

---

**УДК 620.197.3****Исследование защитных и адсорбционных свойств солей дикарбоновых кислот на цинке****Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина\***

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

*\*E-mail: [agafonkina@inbox.ru](mailto:agafonkina@inbox.ru)*

**Аннотация**

Изучено адсорбционное, защитное и пассивирующее действие натриевых солей дикарбоновых кислот (сукцината, итаконата, адипината и азелаината) и их композиций с 2-меркаптобензотиазолом (2-МБТ) в нейтральных хлоридных растворах. При адсорбционном исследовании итаконата, сукцината натрия и азелаината натрия на окисленной поверхности цинка при потенциале  $E = 0,2$  В получены изотермы адсорбции с величинами свободной энергии адсорбции  $(-\Delta G_a^0) = 74,3; 59,4$  и  $73,5$  кДж/моль, соответственно. Поляризационные исследования цинка в присутствии  $0,5$  ммоль/л сукцината натрия приводят к самопроизвольной пассивации цинка, но с увеличением его концентрации растет и плотность тока анодного растворения. Итаконат, адипинат и азелаинат натрия не способны пассивировать цинк во всей исследованной области концентраций. Коррозионные испытания цинка в  $0,01$  М NaCl водном растворе в течение 7 суток показали, что лучшей защитной способностью обладает смесь адипината натрия с 2-МБТ (9:1): при  $C_{ин} = 5$  ммоль/л наблюдается полная защита цинка в течение 7 суток. Композиция сукцината натрия с 2-МБТ (4:1), итаконата натрия с 2-МБТ (4:1) и азелаината натрия с 2-МБТ (9:1) при  $C_{ин} = 10$  ммоль/л полностью защищают цинк от разрушения в  $0,01$  М водном хлоридном растворе.

**Ключевые слова:** *цинк, дикарбоксилаты, итаконовая кислота, янтарная кислота, азелаиновая кислота, адипиновая кислота, адсорбция, эллисометрия, степень защиты.*

Поступила в редакцию 19.03.25 г.; После доработки 20.03.2025 г.; Принята к публикации 21.03.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-105-120](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-105-120)

## Введение

Сегодня более 50% добываемого цинка применяют для цинкования, защищая от коррозии различные детали и металлоконструкции, которые в процессе эксплуатации не подвергаются сильным механическим воздействиям. Чистый цинк применяют при производстве сплавов для уменьшения температуры их плавления, а также в качестве основного материала для изготовления отрицательно заряженных электродов аккумуляторов и батарей.

Цинк и изделия с цинковым покрытием быстро корродируют во влажных средах с образованием белого продукта коррозии – «белой ржавчины» [1, 2]. Для защиты цинка применяются органические соединения, называемые ингибиторами коррозии (ОИК) [3–5]. Для ингибирования процесса коррозии цинка в средах с широким диапазоном pH используют различные ОИК, содержащие фосфор, азот или серу. Эти исследования долгое время были предметом интереса для многих ученых и актуальны в настоящий момент [4–11].

Подробно изучены натриевые соли алкилфосфоновых кислот общей формулой  $C_nH_{2n+1}PO(OH)_2$  ( $C_nP_s$ ) как ОИК цинка в нейтральных растворах [4, 5]. Они не только экологически безопасны для окружающей среды, что является важным фактором, но благодаря наличию фосфоновой группы хемосорбируются на поверхности металла, образуя пленки с высокими защитными свойствами [12]. Известно, что защитные и гидрофобные свойства пленок алкилфосфонатов зависят от ряда факторов, в том числе от структуры молекул  $C_nP_s$ , в частности от длины углеводородного радикала ( $n_c$ ). Гидрофобность  $C_nP_s$  увеличивается с ростом  $n_c$ , следовательно, и их поверхностная активность, что приводит к усилению их ингибирующих свойств [3].

В [12] представлены пассивирующие свойства децил- и додецилфосфоната натрия ( $C_{10}PNa$  и  $C_{12}PNa$ ) по отношению к цинку в боратном буфере pH 7,4, содержащем 1,0 ммоль/л NaCl, а также в атмосфере повышенной влажности и солевом тумане. Показано, что соединения  $C_{10}PNa$  и  $C_{12}PNa$  способны пассивировать цинк и повышать его устойчивость в хлоридсодержащих водных растворах. Для перевода цинка в пассивное состояние в присутствии  $C_{12}PNa$ , требуется концентрация в 2,5 раза меньшая, чем в случае  $C_{10}PNa$ . Таким образом, ингибирующие свойства алкилфосфонатов усиливаются с увеличением количества атомов углерода в составе  $C_nP_s$ , их концентрации в пассивирующем растворе и времени экспозиции в ингибирующем растворе.

