

УДК 620.197.3

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ. ОБЗОР.

Ю.И. Кузнецов

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)», 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4
E-mail: kuznetsov@ips.rssi.ru

Аннотация

Настоящий обзор рассматривает исследования защиты меди и некоторых её сплавов от коррозии ингибиторов коррозии (ИК) класса триазолов преимущественно за последние десять лет. В отличие от многочисленных обзоров, посвященных анализу ингибирующих коррозию свойств 1,2,3-бензотриазола (БТА) и его производных, она посвящена другой большой группе ИК класса триазолов, родоначальником которых является 1Н-1,2,4-триазол (ТА). Большое внимание в этой статье отводится исследованию адсорбции изучаемых ИК из нейтральных водных растворов на поверхности меди. Оно проводилось *in situ* при постоянном потенциале электрода высокочувствительным методом отражательной эллипсометрии. Это предоставило возможность получить изотермы адсорбции ТА и его производных и вычислить из них величины свободной энергии адсорбции этих соединений на меди.

Ключевые слова: адсорбция, коррозия металлов, ингибиторы коррозии, медь и ее сплавы, пассивация, 1Н-1,2,4-триазол

Поступила в редакцию 27.10.2023 г.; После доработки 9.11.2023 г.; Принята к публикации 10.11.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-38-62](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-38-62)

Введение

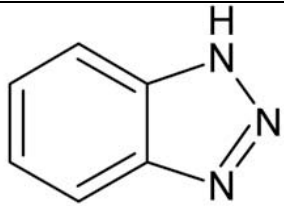
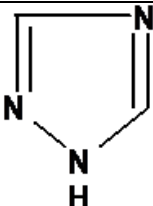
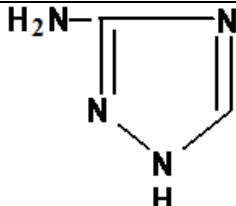
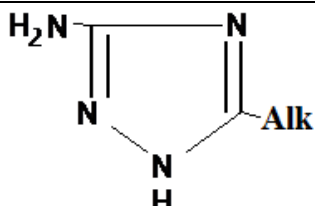
1-Н-1,2,4-Триазол (ТА) как ингибитор коррозии (ИК) меди и ее сплавов давно известен, как и 1,2,3-бензотриазол (БТА). Хотя БТА также является производным ТА, в настоящей статье он и его замещенные не обсуждаются, поскольку они достаточно полно рассмотрены во многих обзорах [1–10].

ТА обладает ценными биологическими свойствами, такими как противомикробное и антибактериальное, седативное, гипогликемическое, противовоспалительное, противотуберкулезное и др. [10]. Противогрибковые препараты часто включают химические соединения, содержащие в своей структуре 1,2,4-триазольный фрагмент.

Ряд фунгицидов, содержащих ядро 1,2,4-триазола, востребованы для защиты растений в сельском хозяйстве, поэтому производятся в промышленных масштабах.

Неудивительно, что не только ТА, но и его производные привлекли внимание исследователей в области антикоррозионной защиты в поисках альтернативы БТА и другим подобным ИК для защиты в первую очередь меди и ее сплавов. Из замещенных ТА наиболее широко изучались аминотриазолы и их производные. Они интересны тем, что лучше растворяясь в воде, чем БТА, т.е. являясь относительно гидрофильными химическими соединениями, мало уступают, а иногда и превосходят его в защите от коррозии металла или сплава.

Таблица 1. Структурные формулы различных ИК класса триазолов.

БТА	ТА	3-АТА	5-Алкил-АТА
			

Изомеры триазолов (ТА с pK_a 10,0 [10] и 1-Н-1,2,3-триазол с pK_a 9,4 [12]) являются более слабыми NH-кислотами, чем БТА (pK_a 8,4), но, как показали квантово-химические расчеты на меди, его адсорбция из водных растворов более вероятна не в молекулярной, а в анионной форме [12]. В этом случае логично оценивать гидрофобные (гидрофильные) свойства ИК величиной $\lg D$, которая рассчитывается по уравнению [13]:

$$(1) \quad \lg D = -\lg[1 + 10^{(pH - pK_a)}],$$

где: $\lg P$ – логарифм коэффициента распределения органического соединения в системе двух несмешивающихся жидкостей октанол–вода, который предложен Ханшем как параметр гидрофобности его молекулы; pH относится к конкретному водному раствору. Например, для раствора боратного буфера с pH 7,4, в котором часто проводят коррозионные и электрохимические исследования, $\lg D$ мало отличается от $\lg P$ для БТА, ТА и АТА и равны соответственно: 1,30; -0,58; -1,06. Заметим, что даже 5-пентил-АТА с 10,18 остается менее гидрофобным, чем БТА, поскольку его $\lg P \approx \lg D = 1,13$. Как будет показано ниже, это соединение, безусловно, превосходит БТА в адсорбционной способности на меди.

В научной литературе имеется немало обзорных статей, в которых большое место занимают исследования эффективности ингибирования коррозии меди и её сплавов, а также изучение особенностей механизма защиты БТА, ТА или их замещенными [1–8, 10, 12, 14–16]. Согласно авторам [10] ТА и многие его производные часто способны

замедлять коррозию в разных средах меди, цинка, железа и алюминия. Их низкая токсичность и высокая химическая активность, обусловленная амфотерными свойствами и наличием в составе трех атомов азота, способных к взаимодействию с металлами открывают возможность образования прочных связей ИК с защищаемой поверхностью.

Триазолы

Адсорбция ИК, в том числе и триазолов, обычно является первым и весьма важным актом взаимодействия их с защищаемой поверхностью металла. Поскольку коррозия металлов в водных растворах является электрохимическим процессом, то измерение адсорбции ИК в такой среде важно проводить методом *in situ* на электродах, потенциал (E) которых поддерживается (контролируется) специальным прибором – потенциостатом. Такие измерения были начаты в середине 1980-х годов методом отражательной эллипсометрии при изучении адсорбционной пассивации железа или низкоуглеродистой стали в боратных буферных растворах (рН 7,4) солями высших карбоновых кислот [17]. Позднее разработанные нами методики были перенесены в исследования адсорбции ИК на разных металлах (Fe, Cu, Zn, Ni, Au, Mg), сталях и некоторых сплавах.

Нейтральные среды.

Исследование адсорбции триазолов на предварительно окисленной (пассивной) Cu проводили при постоянном потенциале $E=0,0$ В [17]. Измерения углов Δ и Ψ проводили на ручном эллипсометре «RR2000» в ячейке, служащей для одновременного проведения электрохимических и эллипсометрических измерений. Источник излучения – гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda=640$ нм, угол падения луча света на образец – $68,5^\circ$. Перед началом измерений электрод для восстановления образованного на нём в атмосфере оксида 30–40 мин. выдерживали в боратном буфере при $E=-0,6$ В, затем потенциал скачком смещали к $E=0,0$ В, при котором согласно диаграмме Пурбе, устанавливалось следующее равновесие:



$$E = 0,471 - 0,059 \text{ рН}$$

После 30 мин такой экспозиции электрода в растворе, эллипсометрические углы переставали изменяться, что указывало на стабилизацию оксидной пленки Cu_2O . Добавляя порциями концентрат ИК в электрохимическую ячейку, получали зависимость изменения фазового угла сдвига фаз $\delta\Delta = -\alpha(\Delta - \Delta_0)$ от $\lg C$, которая пропорциональна толщине тонкой адсорбционной пленки d :

$$(2) \quad d = -\alpha\delta\Delta = -\alpha(\Delta - \Delta_0),$$

где: α –коэффициент пропорциональности, Δ_0 и Δ –значения угла сдвига фаз соответственно до добавления в раствор адсорбата и после него, т.е. измеряемую во времени величину угла. Обычно принимается, что, если $\delta\Delta < 0$, то d пленки увеличивается, а при $\delta\Delta > 0$ –пленка становится тоньше. В первом случае такие изменения угла Δ указывают на рост пленки или адсорбцию ИК, а во втором–на уменьшение её d или десорбцию адсорбата. Когда при добавлении очередной порции ИК угол Δ перестает меняться, предполагают, что степень заполнения поверхности адсорбатом (Θ) стремится к 1. Это позволяет пересчитать полученную зависимость в изотерму адсорбции исследованного триазола.

На рисунке 1(а) представлены зависимости (2), полученные авторами для БТА [18], 3-АТА и 4-амино-1,2,4-триазола (4-АТА) [19], а на рисунке 1(б)–изотермы их адсорбции, адекватно описываемые в области средних заполнений уравнением Фрумкина:

$$(3) \quad BC = [\Theta / (1 - \Theta)] \exp(-2a\Theta),$$

где: B –константа адсорбционного равновесия, связанная с со стандартной свободной энергией адсорбции, соотношением $B = [\exp(-\Delta G_a^0 / RT)] / 555$, C –концентрация адсорбата, a –аттракционная постоянная, характеризующая взаимодействие между частицами адсорбата.

