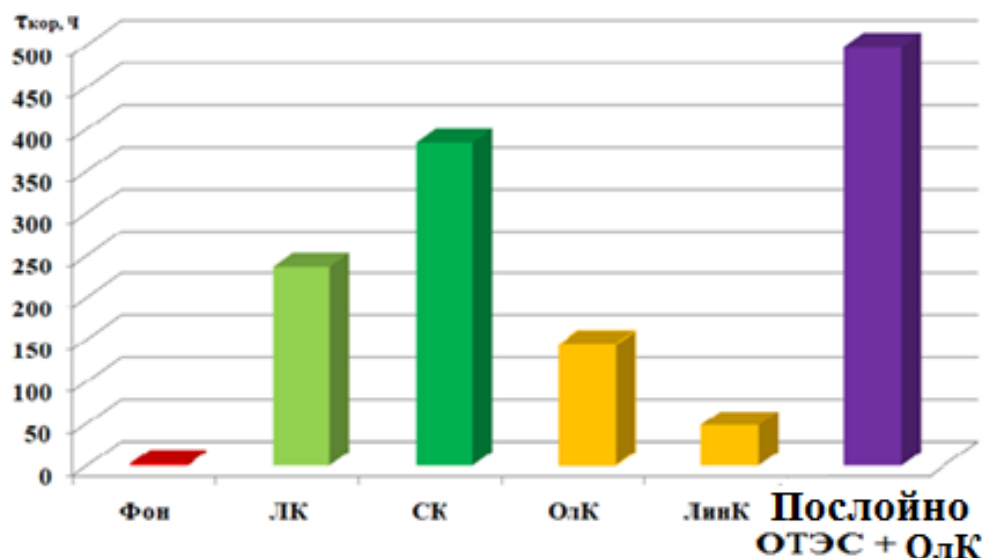


Рисунок 7. Время до появления первых коррозионных поражений $\tau_{\text{кор}}$ на сплаве Д16 с СГФП в камере солевого тумана (КСТ).

При испытаниях в КСТ супергидрофобные свойства покрытия сохраняются 240 ч, хотя первые коррозионные поражения появились позднее: $\tau_{\text{кор}} = 498$ ч, что значительно превосходит по защитной способности индивидуальные компоненты.

Второй способ повышения устойчивости СГФ слоев в агрессивных водных растворах был открыт нами относительно недавно, что странно, поскольку он довольно прост. По-видимому, он казался нелогичным: для того, чтобы продлить

продолжительность СГФ поверхности металла надо ввести в водный раствор небольшое количество *гидрофильного*, т.е. хорошо растворимого ИК, который, адсорбируясь на дефектах СГФ покрытия, блокирует их.

Впервые это показано нами на алюминиевом сплаве АА 2024 (содержащем в масс%: Cu 3,8–4,9; Fe до 0,5; Si до 0,5; Mn 0,3–0,9; Cr до 0,1; Ti до 0,15; Mg 1,2–1,8; Zn до 2,5; Al остальное) [18] при его защите от коррозии в растворах 0,05 или 0,5М NaCl после предварительной обработки поверхности лазером и супергидрофобизации её этанольным раствором 10 мМ стеариновой кислоты (СК). Устойчивость во времени СГФ покрытий СК определялась испытаниями образцов сплавов Al в разных растворах NaCl без и с добавками ИК в хлоридный раствор.