Кроме того, эллипсометрические исследования по изучению адсорбции  $C_nP_s$  показали хемосорбционное взаимодействие аниона  $C_nP_s$  с окисленной поверхностью цинка [12]. Монослойное заполнение поверхности анионами  $C_{10}PNa$  и  $C_{12}PNa$  на безоксидной поверхности цинка описывается уравнением Тёмкина с высокими значениями свободных энергий адсорбции ( $-\Delta G_a^0$ ), а именно 75,9 и 88,7 кДж/моль, соответственно. Адсорбционные свойства  $C_{12}PNa$  более ярко выражены, чем у

$C_{10}PNa$ . Этот факт позволяет сопоставить изменения значений  $(-\Delta G_a^0)$  с гидрофобностью изучаемых соединений.

В настоящее время много исследований проводится по ингибированию коррозии цинка в растворах кислот [8–11, 13–17] и щелочей [7, 18–24]. ОИК в этих средах выступают органические соединения классов азолов, тиазолов и солей карбоновых и дикарбоновых кислот. Последние это соединения класса поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающие высокой поверхностью активностью и гидрофобностью. Это позволяет обеспечивать им высокие защитные свойства цинка в средах с высоким и низким значением pH среды.

Изучено действие некоторых органических соединений из группы ПАВ и полиэтиленгликолей (ПЭГ) на коррозию цинка в щелочном растворе 7 М КОН+0,6 М ZnO [24]. Электрохимическими методами доказана эффективность ПЭГ-400. Авторами высказано предположение о том, что первая стадия коррозии цинка электрохимическая, но со временем начинает преобладать химическая коррозия.

В [18] изучен синергизм имидазола (ИМЗ) и ПЭГ-600 при ингибировании коррозии цинка в 3 М растворе КОН с помощью комбинации электрохимических и гравиметрических методов, а с помощью сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности цинка. ИМЗ ингибирует коррозию цинка, главным образом, подавляя анодную реакцию, тогда как ПЭГ-600 подавляет катодную реакцию. Композиция ИМЗ и ПЭГ-600 показывает лучшую защиту цинка, чем ИМЗ или ПЭГ-600 при использовании их по отдельности. Таким образом, можно говорить о синергетическом эффекте между ИМЗ и ПЭГ-600 при ингибировании коррозии цинка. Композиция ИМЗ и ПЭГ-600 может быть использована в качестве эффективного ОИК для цинковой батареи. Замена ртути на смесь ИМЗ+ПЭГ-600 в батарее может улучшать как коррозионную стойкость цинка, так и ёмкостные характеристики батареи.

Высокая степень защиты цинка от коррозионного разрушения получена в работе [19]. Композиция октилфенолполиоксиэтиленэфирфосфата (ПОЭФ) и 1,10-декандитиола (ДД) подавляет коррозию цинка в 6 М КОН. ПОЭФ обеспечивает преимущественную адсорбцию на поверхности цинка, а затем хелаты ДД с катионами  $Zn^{2+}$  осаждаются на внешнем слое, образуя защитную пленку с высокими гидрофобными характеристиками. Стабильность аккумуляторных батарей в циклах разряда и зарядки повышается за счет многослойной адсорбционной пленки на поверхности цинка.

Целью настоящей работы является разработка композиций на основе натриевых солей дикарбоновых кислот, предназначенных для эффективной защиты цинка от коррозии в нейтральных хлоридных растворах. Проведены исследования натриевых солей янтарной кислоты ( $NaOOC(CH_2)_2COONa$ ) и ее гомологов: адипиновой ( $NaOOC(CH_2)_4COONa$ ) и азелаиновой ( $NaOOC(CH_2)_7COONa$ ) кислот и производного

сукцината натрия – итаконата натрия ( $\text{NaOOCCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{COONa}$ ), который отличается от него содержанием в его составе метиленового радикала и двойной связи при ней.