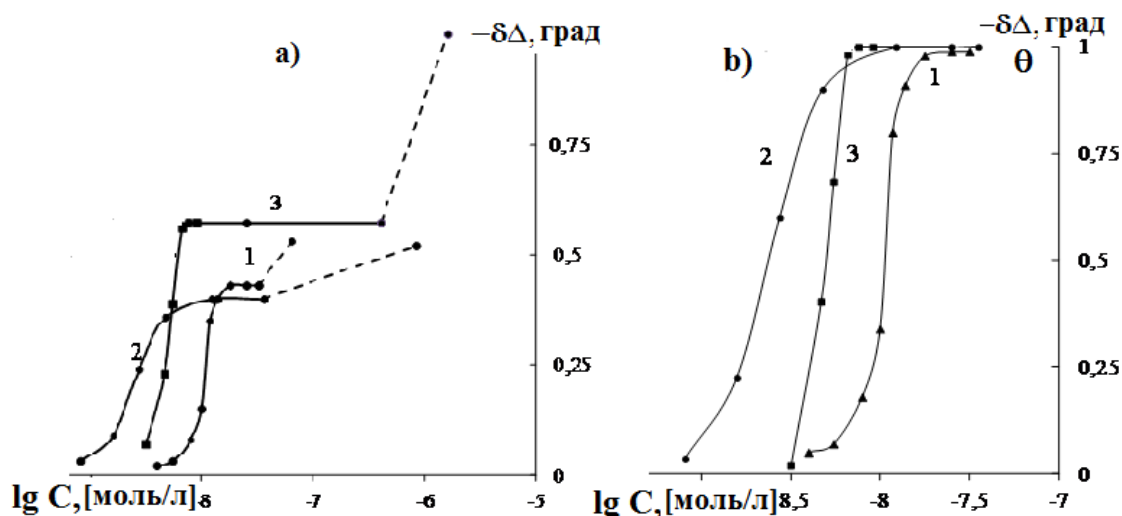


Рисунок 1. Изменение эллипсометрического угла Δ от концентрации триазолов в боратном буфере с pH 7,4 (а) и изотермы адсорбции (б): БТА (1), 3-АТА(2) и 4-АТА (3) на поверхности меди при $E=0,0$ В. Пунктирными линиями на кривых показаны области нестационарных значений угла Δ .

Для всех полученных функций $\delta\Delta = f(\lg C)$ характерна одинаковая форма кривых с ярко выраженной плато, что указывает на формирование монослойного заполнения поверхности адсорбатом. Однако последующее повышение концентрации (C) не

позволяет добиться во времени равновесного состояния адсорбции. Возможно, это обусловлено недостаточной сплошностью монослойного покрытия и постепенного образования на его дефектах комплексного соединения триазола с Cu(I), что наблюдали многие авторы разными методами для БТА и неоднократно обсуждалось в статьях и обзорах, в том числе наших [1,9,14,18,19]. Различия в адсорбции между БТА и более гидрофильными аминотриазолами невелики, хотя, как следует из характеристик замещенных триазолов в таблице 2, в которой расширен набор замещенных триазолов, с уменьшением гидрофильности или увеличением их гидрофобности величина ($-\Delta G_a^0$) возрастает в ряду: 4-АТА<3-АТА<ТА<5-пентил-3-АТА<5-меркаптопентил-3-АТА. Почему в такой ряд не попадает БТА не вполне ясно, но можно предположить, что это связано с пространственными затруднениями этого ИК при его адсорбции. В пользу такого предположения свидетельствует известный факт, что объемные заместители в молекуле адсорбата, хотя и повышают поверхностную активность соединения, но могут затруднить адсорбцию или образование комплексного соединения его с медью.

Таблица 2. Зависимость характеристик гидрофобностей ($\lg P$, $\lg D$) и свободных энергий адсорбции триазолов ($-\Delta G_a^0$) от их химической структуры.*

Характеристики ОИК	БТА	4-АТА	3-АТА	ТА	5-пентил- 3-АТА	5-меркапто- пентил-3- АТА
$\lg P$	1,34	-1,38	-0,87	-0,58	1,13	2,17
$\lg D$	1,30	-1,38	- 0,87	-0,58	1,13	2,16
($-\Delta G_a^0$), кДж/моль	$50,5 \pm 0,5$	$51,3 \pm 2,6$	$53,5 \pm 2,7$	$64,0 \pm 2,8$	$69,0 \pm$	$70,1 \pm$
Величина a	$1,7 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$
Толщина d , нм	-	$0,5 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,1$
Ссылки	[18]	[14]	[14]	[14,19]	[14,19]	[14,19]

Величины характеристик гидрофобности рассчитаны по программе ACD-Lab на интернет-ресурсе <https://ilab.acdlabs.com>. Значения $\log D$ взяты для pH 7,40

Вместе с тем, все указанные выше триазолы, включая БТА, адсорбируются на окисленной меди с достаточно высокой величиной ($-\Delta G_a^0$)>40 кДж/моль, что даёт основание полагать их хемосорбционный характер взаимодействия с поверхностью металла.

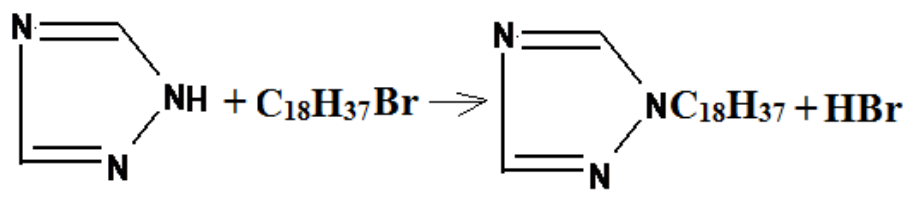
Эллипсометрические измерения позволяют определить толщины монослоев изученных триазолов на окисленной меди [14]. Определив коэффициент α в уравнении (2) и соответствующие изменения эллипсометрических углов для монослойного заполнения поверхности OCIs получили их толщины: для

ТА ($-\Delta\Delta = 0,31^\circ$), $d=0,28\pm0,1$ нм, 5-пентилмеркапто-3-АТА ($-\Delta\Delta = 0,40^\circ$), $d=0,36\pm0,1$ нм, для 5-пентил-3-АТА ($-\Delta\Delta = 0,28^\circ$), $d=0,25\pm0,1$ нм.

Если учесть, что размеры молекул ТА составляют 0,36 нм, то можно предположить, что его частицы в адсорбированном состоянии располагаются в положении почти вертикальном к поверхности электрода. Размер молекул 5-пентил-3-АТА (1,24 нм) или 5-пентилмеркапто-3-АТА (1,38 нм) настолько выше толщин своих монослоев, что разумно предположить их состояние в адсорбированном состоянии на поверхности близко к горизонтальному, т.е. плоскому.

Величины аттракционной константы a в уравнениях изотермы адсорбции не сильно различаются для рассматриваемых триазолов. Однако можно заметить, что наибольшее притягательное взаимодействие между молекулами адсорбата наблюдается для 4-АТА, который, хотя и характеризуется наибольшей гидрофильностью, но не является NH-кислотой из-за наличия связи $>N-NH_2$. Изменение положения аминогруппы в триазольном цикле 3-АТА уменьшает не только гидрофильность, но и притягательное взаимодействие между его частицами.

Наличие алкила или меркаптоалкила в производных 3-АТА увеличивает гидрофобность их молекул и несколько повышает коэффициент a . Неудивительно, что введение длинного алкила (C_{18}) в молекулу ТА к группе $>NH$ в его гетероцикле по реакции [20]:



существенно увеличивает $\log P$, адсорбционные и защитные свойства нового ИК. Это соединение, 4-octadecyl-ТА (ОДТА), как и 4-АТА, лишённое свойств NH-кислоты, но обладающее намного более гидрофобными свойствами ($\lg P=8,1\pm0,2$). В других работах Аппа Рао с соавторами [21, 22] показали, что самоорганизующиеся монослои (SAM) 2-(октадецилтио)бензотиазола или 1-октадецил-1H-имидазола на меди, получаемые из органических растворителей (соответственно из этилацетата и метанола), обладают высокой эффективностью защиты от коррозии металла в растворах хлорида натрия.

Величина контактного угла смачивания поверхности меди каплей воды (θ) без и с SAM ОДТА равны соответственно 78° и 104° , что было вполне ожидаемо, поскольку сам ОДТА характеризуется высокой гидрофобностью. Гидрофобность пленки ОДТА оказалось выше, чем при модификации медной поверхности адсорбцией 2-(октадецилтиобензотиазолом) [20] или 1-октадецил-1H-имидазол [21].

ОДТА относительно хорошо растворялся только в метаноле (максимум 15 ммоль/л), поэтому его SAM наносился из этого растворителя [20]. Медный образец

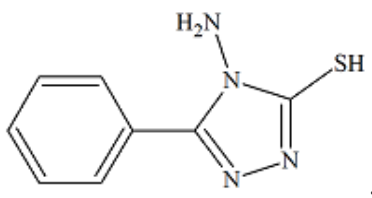
предварительно полировали и травили 30 сек. в 7,0 М HNO_3 , чтобы удалить с его поверхности оксид, споласкивали водой и органическим растворителем, а затем погружали в метанольный раствор ОДТА на разное время (12–48 ч.). После этого образец, чтобы удалить слабо адсорбированные молекулы ОДТА, промывали последовательно метанолом и дистиллированной водой.