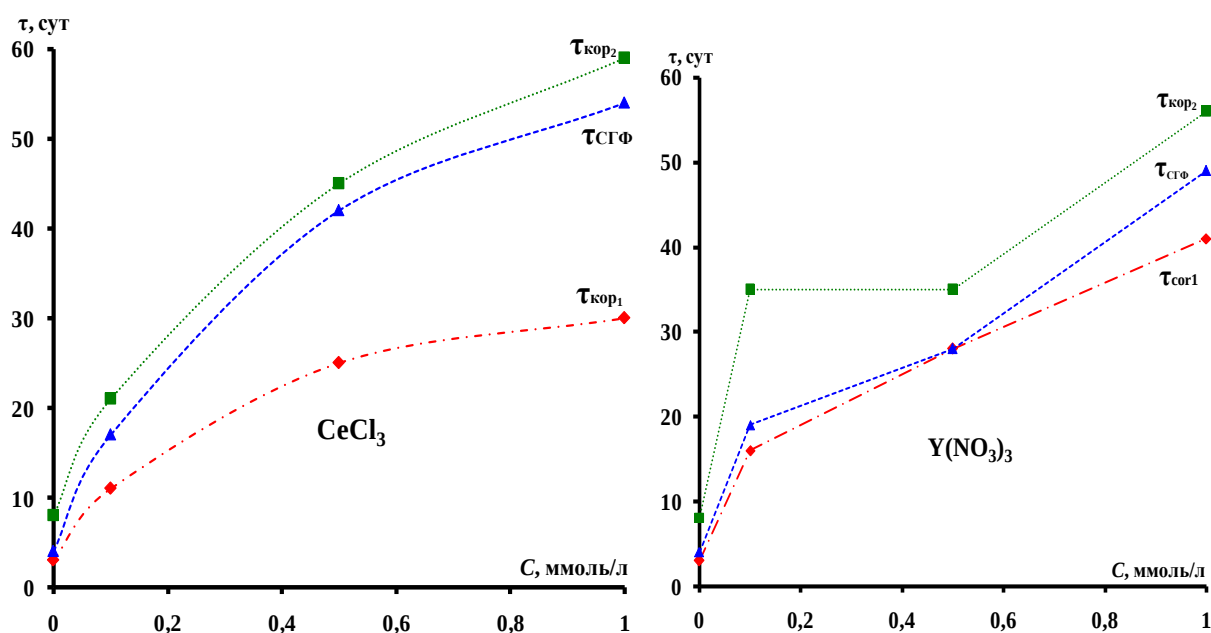


Рисунок 8. Зависимость коррозионных и супергидрофобных характеристик ($\tau_{кор1}$, $\tau_{кор2}$, $\tau_{СГФ}$) для образцов АА2024 с СГФ покрытием СК в 0,05М NaCl от C_{CeCl_3} и $C_{Y(NO_3)_3}$. Здесь $\tau_{кор}$ – время до появления первого коррозионного поражения, $\tau_{кор2}$ – время до поражения не менее 50% поверхности, $\tau_{СГФ}$ – продолжительность существования СГФ на поверхности сплава.

ИК ($K_2Cr_2O_7$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$) растворяли в хлоридных растворах при $C_{ин} = 0,1 \div 1,0$ мМ. Лучшие результаты показала добавка Ce^{3+} , которая даже при $C_{ин} = 0,1$ мМ в 66 раз увеличивает устойчивость СГФ-покрытия сплава в 0,5М NaCl. Авторы предположили, что добавление низких концентраций ИК в коррозионную среду может залечить дефекты в СГФП, увеличить индукционный период локальной коррозии и сохранить свойства СГФ поверхности. Действительно, это предположение было подтверждено тестированием СГФ образцов в 0,05М NaCl, содержащем 1,0 ммоль/л $K_2Cr_2O_7$ обеспечивает увеличение $\tau_{кор1}$ до 18 сут, в то время как свойства СГФ сохраняются 25 сут. Наши дальнейшие исследования комбинированного метода показали эффективное предотвращение им коррозии в хлоридных растворах сплавов не

только 2024 (Al–Cu), но и 6063 (Al–Si) или 5754 (Al–Mg) [19, 20]. По степени защиты сплавов Al и способности повышать стойкость СГФ слоев неорганические ИК расположены в ряд:

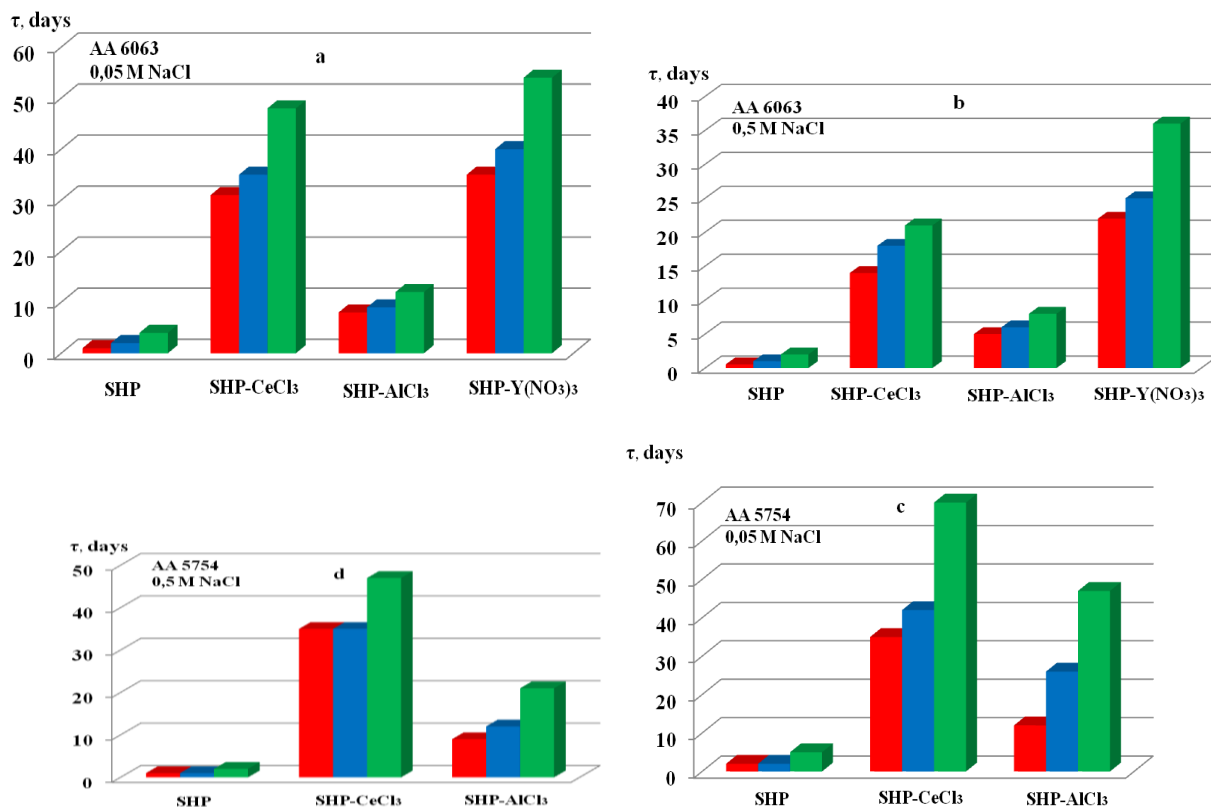


Рисунок 9. Величины $\tau_{\text{кор1}}$, $\tau_{\text{кор2}}$, $\tau_{\text{СГФ}}$ для образцов сплавов AA6063 (a, b) и AA5754 (c, d) с СГФ покрытиями СК в 0,05M NaCl (a, c) и 0,5M NaCl (b, d) с добавками ИК $C_{\text{ин}} = 1,0$ мМ.

В [20] нами рассмотрен комбинированный метод защиты от коррозии трех сплавов Al Д16, AMg3 и АД31 (аналоги соответственно 2024, 5754, 6063) в водных растворах 0,05 и 0,5M NaCl. В отличие от ранее исследованных этих сплавов методом повышения стабильности и сохранения СГФП проводилась на основе не СК, а октадецилфосфоновой кислоты (ОДФА). В водные растворы хлоридов вводили ИК неорганические (AlCl₃, соли редкоземельных металлов (Ce и Y) и органические (олеат натрия, аскорбиновая кислота), добавки которых в различной степени отражались на способность повышать стабильность СГФ-слоев ОДФА. Взаимное влияние СГФП и ИК на защиту сплавов изучали с помощью электрохимических измерений и коррозионных испытаний (Таблица 2).