Изучение морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) подтвердило уменьшение среднеквадратической шероховатости меди с 17,275 нм для самой меди до 14,174 нм в случае покрытия её SAM ОДТА. Спектры РФЭС и FTIR привели авторов к выводу, что молекулы ОДТА хемосорбируются на меди через взаимодействие их атомов азота с поверхностью металла и образуют хелатные комплексы с Cu(I) .

Различные электрохимические исследования проведены в водных растворах NaCl с концентрацией $C=0,02\div 0,20$ М, для того, чтобы оценить устойчивость образованной пленки ОДТА и ее защитные свойства. Так, циклическая вольтамперометрия меди, проводившиеся в диапазоне E от $-0,40$ до $+0,35$ В (относительно Ag/AgCl/1,0 M KCl электрода) при скорости сканировании потенциала 30 мВ/с показала стабильность SAM даже после 15 циклов. Поляризационные кривые электрода с SAM показали эффективное торможение им катодной реакции. Изучение влияния концентрации ОДТА на спектры электрохимического импеданса (СЭИ), измеренные в водном растворе 0,30 ммоль/л NaCl , позволило авторам прийти к выводу, что оптимальное формирование SAM на медном электроде происходит при формировании его в метанольном растворе 15 ммоль/л ОИК и продолжительности погружения в такой раствор электрода на 48 ч.

Относительно длительные коррозионные испытания (10 сут.) погружением медных образцов в водный раствор 0,02 М NaCl и измерения потери массы показали, что в отсутствие покрытия скорость коррозии достигает 0,0641 мм/год, но при наличии на образце SAM снижается почти в 18 раз (0,0036 мм/год). Эти результаты подтверждают высокую эффективность защитной пленки, на которую указывали результаты ускоренных испытаний методом СЭИ.

Высокими защитными свойствами по отношению к меди обладают и другие гидрофобные производные ТА. Например, авторы [23] синтезировали и исследовали в качестве ИК для меди (99,999% Cu) 5-фенил-4Н-1,2,4-triazole-3-thiol:



(ФТАТ) характеризуемый $\log P=2,23\pm 0,64$, в водном растворе 3,5% NaCl . Они нашли, что это соединение является ИК смешанного типа, поскольку замедляет обе электродные реакции на меди.

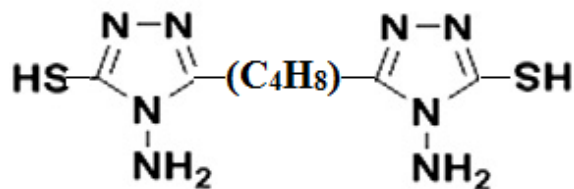
Ингибирующий эффект, определенный по величине поляризационного сопротивления, растет во времени и через 100 ч. достигается полное подавление растворения меди, если $C_{\text{ин}} \geq 1,0$ г/л. Коррозионные испытания (даже более длительные—16 суток) в хлоридном растворе подтверждают эффект уменьшения скорости коррозии меди, которая определялась по потере массы образцов, во времени, достигая при $C_{\text{ин}} = 1,5$ г/л даже 90%.

Исследования поверхности меди после ее контакта с раствором ФТАТ методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (FTIR) показали прочную адсорбцию на ней этого ИК.

ФТАТ, как показано в [24], может успешно применяться в растворе 3% NaCl в качестве ИК не только для защиты меди, но и оловянистой бронзы (в масс. %: 92 Cu; 8 Sn). Он замедляет катодную реакцию лишь при $C_{\text{ин}} > 1,0$ мМ, анодная реакция растворения бронзы ингибируется им уже при 0,1 мМ. Проведя поляризационные измерения и используя уравнение Штерна–Гири для расчета экспериментальных результатов, авторы нашли, что Z повышается с 81,6 до 95,9% при увеличении $C_{\text{ин}}$ с 0,1 до 1,0 мМ. Еще лучшие результаты показывают измерения СЭИ, которые при тех же $C_{\text{ин}}$ показывают $Z = 98,8$ и 99,8%. Анализ поверхности бронзы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и метода рассеяния энергии рентгеновских лучей (РЭЛ) показал наличие на ней серы. Использование Рамановской микроспектроскопии позволило авторам утверждать, что защитный эффект ФТАТ в хлоридном растворе обусловлен тремя типами его взаимодействия с электродом: его адсорбция с плоской конфигурацией молекулы, образование медь-тиольных молекул, а когда медь освобождается, то образуется полимерный комплекс.

Следует отметить наличие в молекуле ФТАТ не только гидрофобного ароматического фенила, но и весьма активной серусодержащей группы. Как показано авторами [25] при изучении защиты меди добавками 3-метил-1,2,4-триазол-5-тион (MTS) в водном растворе 3% NaCl, содержащем до 10 мг/л Na_2S , этот ИК демонстрирует высокую эффективность, несмотря на существенно меньшую гидрофобность его ($\lg P = 0,43 \pm 0,56$), чем ФТАТ. MTS является ИК смешанного типа, достигая степени защиты $Z = 90\%$ в растворе с низкой $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л. Такая величина Z заслуживает внимания, поскольку защита Cu другими триазилами (БТА и его производными) весьма чувствительна к присутствию в коррозивной среде анионов сульфида [9]. Результаты измерений СЭИ медного электрода в растворе MTS привели авторов к предположению об образовании на его поверхности очень тонкой пленки с диэлектрическими свойствами и сложным составом, включающим продукт коррозии меди и MTS.

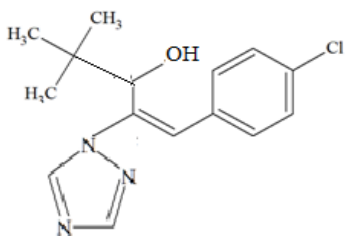
В [26] рекомендован в качестве эффективного ИК для защиты меди в 3% растворе NaCl другое производное ТА-бис-(4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол-3-ил)-бутан (бис-4-амино-5 меркапто-1,2,4-триазол-3 ил) бутан, БАМТБ, содержащий две SH группы.



Их исследования показали, что БАМТБ является отличным ИК в таком растворе и более эффективным, чем БТА. Судя по поляризационным измерениям, он является ИК смешанного типа, поскольку замедляет скорости обеих электродных реакций. Эффективность этого ИК увеличивается с продолжительностью погружения меди в раствор и с $C_{ин}$ вплоть до 8,9 ммоль/л, т.е. до предельной растворимости ИК в водном растворе.

Противокоррозионное действие БАМТБ по отношению к меди в 3% NaCl вызвано образованием тонкой (несколько нанометров), но сильно защитной пленки на активных участках поверхности. Она препятствует образованию хлорида меди, куприта и атакамита. Авторы, используя спектроскопию комбинационного рассеяния и анализ РЭЛ, пришли к выводу, что БАМТБ взаимодействуют с поверхностью медного электрода через атом серы, что приводит к образованию тиолового комплекса.

Другой группой производных триазола являются относительно малотоксичные фунгициды, обладающие способностью замедлять и коррозию меди [27,28, 30,31]. Например, известный фунгицид 1-(4-хлорфенил)-4,4-диметил-2-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-пентен-3-ол (униконазол):



может быстро биоразлагаться на нетоксичные соединения [27]. В связи с этим Авторы [28] провели исследования, включающие квантово-химические расчеты адсорбции униконазола на меди, измерения скорости её коррозии разными методами (поляризационные кривые, гравиметрия и СЭИ), а также изучение морфологии поверхности с помощью СЭМ и РФЭС.

Как показали квантово-химические расчёты, электронные плотности сосредоточены вокруг гетероатомов (N, O, Cl) и сопряженных двойных связей. Предположено, что ИК образует хелат на поверхности меди за счет переноса электронов от органической молекулы к металлу. Это создает возможность образования ковалентной связи при хемосорбции. Они предположили, что адсорбция униконазола на меди может происходить за счет взаимодействия граничных

орбиталей. Рассмотрев распределение плотности граничных орбиталей молекул униконазола, авторы пришли к выводу, что его плоская структура должна быть очень активной с несколькими возможными адсорбированными центрами для взаимодействия с металлом.

Коррозионные и электрохимические измерения проводили в водном растворе 3,5% NaCl при $t=25^{\circ}\text{C}$ и концентрации униконазола $C_{\text{ин}}=1\div 20\text{ мг/л}$. Рабочие растворы готовили из микроэмульсии 2% униконазола. Для этого сначала смешивали 2 г замещенного триазола с циклогексаном, а затем в эту смесь добавляли 44 г эмульгатора ОР-10. Приготовленную смесь взвешивали, а затем необходимую дозу эмульсии добавляли в 3,5% раствор NaCl. При исследовании влияния $C_{\text{ин}}$ на скорость коррозии меди (99,99% Cu) в 3,5% NaCl поддерживали pH 7,5. Показано, что уже при $C_{\text{ин}}=1\text{ мг/л}$ величина Z в зависимости от способа измерения коррозии составляла в случае поляризационного, гравиметрического и СЭИ методов (в %): 85,2; 76,7 и 81,4. Защита меди повышалась с увеличением $C_{\text{ин}}$ до 20 мг/л, когда Z соответственно (в %) достигала 96,9; 94,7 и 97,5.

При изучении роли pH в диапазоне его величины от 5,5 до 8,5 $C_{\text{ин}}=5\text{ мг/л}$. Ингибирующий эффект униконазола увеличивается с ростом pH: 5,5; 6,5; 7,5 и 8,5, при этом величина Z (in %), вычисленная по потере массы образца составляет 81,4; 88,6; 92,1 и 94,8 %, соответственно.

Заслуживают внимания результаты изучения влияния температуры раствора на защитное действие униконазола. Диапазон исследуемых температур варьировался при pH 7,5 и $C_{\text{ин}}=10\text{ мг/л}$ от 25°C до 55°C . Оказалось, что степень защиты меди добавками униконазола снижается с ростом температуры и величина Z при $t=25, 35, 45$ и 55°C соответственно равна (в %): 98,1; 90,8; 89,3 и 81,9.

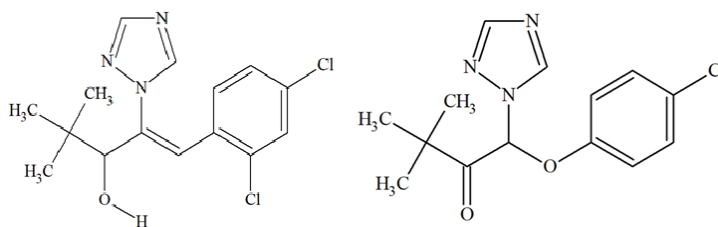
Авторы оценили также адсорбцию униконазола на меди, основываясь на расчете изотермы его адсорбции, построенной по результатам электрохимических и коррозионных (по потерям массы образцов) измерений. Ранее рискованность оценки адсорбции по результатам прямых коррозионных измерений уже обсуждалась нами ранее в [29]. Более надежным способом является измерение адсорбции ОИК на металлах методом СЭИ, которая позволяет определить зависимость емкости двойного электрического слоя, $C_{\text{дл}}$ от концентрации адсорбата и построить изотерму адсорбции. Авторы нашли, что в обоих случаях адсорбция униконазола адекватно описывается уравнением Лэнгмюра:

$$(4) \quad BC = \Theta/(1-\Theta)$$

Вычисленная из константы B величина $(-\Delta G_a^0)$ униканазола, определенная из измерений скорости коррозии меди составляет 45,3 кДж/моль, а СЭИ–немного меньше 44,2 кДж/моль. Авторы пришли к выводу, что униконазол хемосорбируется на меди. Однако, трудно согласовать с этим выводом снижение защиты меди

униконазолом не только по коррозионным данным, но и результатам СЭИ, даже при небольшом повышении температуры раствора.

Другим примером удачного использования биоцидов в качестве ОИК для защиты меди в растворе 3,5% NaCl, моделирующим морскую воду, являются 1-(2,4-дихлорофенил)-4,4-диметил-2-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-пентил-3-ол), т.е. диниконазол ($\log P=4,26\pm 0,64$), а также (1-(4-хлорофенокси-3,3-диметил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2-бутанон, т.е. триадимефон ($\log P=2,77\pm 0,89$) [30].

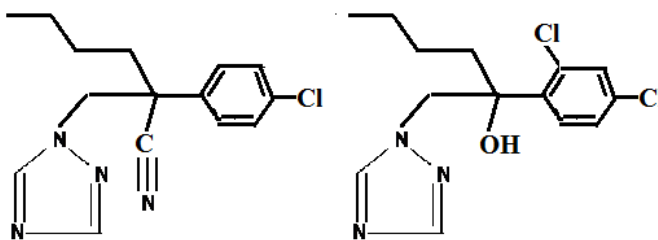


Диниконазол

Триадимефон

Оба соединения являются ИК смешанного типа, поскольку замедляют обе электродные реакции. Они вводятся в хлоридный раствор в виде эмульсии, описание которой приводилось выше [30]. Диниконазол заметно превосходит в гидрофобности не только триадимефон, но и униконазол ($\lg P=3,84\pm 0,63$). При $C_{in}=20\text{мг/л}$ в эффективности защиты меди диниконазол превосходит при всех трех методах её измерения: $Z=91,1\%$ (гравиметрическом), $94,9\%$ (поляризационном) и $97,9\%$ (СЭИ) триадимефон (соответственно $Z=88,0\%$; $90,6\%$ и $93,3\%$). Однако он немного уступает униконазолу, превосходя его только по результатам СЭИ ($Z=99,2\%$).

Позднее внимание китайских исследователей [31] привлекли еще два фунгицида для эффективной защиты меди от коррозии в 3,5% растворе NaCl: миклобутанил (2-(4-хлорофенил)-2-(4H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-гексано-нитрил) и гексаконазол (2-(2,4-дихлорофенил)-1-(4H-1,2,4-триазол-4-ил)гексан-2-ол). Особенно интересен гексаконазол, который подвергаясь фотокаталитическим превращениям в исследованиях авторов [32], не только сам, но и устойчивые продукты его реакций, например—циануровая кислота, не обладают острой токсичностью.



Миклобутанил

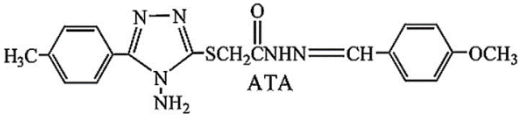
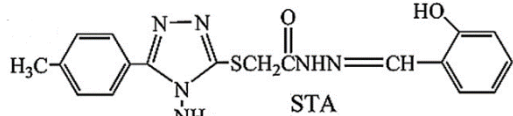
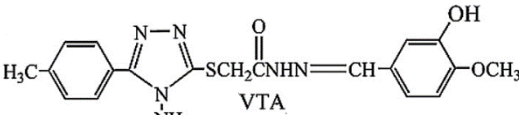
Гексаконазол

Оказалось, что эти соединения являются очень эффективными ИК меди в растворе 3,5% NaCl, особенно гексаконазол ($\log P=3,6\pm 0,56$), который при очень

низкой $C_{ин} = 0,5$ мг/л обеспечивает при измерениях тремя методами скорости коррозии существенную величину Z (гравиметрическим методом – 86,7%, поляризационным – 91,2% и СЭИ – 86,7%). Повышение $C_{ин}$ до 1,5 мг/л позволяет увеличить Z соответственно до (в %): 96,8; 98,7; 98,5. Показано также, что оба ОИК более эффективны в растворах с pH 6,5–7,5, чем даже в слабокислых (pH 5,5) или слабощелочных (pH 8,5) средах. Как и в рассмотренных выше статьях, авторы, оценив тремя методами адсорбцию гексаконазола, нашли, что она адекватно описывается уравнением изотермы Лэнгмюра с величиной $(-ΔG_a^0) = 47,2 \div 48,2$ кДж/моль. Они объяснили это хемосорбцией этого ИК на меди. К сожалению, и для гексаконазола небольшое повышение температуры раствора (на 10°C) отрицательно сказывается на его защитном действии.

Авторы [33] разработали новые ИК, являющиеся производными триазилацилгидразона для защиты Cu от коррозии в растворах 1,0 М NaCl (таблица 3).

Таблица 3. Производные триазилацилгидразона [33].

Анизальдегид-[5-(<i>p</i>-метил)-фенил-4-амино(1,2,4-триазилил)-2-тиол]-ацилгид-розон:	
Салицилал-[5-(<i>p</i>-метил)-фенил-4-амино(1,2,4-триазилил)-2-тиол] ацилгид-розон:	
Ванилин-[5-(<i>p</i>-метил)-фенил-4-амино(1,2,4-триазилил)-2-тиол]ацилгидразон	

Кроме аминотриазольных фрагментов эти соединения включают группы, позволяющие их отнести к ацилгидразоновым соединениям, которые могут действовать активными лигандами и образовывать полидсорбционные структуры с атомами металлов [34].

Некоторые комплексы переходных металлов с ацилгидразонами проявляют себя как отличные ИК, а группы природных альдегидов, содержащие *p*-электроны и электроотрицательные гетероатомы также обладают сильной адсорбционной способностью на поверхности металла. Авторы [33] сочли очень важным объединить активные адсорбционные центры этих соединений для того, чтобы синтезированные ИК приобрели высокую эффективность защиты меди в жестких коррозионных условиях. Они синтезировали три новых ИК: STA, ATA и VTA, содержащие

многофункциональные группы, такие как аминотриазол, природный альдегид и тиол-ацилгидразон.

Электрохимические и коррозионные исследования проводили на электродах и образцах из чистой меди (99,999% Cu). Эти ИК действительно обеспечивают высокий уровень защиты меди в растворе хлоридов и она не ухудшается после нескольких циклов чередования влажного и сухого режима испытаний образцов. При этом они являются ИК смешанного типа, замедляя обе электродные реакции. Эффективность защиты при одинаковой $C_{ин}$ увеличивается в ряду: VTA>STA>ATA.