Величины $\tau_{\text{кор,1}}$, $\tau_{\text{кор,2}}$, $\tau_{\text{СГФ}}$ и коэффициенты торможения ИК ($\gamma_{\text{ин}}$), рассчитанные по формуле: $\gamma_{\text{ин}} = \tau_{\text{кор1}}^{\text{ин}} / \tau_{\text{кор1}}^{\text{о}}$ для образцов сплава Д16 с СГФ покрытиями ОДФК без и с добавлением ИК. Коэффициент взаимного влияния действия ИК рассчитывался по формуле: $\chi^{\text{KM}} = \gamma^{\text{KM}} / \Pi \gamma_i$, где γ^{KM} – коэффициент торможения коррозии сплава комбинированным методом, $\Pi \gamma_i$ – произведение коэффициентов $\tau_{\text{кор,1}}$ и $\tau_{\text{СГФ}}$. Если $\chi^{\text{KM}} < 1$ имеет место взаимоослабление защитных

средств, если $\chi^{\text{KM}} > 1$, то взаимоусиление. Первый случай – применение ОлН+СГФ, второй – применение неорганических ИК, лучшими из которых являются $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. По эффективности защиты от коррозии Д16 ИК без СГФ становятся в ряд: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 < \text{AlCl}_3 < \text{CeCl}_3 < \text{ОлН}$, но в случае Д16 с СГФ покрытием ОДФК лучшую защиту обеспечивают добавки в раствор 50 мМ NaCl одного из ИК $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$

Таблица 2. Величины параметров коррозии ($\tau_{\text{кор},1}$, $\tau_{\text{кор},2}$) и супергидрофобизации ($\tau_{\text{СГФ}}$) для образцов сплава Д16 с СГФ покрытиями без и с добавками ИК в растворе 0,05М NaCl.

Подготовка поверхности и состав раствора		pH	$\tau_{\text{кор},1}$, сут	γ_1	χ^{KM}	$\tau_{\text{СГФ}}$, сут	$\tau_{\text{кор},2}$, сут	γ_2
ФОН		6,5	0,25	–		–	0,5	–
СГФ–ОДФК		6,5	5	20		6	7	28
Добавка ИК	$C_{\text{ин}}, \text{ммоль/л}$				–//–			
ОлН	0,1	6,4	1	4	–	1	3	6
	0,5	6,5	3	12	–	1	7	14
	1,0	6,1	7	28	0,28	14	22	44
$\text{CeCl}_3 1,0$		4,9	35	140	2,12	54	57	114
$\text{CeNO}_3 1,0$		5,4	51	204	2,78	85	105	210
$\text{YNO}_3 1,0$		5,3	52	208	2,60	79	94	188
$\text{AlCl}_3 1,0$		5,0	53	92	1,98	56	58	116

Действие солей РЗМ эффективно при сохранении СГФ и повышении коррозионной устойчивости сплава АМг3. В 0,5М NaCl очаги коррозии обнаруживаются через 149 сут, а СГФ сохраняется 281 сут испытаний, что на 1 мес больше, чем для образцов с СГФ покрытием ОДФК без ИК.

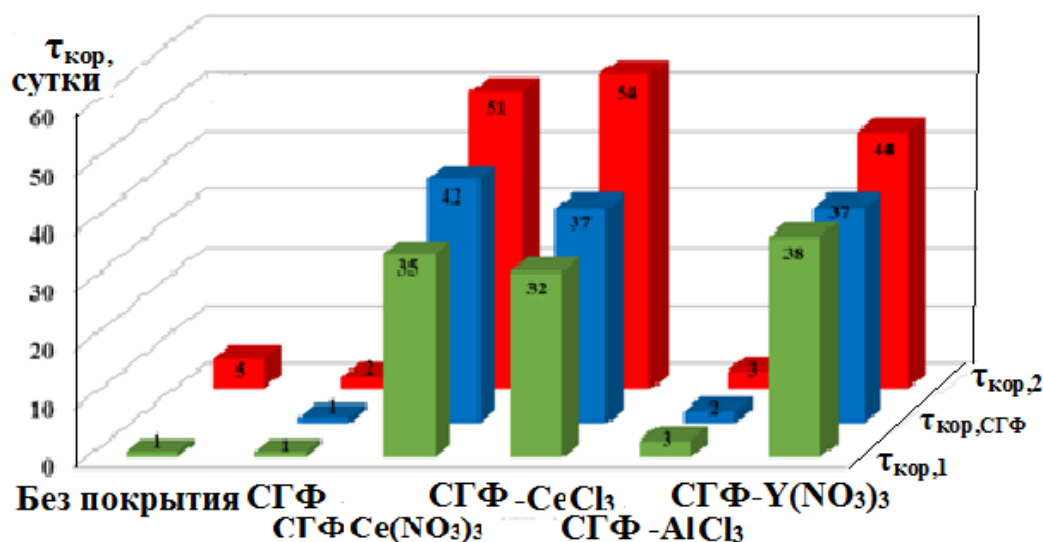


Рисунок 10. Величины параметров коррозии ($\tau_{\text{кор},1}$, $\tau_{\text{кор},2}$) и

супергидрофобизации, $\tau_{\text{сгф}}$ для образцов Д16 с СГФП в 0,5М NaCl с добавками ИК при $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л.

Эффективность аналогичного комбинированного метода доказана также на Zn [21, 22]. В этом случае СГФП было получено сначала лазерной текстуризацией поверхности Zn с использованием короткоимпульсного волоконного лазера на основе иттербия XM-30 (РРК LASER, Россия). Затем образцы цинка выдерживали 1 час в лабораторной печи при 150°C. Охлажденные образцы цинка обрабатывали 2 часа в 1,0 мМ растворе ОДФК в этаноле при 40°C, после этого их сушили 1 час при 60°C.

Комбинированный метод противокоррозионной защиты Zn в растворах NaCl, включает супергидрофобизацию его поверхности и добавление небольших количеств (1,0 мМ) ИК в коррозионную среду. По результатам коррозионных испытаний и измерений угла смачивания (Θ_c) исследованные ИК, различаются химической природой и механизмом действия. Они расположены в зависимости от их эффективности в защите цинка в растворе 1,0 мМ NaCl с использованием комбинированного метода: нитрил(триметиленфосфонат) цинка (НТФZn) > CeCl_3 > $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ > нитрил(триметиленфосфонат) церия (НТФСe) > $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ > додецилфосфонат натрия (ДДФNa) > $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{NaNO}_2$ > м-нитробензоат натрия. Согласно электрохимическим исследованиям, механизмы действия ИК, показавших высокую эффективность в защите Zn, покрытого алкилфосфонатной пленкой СГФ, а именно CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и НТФZn, различаются. При исследованной концентрации CeCl_3 является катодным, а $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – анодным ИК. Комплексонат же НТФZn действует как ИК смешанного типа, что определяет его наибольшую эффективность. Добавление 1,0 мМ НТФZn к раствору 1,0 мМ NaCl предотвращает деградацию СГФ пленки на Zn, повышает его коррозионную стойкость, обеспечивая отсутствие видимых коррозионных повреждений и 72 суток сохраняет $\Theta_c > 150^\circ\text{C}$.

Результаты измерений Θ_c показали, что цинковая поверхность оставалась СГФ на протяжении всего периода испытаний, т.е. в течение 75 дней, и даже после появления небольших локальных коррозионных повреждений (Рисунок 11).

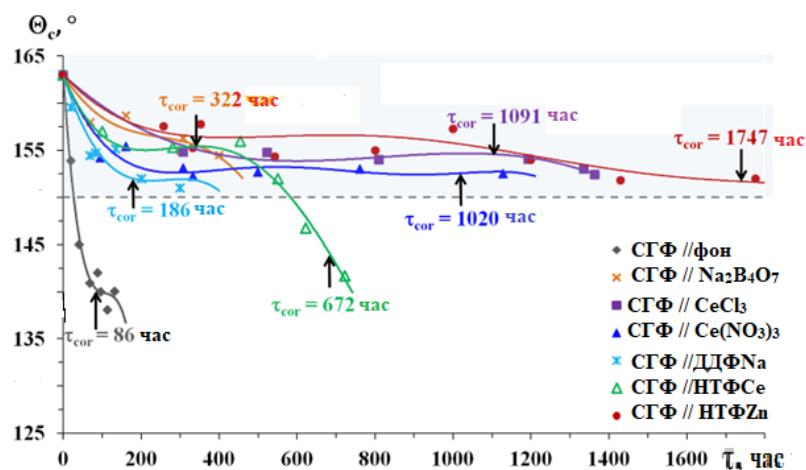


Рисунок 11. Изменение значения Θ_c во времени (τ) на поверхности Zn с пленкой

алкилфосфоната ОДФК в растворе 1,0 мМ NaCl, содержащем различные ИК при их концентрации $C_{ин} = 1,0$ мМ ОДФК