В растворах этих ИК поверхность меди покрывается адсорбционной пленкой, обладающей во всех трех случаях гидрофобными свойствами с $\Theta_c=115^\circ$. Адсорбция ИК адекватно описывается адсорбционной изотермой Лэнгмюра–Фрейндлиха. Авторы пришли к выводу, что на меди одновременно имеет место физическая адсорбция и хемосорбция, которая всё же доминирует. Из трех ИК наибольшей плотностью упаковки молекул в пленке на поверхности меди обладает VTA, а его адсорбционная пленка более однородна, чем у двух других ИК. Хотя ароматическое кольцо и алифатическая углеводородная цепь, содержащиеся в молекулах ИК, не участвуют в хемосорбции на меди, C=N в триазольном кольце, C=S связывается с триазольным кольцом, а валентные колебания C=O и C=N ацилгидразонной группы образуют многодентатные, хемосорбционные связи с поверхностью Cu.

Как и БТА, ТА или его замещенные, можно применять в качестве ИК в суспензиях, используемых в химико-механическом полировании Cu. В [35] показано, что добавление 45 мМ ТА в суспензию 0,1 мас.% коллоидного кремнезема обеспечивает защиту от коррозии поверхности меди, аналогичную по эффективности 2,0 мМ БТА. При этом технологические свойства суспензии лучше, например меньше эрозия металла, чем в случае использования суспензии с 1,0 мМ БТА и 5,0 мас.% кремнезема. Авторы, изучив механизм пассивации меди с помощью ТА, выделили два пути ее реализации. Один из них заключается в росте пассивирующей пленки Cu–ТА на поверхности меди. Толщина такой пленки может достигать 60 нм, что было доказано РФЭС анализом поверхности меди после её обработки раствором 20 мМ ТА с pH 6,0. Другой путь пассивации - осаждение комплекса Cu–ТА на окисленной поверхности меди. Такие комплексы образуются ионами меди, попадающими в суспензию при полировке металла, где они реагируют с ТА. В результате образуются наночастицы комплекса Cu–ТА, которые в виде осадка покрывают окисленную поверхность Cu, формируя слабую пленку, дополняющую первый «прямой» путь роста пассивирующей пленки.

Одним из важных применений меди в промышленности является её использование в качестве конструкционного материала в теплообменниках, в том числе в обессоливающих аппаратах для морской воды. Это объясняется высокой теплопроводностью и хорошими механическими свойствами меди, но ее существенный недостаток невысокая коррозионная стойкость. В связи с этим

заслуживает внимания техника самосборки для получения хорошо упорядоченных органических пленок на поверхности металла, которые весьма перспективны противокоррозионной защиты [36]. Из-за гидрофобного эффекта и межмолекулярных сил между молекулами ИК могут образовываться молекулярные агрегаты, которые влияют на сборку молекулы на поверхности металла и эффективность её защиты от коррозии. Отсюда следует желание исследователей создать контролируемый метод сборки, чтобы облегчить её и этим повысить эффективность защиты.

Примером реакции клик-химии является синтез 1,2,3-триазола, катализируемый катионами Cu(I), из азидов и алкинов. Она представляет собой наилучшую парадигму клик-химии благодаря своим свойствам высокого выхода реакции, простоты реакции и условий очистки [37]. В [38] авторы заметили, что хотя «ингибирующий эффект триазольных соединений сильно зависит от степени их полимеризации, мало внимания уделялось триазольным SAM, собранным *in situ* на поверхности меди». В этой статье они использовали реакцию клик-химии для самосборки пленки (2), основной целью которой было ингибирование коррозии меди:

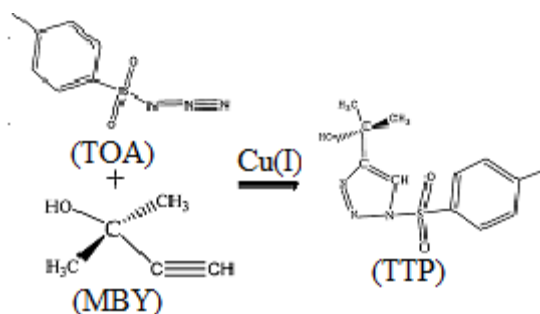


Рисунок 2. Уравнение клик-химической реакции между ТА и МВУ на поверхности Cu.

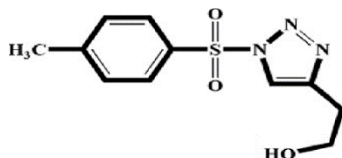
Реактивы тозилазид (ТОА), 2-диметилэтинилкарбинол (МВУ) и их смеси (0,5 мМ ТА+0,5мМ МВУ) использовали в виде этанольных растворов. Электроды из меди (99,99 % Cu) зачищали, обезжиривали этанолом и промывали деионизированной H₂O. Электроды погружали в монтажные растворы (*in assembling solutions*) на 1 ч при комнатной температуре. После сборки их тщательно промывали деионизированной водой, чтобы удалить с поверхности меди физически адсорбированные частицы и сушили N₂. Для подтверждения образования триазола на поверхности Cu проводили эксперименты с аналогично приготовленными медными образцами, изучая их поверхность с помощью FTIR в режиме отражения и сравнивали полученные спектры с ИК-спектрами поглощения самих чистых соединений. Высушенные электроды погружали в 3% растворы NaCl на 1 ч и оценивали защитные свойства пленок с помощью снятых потенциодинамических поляризационных или СЭИ. Результаты электрохимических измерений показали, что монослойная пленка синтезированного (собранного на поверхности меди) соединения 2-(1-тозил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)пропан-2-ола (ТТР), облегчает пассивацию этого металла, достигая в очень

агрессивной среде хлоридов $Z=93,6\%$. ТТР обладает лучшей защитой от коррозии меди, чем исходные для его сборки соединения.

Для изучения микрорельефа поверхности меди авторы использовали растровой электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопы. ИК-Фурье применяли для подтверждения результата сборки ТТР на поверхности меди. Для установления связи эффективности ингибирования с молекулярной его структурой и авторы воспользовались квантово-химическими расчетами и моделирования методом МД. Они показали, что молекулы ТТР хемосорбируются на поверхности Cu_2O в плоской ориентации.

Роль ионов Cu(I) в процессе сборки ТТР продолжали исследовать в [39], добавляя в сборочный раствор 3% NaCl 150 мкл насыщенного раствора CuCl ($\approx 0,009$ мМ) или 0,009 мМ NaCl . Атака хлорид-ионами поверхности медного электрода вызывает появление Cu(I) , которые играют роль катализатора образования на поверхности медного образца компактных триазольных пленок. Это улучшает защиту ею от коррозии меди в 3% растворе NaCl и подавляет анодную реакции.

Позднее К. Жанг с соавт. [40] использовали клик-химическую реакцию между п-толуолсульфонилазида (TSA) с 3-бутин-1-олом (ВТО) и тиацетатом натрия (STG) для сборки на поверхности меди пленки замещенного триазола ТТЕ:



В отличие от рассмотренной выше клик-реакции, где катализатором служили катионы Cu(I) , при сборке ТТЕ эту функцию выполнял тиацетатный комплекс меди STG-Cu(I) . Это позволило избежать реакции сольватации Cu(I) в водном растворе, повысив тем самым эффективность катализа. Кроме того, STG обладает сильной восстановительной способностью, поэтому он реагируя с Cu(II) образует комплекс STG-Cu(I) и защиту от коррозии меди пленкой ТТЕ. Пленка, собранная в растворе 2 мМ STG + 40 мМ ТА + 40 мМ ВТО, обладает наилучшей эффективностью защиты меди в 3% растворе NaCl с $Z=94,6\%$. Авторы отмечают экологическую чистоту метода сборки и простоту технологии благодаря сочетанию самосборки и клик-химической реакции. Ее оригинальность и новизну они видят в замене катализатора Cu(I) на его комплекс STG-Cu(I) , который удерживает Cu(I) на поверхности меди, что придает технологии преимущества, перечисленные выше.

Растворы кислот

Конечно, ТА и его производные в кислотах не так широко исследованы и применяются, как в нейтральных средах. Авторы [41] нашли, что в 0,5 М HCl добавки ТА очень слабо замедляют коррозию меди в 0,5 М HCl даже при $C_{\text{ин}}=0,01\text{М}$. Однако

такая же концентрация 3-АТА существенно сильнее замедляет катодную реакцию и коррозию меди, хотя и уступает в эффективности 3,5-диамино-1,2,4-триазолу (ДТА). Позднее авторы [42] показали, что ни 3-АТА, ни 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол (АМТА) не являются эффективными ОИК медного сплава (97,35 Cu, 2,57 Zn), на что указывают результаты продолжительных коррозионных испытаний (7 суток) в солянокислом растворе с pH 0,2 (0,1 М HCl+0,1М кислого фталата калия) с pH 0,2 и температурой 30°C, по крайней мере при $C_{ин} \leq 300$ ppm $Z \leq 68,9\%$. Немного лучше защищает сплав в этих условиях 3-амино-5-метилтио-1,2,4-триазол (АМТТ), который при $C_{ин} = 100$ ppm обеспечивает $Z = 78,3\%$. Повысить защиту сплава удалось небольшой добавкой (10 ppm) катионактивного ПАВ - бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) к 100 ppm триазолов: с АТА $Z = 89,7\%$, АМТ – 91,1%, АМТТ – 91,2%), хотя сам ЦТАБ даже при 20 мг/л не достигает $Z > 57\%$.