Высокая эффективность НТФЗп может быть объяснена с учетом известной способности полиосновных фосфоновых кислот образовывать труднорастворимые би- и/или полинуклеарные комплексы. Это может происходить при дефиците анионов кислоты или избытке комплексообразующих катионов в приповерхностном слое [4]. Кроме того, подщелачивание приповерхностного слоя в результате катодной реакции восстановления кислорода может привести к дальнейшему депротонированию комплекса НТФЗп, а также к образованию би- и/или полинуклеарных комплексов.

Одним из самых ценных для промышленного применения металлов является медь, которая, как и её сплавы, несмотря на неплохую устойчивость их во многих средах, возможно защитить от коррозии в более агрессивных средах относительно новым методом с помощью тонких СГФП. Для этого, как показано в [23], на меди предварительно создают лазерной абляцией полимодальную шероховатость поверхности, а затем её обрабатывают экологически безопасными гидрофобизаторами класса органических кислот, например стеариновой (СК) или алкилмалоновыми (АМК) с длиной алкила C_{13} и C_{16} . Полученные покрытия АМК обладают СГФ свойствами с краевыми углами смачивания (Θ_c), сопоставимыми с покрытиями на основе СК (C_{17}). Дополнительная двухминутная отмывка поверхности меди в изопропанол с УЗ-обработкой увеличивала Θ_c для АМК, но не влияла на СК. Установлено, что повышение температуры раствора гидрофобизатора до 60°C или добавление малых концентраций ИК (например, 0,1 ммоль/л 1,2,3-бензотриазола) увеличивает стабильность СГФ-покрытий. Результаты показывают, что АМК могут служить эффективной и экологичной альтернативой традиционным гидрофобизаторам меди.

Заключение

ИК металлов одно из эффективных средств защиты металлов и сплавов, широко применяемых на практике. Наш краткий обзор не претендует на рассмотрение всех методов и средств применения их комбинаций. Здесь рассмотрено лишь 3 случая, которые:

1. Включают подавление коррозии металлов комбинацией двумя и более ИК, усиливающих эффективность пассивации и позволяющие снизить их концентрацию, что полезно не только с экономической, но и с экологической точки зрения.
2. Совместное использование катодной защиты металлов с введением в агрессивную среду, например морскую воду, небольших концентраций ИК также предоставляет возможность улучшить этот метод защиты с уже упомянутыми выше результатами.
3. Открытый относительно недавно способ защиты металлов с помощью тончайших супергидрофобных покрытий на их поверхностях можно

усилить введением в агрессивные растворы очень малые добавки гидрофильных ИК.