Анионактивный ПАВ - додецилсульфата натрия (ДСН), обеспечивающий при 2500 мг/л $Z = 66,35\%$ в композиции с 100 мг/л АМТТ достигает $Z = 93,32\%$. Поляризационные кривые сплава показали, что эти кислотные ИК замедляют обе электродные реакции. Авторы также пришли к выводу, что изученные комбинации триазолов с ПАВ демонстрируют синергизм защиты медного сплава.

Мароканские исследователи сравнили ингибирующее действие 0,01 М ТА, АТА и ДТА на коррозию меди в 0,5 М HCl с результатами квантово-химических расчетов с помощью полуэмпирической теории молекулярных орбиталей [43]. Поскольку АТА и ДТА оказались наилучшими ОИК, их исследовали подробнее и провели гравиметрические и электрохимические измерения. Получена корреляция между эффективностью ингибирования коррозии меди и расчетной характеристикой молекул ИК, т.е. энергией высшей заполненной молекулярной орбитали триазолов $E_{НОМО}$, которую часто рассматривают как меру электронодонорной способности ИК. Это позволило авторам сделать вывод, что расчет энергетических уровней молекулярных орбиталей можно использовать для объяснения порядка эффективности ИК.

Для выяснения механизма ингибирования коррозии Cu в 0,5М растворах HCl, содержащих ИК, проведены УФ-спектроскопические измерения растворов до и после коррозионных экспериментов. Они показали, что защита меди сопровождается образованием комплекса Cu(I)-триазола.

Е.М. Шериф [44] также изучал коррозионное поведение меди (99,999% Cu) при её травлении в 0,5 М HCl и ингибирование коррозии 3-АТА и АМТА. В этих исследованиях использовались методы: определения потери массы образцов, потенциодинамическая поляризация, хроноамперометрия, СЭИ и рамановская спектроскопия. Показано, что медь быстро растворяется в солянокислом растворе и потери массы образца увеличивается во времени. 3-АТА и особенно АМТА заметно уменьшают эти потери массы и скорость коррозии меди, при этом ингибирующий эффект триазолов растет с увеличением их концентрации в растворе. Этот вывод

подтвержден и электрохимическими методами. Обнаружение методом рамановской спектроскопии молекул 3-АТА и АМТА на поверхности меди, предварительно выдержанного 48 ч в растворе 0,5М HCl, содержащем 5 ммоль/л триазола, подтвердило, что защита им меди достигается благодаря прочной адсорбции молекул ИК на поверхности образца и её способности препятствовать образованию хлоридов меди и оксихлоридных комплексных соединений.

Авторы [45] исследовали возможность эффективного ингибирования коррозии меди (99,99% Cu) в 0,5М растворе HCl с помощью трех замещенных ТА, которые содержали 4-амино- и 3-меркаптогруппы (рисунок 3):

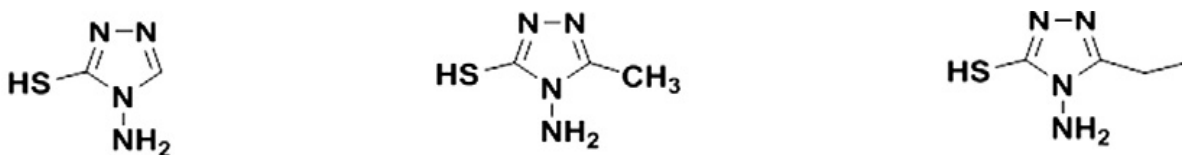


Рисунок 3. Молекулярная структура замещенных ТА 4-4Н-1,2,4-4-амино-5-метил-4Н-1,2,4-амино-5-метил-4Н-1,2,4-3-(АТТ)-триазол-3-тиол (АМТТ) триазол-3-тиол (АЕТТ)

Они также использовали электрохимические и гравиметрический коррозионный методы оценки эффективности ИК, а также квантово-химические расчеты. Оказалось, все исследованные замещенные триазола являются ИК катодного типа, а наиболее эффективным из них является АЕТТ. Квантово-химические расчеты, проводившиеся методом DFT, позволили рассчитать величины энергий высшей занятой молекулярной орбитали E_{HOMO} и низшей незанятой молекулярной орбитали E_{LUMO} молекул исследуемых молекул и выяснить зависимость активности триазолов от их химической структуры. Согласно результатам электрохимических измерений эффективность защиты ими меди увеличивается в ряду: АТТ < АМТТ < АЕТТ. В таком же порядке повышается степень защиты меди от коррозии, рассчитанная по потере массы образцов при $C_{\text{ин}} = 2,58$ мМ (в%): и уменьшается разность $\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$. Замечено, что величина дипольного момента молекул этих триазолов также уменьшается в ряду: АТТ(5,46)–АМТТ(5,41)–АЕТТ(5,17), а измеренная при $C_{\text{ин}} = 2,58$ мМ, к сожалению, в небольшом диапазоне температур (303–318) К энергия активации коррозии меди E_a (в кДж/моль) увеличивается в ряду: без ИК (28,99) – АТТ(51,61)–АМТТ(58,24)–АЕТТ(63,18). Анализ полученных данных привел авторов к заключению, что результаты квантово-химических и экспериментальных исследований хорошо согласуются между собой.

Авторы [46] исследовали ингибирование коррозии меди (99,9 Cu) 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазолом (2-ТАТ) в растворах 1 М HCl и 0,5 М H₂SO₄ при температурах 25–40°С. Потенциодинамические поляризационные кривые меди и измерения СЭИ выполняли в растворах кислот, содержащих различные концентрации 2-ТАТ ($\log P = 2,71$):

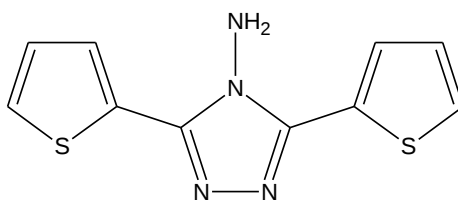


Рисунок 4. 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазолом (2-ТАТ)

2-ТАТ более эффективный ОИК в 1,0 М НСl (при $C_{ин}=6$ ммоль/л, $Z=96\%$), чем в 0,5 М Н₂SO₄ (при $C_{ин}=6$ ммоль/л $Z=90,3\%$). В солянокислой среде он является ИК катодного типа в 1,0 М НСl, но в 0,5 М Н₂SO₄ характеризуется как смешанный ИК. Хотя влияние температуры на скорость растворения меди оценивалась при небольшом интервале температур раствора, авторы рассчитали энергию коррозии меди E_a . Оказалось, что E_a увеличилась с 86,6 кДж/моль до 107,1 кДж/моль при введении в раствор 1М НСl 2 ммоль/л 2-ТАТ. В 0,5 М Н₂SO₄ E_a почти не менялась при наличии в кислотном растворе этого ИК (соответственно 45,7 и 46,3 кДж/моль). С помощью измерения СЭИ изучена адсорбция 2-ТАТ, адекватно описанная уравнениями изотермы Лэнгмюра с вычисленными из него величин свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{ads}^0$)=37,9 и 35,8 кДж/моль, соответственно для 1,0 М НСl и 0,5 М Н₂SO₄.

Авторы [47] изучили особенности ингибирования коррозии меди в 1,0 М НСl двумя 3,5-дизамещенными-4-амино-1,2,4-триазолов, а именно: 3,5-бис(4-метилфенил)-4-амино-1,2,4-триазол (МеАТ) (рисунок 5(а) и 3,5-бис(4-метоксифенил)-4-амино-1,2,4-триазол (МхАТ) (рисунок 5(б) на коррозию меди проводили методом СЭИ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ):

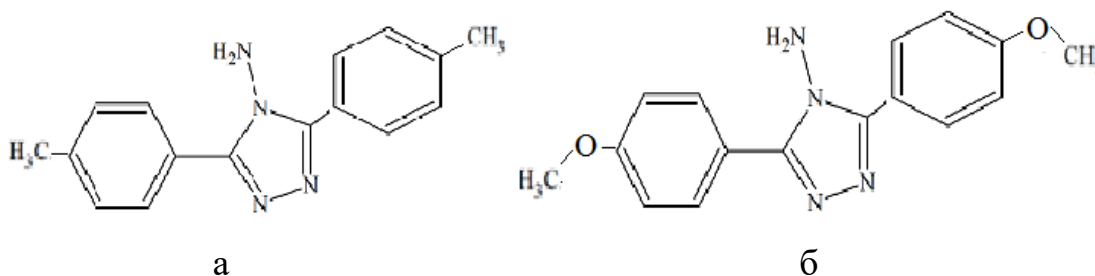


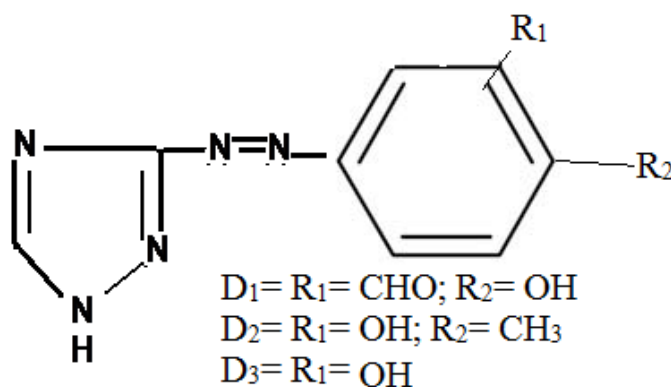
Рисунок 5. 3,5-бис-(4-метилфенил)-4-амино-1,2,4-триазол (МеАТ) (а), 3,5-бис-(4-метоксифенил)-4-амино-1,2,4-триазол (МхАТ) (б),