Литература

1. Патент № 264354СІ РФ, МПК С23F 11|00. Способ защиты металлов от атмосферной коррозии: № 2017107812, Дата подачи заявки 10.03.2017; Дата публикации патента: 02.04.2018, Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов, О.А. Гончарова, А.Ю. Лучкин.
2. Патент № 2759721СІ РФ, МПК С23F 11|02. Камерный ингибитор коррозии черных и цветных металлов: № 2021107244. Дата подачи заявки 19.03.2021; Дата публикации патента 17.11.2021, Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, А.Ю. Лучкин, Д.С. Кузнецов, О.С. Бывшева, И.В. Цветкова.
3. Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев, Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.2. Камерные ингибиторы коррозии, *Коррозия: защита материалов и методы исследования*, 2023, 1, №3, 1–16.
4. Yu.I. Kuznetsov, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals, 1996, New York and London, *Plenum Press*, 283 p.
5. Н.П. Андреева и Ю.И. Кузнецов, Об адсорбции анионов фенилантранилата натрия на железе, *Защита металлов*, 1987, 23, 601–607.
6. Н.П. Андреева и Ю.И. Кузнецов, Эллипсометрическое изучение адсорбции фенилантранилата натрия на железе, *Защита металлов*, 1989, 25, 214–220.
7. Н.П. Андреева, Я.Г. Бобер, Ю.И. Кузнецов, Об адсорбции на железе анионов ароматических аминокислот, *Коррозия: материалы, защита*, 2005, №10, 2–6.
8. М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов и Н.П. Андреева, Модификация димегином поверхности железа и меди для последующей адсорбции на ней 1,2,3-бензотриазола, *Вестник Тамбовского Государственного университета*. 2013, 18, №5, 2265–2268.
9. Ю.И. Кузнецов, Г.В. Зинченко, Л.П. Казанский, Н.П. Андреева и Ю.Б. Макарычев, О пассивации железа в водных растворах 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната цинка, *Коррозия: материалы, защита*. 2006, №9, 21–36.
10. А.А. Чиркунов, Пассивация стали некоторыми фосфорсодержащими ингибиторами, *Коррозия: материалы, защита*, 2011, №1, 19–24.
11. 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. doi: [10.1134/S042485701901002X](https://doi.org/10.1134/S042485701901002X)
12. Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов, И.А. Филиппов, О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов, *Электрохимия*, 2013, 49, №12, 1235–1242.
13. Д.О. Чугунов, А.А. Чиркунов и Ю.И. Кузнецов, Защита низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии двухстадийной пассивацией растворами ингибиторов, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, №9, 17–21.

-
14. А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов и Ю.И. Кузнецов, Влияние винилтриметоксисилана на эффективность пассивирующих пленок на модифицированной фосфонатами поверхности стали, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, №9, 14–18.
 15. А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов, Г.В. Редькина, Ю.И. Кузнецов, О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность её пассивации органическими ингибиторами, *Электрохимия*, 2019, 55, №2, 115–121
 16. А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов и Ю.И. Кузнецов, Влияние винилтриметоксисилана на эффективность пассивирующих пленок на модифицированной фосфонатами поверхности стали, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, №9, 14–18.
 17. А.М. Семилетов, А.А. Куделина и Ю.И. Кузнецов, О повышении устойчивости супергидрофобных слоёв олеиновой кислоты на поверхности алюминиевого сплава Д16, *Коррозия: материалы, защита*. 2021. №11. 1–8.
 18. A.M. Semiletov, A.A. Kudelina, Yu.I. Kuznetsov, A superhydrophobic coating and corrosion inhibitors as a combined method of protection of aluminum alloys in chloride solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, 12, no. 3, 1321–1335. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-3-28](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-3-28)
 19. A.M. Semiletov, A.A. Kudelina, Yu.I. Kuznetsov. A superhydrophobic coating and corrosion inhibitors as a combined method of protection of aluminum alloys in chloride solutions. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2023, T. 12, no. 3, 1321-1335
 20. A.A. Kudelina, A.M. Semiletov and Yu.I. Kuznetsov, Increasing the stability of superhydrophobic octadecylphosphonic acid layers in aqueous chloride solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, 13, no. 4, 2224–2237. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-16)
 21. G.V. Redkina and Yu.I. Kuznetsov, Combined method of zinc protection in aqueous solutions with superhydrophobic coatings and corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, 12, no. 4, 1863–1882. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-24)
 22. G.V. Redkina and Yu.I. Kuznetsov, Combined method of protection of zinc from corrosion in solutions of sodium chloride using sodium tetraborate and superhydrophobization of the surface with octadecylphosphonic acid, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, 13, no. 4, 2180–2199. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-14)
 23. И.А. Кузнецов и Ю.И. Кузнецов, Защита меди от коррозии супергидрофобизацией её поверхности, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2025, 3, №2, 169–177. doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-169-177](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-169-177)

A combined method of inhibiting metal corrosion as a way of increasing its effectiveness. A short review

Yu.I. Kuznetsov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Leninsky Prospekt 31, building 4, Moscow, 119071 Russia

Annotation

Several directions of metal corrosion inhibition are considered, which are combinations of an inhibitor (CI) with either other CI, or with cathodic protection, or with a thin protective coating, for example, superhydrophobic.

Keywords: *corrosion inhibitor, adsorption, coulometry, ellipsometry, cathodic protection, superhydrophobization, superhydrophobic coating*