Проведено сравнительное исследование МеАТ и МхАТ и обсуждалось влияние заместителей на характеристики ингибирования коррозии. Для МхАТ также было проведено моделирование диэлектрических данных, чтобы тщательно отслеживать изменение диэлектрической проницаемости. Показано, ычто изученные производные ТА являются эффективныит ИК для меди в 1,0 М НСl. Например, МхАТ при $t=30^\circ\text{C}$ и $C_{ин}=1,0$ мМ обеспечивает $Z=87,9\%$. Получены и обсуждены термодинамические

данные изотерм адсорбции и энергий активации. Показано, что адсорбция молекул МхАТ хорошо описывается уравнением изотерм Ленгмюра, а соответствующее значение стандартной свободной энергии адсорбции Гиббса ($-\Delta G_{ad}$) = 42,88 кДж/моль дало авторам основание связать противокоррозионную защиту меди с хемосорбцией ИК.

Компьютерные исследования методами DFT и моделирования Монте-Карло (МК) были проведены для поиска корреляций между ингибирующими свойствами и квантово-химическими параметрами изученных ИК. Расчеты DFT были выполнены для непротонированной и протонированной форм МеАТ и МхАТ, что позволило получить хорошую картину взаимодействия ИК с медью и согласованность с экспериментальными результатами. МК-моделирование рассматривается как эффективный инструмент изучения поведения комплексов Cu–ингибитор. Молекулы МеАТ и МхАТ могут напрямую адсорбироваться на подложке за счет донорно-акцепторных взаимодействий ИК с поверхностью меди.

Известно, что производные ТА можно использовать в качестве ИК в растворах азотной кислоты [48–52]. Например, В [48] исследована возможность ингибирования коррозии медной фольги (99,99% Cu), содержащей в качестве примеси 0,001% Pb, в 0,5 М HNO₃ при различных $t=22-73^{\circ}\text{C}$. В качестве ИК использовали три азогетероциклических красителя общей формулы (АГКТ):



Здесь, соединения содержащие заместители D_1-3 –(3-формил-4-гидрокси-1-фенилазо)-1,2,4-триазол; D_2 –3-(2-гидрокси-5-метилфенилазо)-1,2,4-триазол; D_3 – 3-(4-гидрокси-1-фенилазо)-1,2,4-триазол.

С помощью потенциодинамической поляризации авторы определили изменение электрохимических характеристик Cu в зависимости от температуры, присутствия АТ, его состава и концентрации в растворе. Они обнаружили, что АТ являются хорошими ИК, а их защитное действие обусловлено главным образом ингибированием катодной электрохимической реакции. Интересно, что важную роль в этом процессе играет адсорбция ИК и образование комплексных соединений Cu(II)–АГКТ на поверхности медного электрода.

Исследование влияния температуры на электрохимические характеристики меди в присутствии каждого из трех АТ в азотной кислоте показало, что D_2 является наиболее эффективным из них, а энергия активации коррозии меди при $C_{ин}=0,1$ мМ увеличивается. в сериях: $D_1(65,79 \text{ кДж/моль}) < D_3 (71,75 \text{ кДж/моль}) < D_2(128,64 \text{ кДж/моль})$. Кроме того, D_2 значительно сильнее замедляет анодное растворение меди; так что он- ИК смешанного типа.

Другой пример рассмотрен в статье [49], в которой авторы исследовали эффективность ингибирования коррозии меди (99,5% Cu) в растворе 2 М HNO_3 при 303К с добавкой 4-амино-3-гидразино-5-меркапто-1,2,4-триазол (АГМТ). Защитные свойства нового ИК оценивались результатами испытаний по измерению потери массы образцов Cu, а также методами СЭИ и поляризации электродов постоянным током. Полученные результаты показали, что АГМТ является хорошим ИК, эффективность ингибирования которого возрастает с ростом $C_{ин}$, а степень защиты меди им при $C_{ин}=10$ мМ достигает $Z=91,7\%$.

Сравнивая эти результаты с полученными ранее в аналогичных испытаниях защиты меди 3-АТА ($Z=82,2\%$) и 3,5-диамино-1,2,4-триазолом ($Z=86,5\%$) [50, 51], авторы пришли к выводу, что АГМТ является лучшим ОИК этой группы. По результатам поляризационных исследований АГМТ представляет собой ОИК смешанного типа.

Адсорбцию ИК на меди в системе Cu/АГМТ/2,0 М HNO_3 изучали при различных $T=303\text{--}343$ К. Показано, что при всех изученных температурах оно адекватно описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Оценены и обсуждены кинетические и адсорбционные параметры меди/кислоты в присутствии и в отсутствие АГМТ. Термодинамические параметры адсорбции показали, что АНМТ адсорбируется на поверхности Cu в результате экзотермического самопроизвольного процесса. Рассчитанные значения (ΔG_a^0) и $\Delta H_{ад}$ дало основание полагать, что АГМТ механизм адсорбируется на поверхности меди из 2,0 М раствора HNO_3 главным образом по механизму физической адсорбции.

Список использованных источников

1. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Подгорнова, *Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатными реагентами*, Коррозия и защита от коррозии. Серия: Итоги науки и техники, 1989, с. 132–184
2. М.М. Antonijević and M.B. Petrović, Copper corrosion inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, 3, 1–28
3. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects of metal protection by azoles, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, 77, no. 3, 219–232 doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)

-
4. M.M. Antonijević, S.M. Milić and M.B. Petrović Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, Issue 6, 1128–1137. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
 5. M.M. Antonijević, S.M. Milić and M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, Issue 6, 1128–1137. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
 6. A Kokalj, S. Peljhan and M. Finšgar, *et al*, What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16657–16668. doi: [10.1021/ja107704y](https://doi.org/10.1021/ja107704y)
 7. M.B. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, 1027–1053
 8. N. Kovačević and A. Kokalj, The relation between adsorption bonding and corrosion inhibition of azole molecules on copper, *Corros. Sci.*, 2013, **73**, 7–17. doi: [10.1016/j.corsci.2013.03.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.016)
 9. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 271–307 doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
 10. N. Phadke Swathi, D.P. Vijaya Alva and S. Seranthimata, A Review on 1,2,4-Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors, *J. Bio Tribo Corros*, 2017, 3–42 doi: [10.1007/s40735-017-0102-3](https://doi.org/10.1007/s40735-017-0102-3)
 11. C. Hanch and A. Leo Substituent, *Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York, 1979, 339 p.
 12. G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. Review, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 2981–2992 doi: [10.1016/j.corsci.2008.08.043](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043)
 13. R.A. Scherrer, S.M. Howard, Use of distribution coefficients in quantitative structure-activity relationships, *J. of Med. Chem.*, 1977, **20**, no. 1, 53–58. doi: [10.1021/jm00211a010](https://doi.org/10.1021/jm00211a010)
 14. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, Kh.S. Shikhaliev, N.P. Andreeva and A.Yu. Potapov, Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2014, **3**, no. 2, 137–148 doi: [2305-6894-2014-3-2-137-](https://doi.org/2305-6894-2014-3-2-137-)
 15. Ž.Z. Tasić, M.B. Petrović Mihajlović, M.B. Radovanović and M.M. Antonijević, New trend in corrosion protection of copper, *Chemical papers*, 2019, **73**, 2103–2132. doi: [10.1007/s11696-019-00774-1](https://doi.org/10.1007/s11696-019-00774-1)
 16. A. Fateh, M. Aliofkhazraei and A.R Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian J. of Chemistry*, 2020, **13**, 481–544. doi: [10.1016/j.arabjc.2017.05.021](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021)
 17. I.Yu. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, 1996, Plenum Press, New York, 283 p.

-
18. Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина and Ю.И. Кузнецов, Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на меди из боратного буферного раствора. *Коррозия: материалы, защита*, 2010, **9**, 7–11
 19. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Inhibition of Copper Dissolution in Water Solutions by Triazoles, *Russ. J. of Phys. Chem. A*, 2014, **88** №4, 702–707 doi: [10.1134/S0036024414040141](https://doi.org/10.1134/S0036024414040141)
 20. B.V. Appa Rao, M. Narsihma Reddy and B. Sreedhar, Self-assembled 1-octadecyl-1H-1,2,4-triazole films on copper for corrosion protection, *Progr. in Org. Coat.*, 2014, **77**, 202–212. doi: [10.1016/j.porgcoat.2013.09.009](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.009)
 21. B.V. Appa Rao, Md. Yakub Iqbal, B. Sreedhar. Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 1441–1452. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.034](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.034)
 22. B.V. Appa Rao and M. N. Reddy, Formation and characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection, *Arabian J. of Chemistry*, 2017, **10**, S3270–S3283. doi: [10.1016/j.arabjc.2013.12.026](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.026)
 23. El-S.M. Sherif, A.M. El Shamy, M.M. Ramla and A.O.H. El Nazhawy, 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, *Materials Chem. and Phys.*, 2007, **102**, 231–239 doi: [10.1016/j.matchemphys.2006.12.009](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.12.009)
 24. A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmounia, A. Srhiri, H. Takenouti and V. Vivier, Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 4654–4662 doi: [10.1016/j.electacta.2007.01.068](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.068)
 25. K. Rahmounia, N. Hajjaji, M. Keddam, A. Srhiri and H. Takenouti, The inhibiting effect of 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione on corrosion of copper in 3% NaCl in presence of sulphide. *Electrochim. Acta* 2007, **52**, 7519–7528
 26. Zoulicka Khiati, A.A. Othman, M. Sanchez-Moreno, Marie-Claude Bernard, Suzanne Joiret, Eliane Sutter and Vincent Vivier, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole. *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 10, 3092–3099. doi: [10.1016/j.corsci.2011.05.042](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042)
 27. S. Ramesh and S. Rajeswari, Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, *Corros. Sci.* 2005, **47**, 151–169 doi: [10.1016/j.corsci.2004.05.013](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.013)
 28. H. Tian, W. Li and B. Hou, Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater, *Corros. Sci.* 2011, **53**, 3435–3445. doi: [10.1016/j.corsci.2011.06.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.025)
 29. Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and S.S. Vesely. Why we reject papers with calculations of inhibitor adsorption based on data on protective effects, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2015, **4**, no. 2, 108–109

-
30. L. Hu, Sh. Zhang, W. Li and B. Hou, Electrochemical and thermodynamic investigation of diniconazole and triadimefon as corrosion inhibitors for copper in synthetic seawater. *Corros Sci*, 2010, **52**, 2891–2896 doi: [10.1016/j.corsci.2010.04.038](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.038)
31. W. Li, L. Hu, Sh. Zhang and B. Hou, Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5% NaCl solution under various conditions, *Corros. Sci.* 2011, **53**, 735–745 doi: [10.1016/j.corsci.2010.11.006](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.006)
32. P. Calza, C Massolino and E. Pelizzetti, Photo-induced transformation of hexaconazole and dimethomorph over TiO₂ suspension, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 2008, **200** 356–363 doi: [/10.1016/j.jphotochem.2008.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.08.018)
33. H. Tian, Y.F. Cheng, W. Li and B. Hou, Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions, *Corros. Sci.* 2015. **100**, 341–352. doi: [10.1016/j.corsci.2015.08.022](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.022)
34. S. Naskar, M. Corbella, A. Blake and S. Chattopadhyay, Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in generating varied molecular architectures: synthesis and structural characterization of a binuclear double helical Zn(II) complex and a Mn(II) coordination polymer, *Dalton Trans.*, 2007, **21**, 1150–1159. doi: [/10.1039/b615004g](https://doi.org/10.1039/b615004g)
35. Liang Jiang, Yongqing Lan, Yongyong He, Yan Li, Yuzhuo Li, Jianbin Luo. 1,2,4-Triazole as a corrosion inhibitor in copper chemical mechanical polishing, *Thin Solid Films* 2014, **556**, 395–404 <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.047>
36. Z. Ghelichkhah, S. Sharifi-Asl, Kh. Farhadi, S. Banisaied, S. Ahmadi and D.D. Macdonald, L-cysteine/polydopamine nanoparticle-coatings for copper corrosion protection *Corros. Sci.*, 2015, **91**, 129–139. doi: [10.1016/j.corsci.2014.11.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.011)
37. L. Liang and D. Astruc, The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) «click» reaction and its applications. An overview, *Coord. Chem. Rev.*, 255 (2011) 2933–2945.
38. Y. Yu, Y. Wang, J. Li, D. Zhang and L. Gao, In situ click-assembling monolayers on Cu with enhanced corrosion resistance., *Corros. Sci.* 2016, **113**, 133–144. doi: [10.1016/j.corsci.2016.10.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.016)
39. Ch. Shi, Y. Wang, Y. Yu, J. Li, D. Zhang and L. Gao, The role of cuprous ions on the click-assembled triazole films against copper corrosion. *Corros Sci.* 2018, **145**, 100–108. doi: [10.1016/j.corsci.2018.09.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.09.019)
40. K. Zhang, J. Lu, J. Li, D. Zhang, L. Gao and H. Zhouc, An improved approach to prepare triazole protective film by click-assembly on copper surface. *Corros Sci.* 2020, **164**, 108–352. doi.org: [10.1016/j.corsci.2019.108352](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108352)
41. S.El Issami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi and S. Kertit, Inhibition of copper corrosion in HCl 0.5 M medium by some triazolic compounds, In *Annales de Chimie, Science des Matériaux*, 2002, **27**, No. 4, p. 63–72

-
42. A. Lalitha, S. Ramesh and S. Rajeswari, Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants. *Electrochim. Acta* 2005, **51**, 47–55. doi:[10.1016/j.electacta.2005.04.003](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.003)
43. S.El Issami, L. Bazzi, M Mihit, B. Hammouti, S. Kertit, E. Ait Addi and R. Salghi, Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Pigment & Resin Technology*, 2007, **36**, Iss. 3, 161–168. doi: [10.1108/03699420710749027](https://doi.org/10.1108/03699420710749027)
44. E.M. Sherif, Corrosion behavior of copper in 0.5 M hydrochloric acid pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole and 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 1884–1897.
45. Sudheer and M.M. Quraishi, Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behaviour of copper in hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.*, 2013, **70**, 161–169. doi: [10.1016/j.corsci.2013.01.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.025)
46. Yong-Ming Tang, Yun Chen, Wen-Zhong Yang, Xiao-Shuang Yin, Ying Liu and Jin-Tang Wang, 3,5-Bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole as a corrosion inhibitor for copper in acidic media, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2010, **5**, 227–233. doi: [10.1108/00035591011075850](https://doi.org/10.1108/00035591011075850)
47. M.E. Belghiti, Y.El Ouadi, S. Echihi, A. Elmelouky, H. Outada, Y. Karzazi, M. Bakasse, C. Jama, F. Bentiss, A. Dafali, A. Dafali and F. Bentiss, Anticorrosive properties of two 3,5-disubstituted-4-amino-1,2,4-triazole derivatives on copper in hydrochloric acid environment: Ac impedance, thermodynamic and computational investigations. *Surfaces and Interfaces* 2020, **21**. doi: [10.1016/j.surfin.2020.100692](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100692)
48. L.H Madkour, M.A. Elmorsi and M.M. Ghoneim, Inhibition of Copper Corrosion by Arylazotriazoles in Nitric Acid Solution, *Monatsh. Chem.*, 1995, **126**, 1087–1095. doi: [10.1016/j.molliq.2018.01.055](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.055)
49. A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Dafali and F. Bentiss, Inhibitive Properties and Adsorption of Purpald as a Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 2560–2568. dx.doi.org: [10.1021/ie301465k](https://doi.org/10.1021/ie301465k)
50. A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, M. Bouachrine, K.F. Khaled and S.S. Al-Deyab, Corrosion inhibition of copper in nitric acid solutions using a new triazole derivative, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 89–105.
51. A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Salghi, H. Zarrok, C. Jama and F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of 3,5-diamino-1,2,4-triazole for protection of copper in nitric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 5997–6011.
52. El. Issami, L. Bazzi, M. Mihit, M. Hilali, R. Salghi and A. Addi, Corrosion inhibition of 70Cu-30Zn alloy in 0.5M HNO₃ by 3-amino-1,2,4-triazole, *J. Phys. IV*, 2005, **123**, 307–311.

INHIBITION OF CORROSION OF COPPER AND COPPER ALLOYS BY 1H-1,2,4-TRIAZOLE AND ITS DERIVATIVES. REVIEW.

Yu.I. Kuznetsov

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

E-mail: kuznetsov@ips.rssi.ru

ABSTRACT

This review article examines research of the protection of copper and some of its alloys from corrosion by organic corrosion inhibitors (CIs) of the triazole class, primarily over the past ten years. In contrast to numerous reviews devoted to the analysis of the corrosion-inhibiting properties of 1,2,3-benzotriazole (BTA) and its derivatives, it is devoted to another large group of CIs class triazoles, the parent of which is 1H-1,2,4-triazole (TA). Much attention in this article is given to the study of adsorption of the studied CIs from neutral aqueous solutions on the surface of copper. It was carried out in situ at a constant electrode potential using the highly sensitive method of reflective ellipsometry. This made it possible to obtain adsorption isotherms of TA and its derivatives and to calculate from them the free energy of adsorption of these compounds on copper.

Keywords: *adsorption, metal corrosion, corrosion inhibitors, copper and its alloys, passivation, 1H-1,2,4-triazole*