## Материалы и методы

Изучение анодного поведения солей дикарбоксилатов проводилось в боратном буферном растворе pH 7,4, приготовленном на дистиллированной воде. Растворы ОИК готовили в боратном буферном растворе нейтрализацией соответствующих кислот NaOH. Способность выбранных для исследования соединений снижать токи активного растворения или способствовать самопроизвольной пассивации цинка изучали потенциодинамическим методом при снятии анодных поляризационных кривых. Эксперимент проводили на электроде из цинка марки Ц0 (ГОСТ 3640-94) с содержанием Zn – 99,975%, примесей Fe, Al, Cu, Sn, Pb, Cd, As – до 0,025%.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности цинка проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный потенциал электрода  $E$  от потенциостата и измерять эллипсометрический угол  $\Delta$ . Потенциалы  $E$  электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Перед исследованием цинковый электрод катодно восстанавливали при  $E = -0,9$  В в течение 15 мин, затем скачком переводили в анодную область  $E = 0,2$  В. Время окисления электрода 120–150 минут.

При толщине однородной пленки  $d \leq 10$  нм справедливы уравнения, которые позволяют перейти от изменений  $\Delta$  к степени заполнения поверхности  $\Theta$  [25]:

$$d = \alpha(\Delta - \Delta_0) \quad (1a)$$

$$\Theta = k(\Delta - \Delta_0) \quad (1б)$$

где  $\alpha$  и  $k$  – коэффициенты пропорциональности,  $\Delta_0$  – значение угла для исходной поверхности,  $\Delta$  – значение угла во время эксперимента. Чтобы получить изотерму адсорбции аниона ОИК, в ячейку с боратным буфером pH 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого ОИК. Для каждой  $C_{\text{ин}}$  угол  $\Delta$  уменьшается во времени и через 60–90 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу углов ( $-\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ ) для построения изотермы адсорбции. Значение  $C_{\text{ин}}$ , при которой угол  $\Delta$  начинает меняться, соответствует началу изотермы. Величина  $C_{\text{ин}}$ , при которой изменение угла  $\Delta$  прекращается после добавления очередной порции ОИК, соответствует формированию первого условного монослоя. Для этой концентрации степень заполнения поверхности  $\Theta \rightarrow 1$  [26].

Экспериментальная зависимость изменения угла  $(-\delta\Delta)$  от  $\log C_{\text{ин}}$  перестраивается в изотерму адсорбции  $\Theta = f(\ln C)$  и рассчитывается свободная энергия адсорбции  $(-\Delta G_a^0)$ .

Адсорбция ОИК адекватно описывается полным уравнением Темкина [27]:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + C \cdot B_{\max}}{1 + C \cdot B_{\min}} \quad (2)$$

где  $f$  – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности;  $B_{\max}$  и  $B_{\min}$  – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции. Величина  $B$  связана со свободной энергией адсорбции  $(-\Delta G_a^0)$  соотношением:

$$B_{\max, \min} = \exp[-\Delta G_{a, \max(\min)}^0 / RT] \quad (3)$$

При определении  $(-\Delta G_{a, \max}^0)$  и  $(-\Delta G_{a, \min}^0)$ , коэффициента  $f$ ,  $B_{\max}$ , и  $B_{\min}$  использовали методику, описанную ранее в [27].

Анодные поляризационные кривые снимали на компьютеризированном потенциостате IPC-PRO MF (Россия). Для этого электрод из цинка площадью  $0,64 \text{ см}^2$  помещали в электрохимическую ячейку с разделенными электродными пространствами. Рабочий электрод перед опытом зачищали на наждачных бумагах различной зернистости и обезжиривали ацетоном. Потенциалы электрода ( $E$ ) измерялись относительно хлорид-серебряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – пирографит. Поляризационные исследования проводили при предварительном катодном восстановлении электрода. Для удаления оксидной пленки, образованной на воздухе, проводили катодную поляризацию электрода в хлоридсодержащем буферном растворе pH 7,4 при  $E = -0,9 \text{ В}$  в течение 900 сек, затем потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии  $E_{\text{кор}}$ , через 900 сек вводили исследуемые ОИК. После установления нового  $E_{\text{кор}}$  снимали поляризационные кривые со скоростью развертки потенциала  $0,2 \text{ мВ/с}$ . Потенциал питтингообразования ( $E_{\text{пт}}$ ) определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении  $E_{\text{пт}}$  равна  $\pm 0,01 \text{ В}$ .

Для коррозионных испытаний перед опытом зачищали образцы цинка на абразивной бумаге различной зернистости (от 240 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Затем помещали их в хлоридный раствор с добавками ОИК, либо в композиции с 2-МБТ различной концентрации на 7 суток при комнатной температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  и естественной аэрации раствора. После окончания опыта пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии и снова взвешивали. По

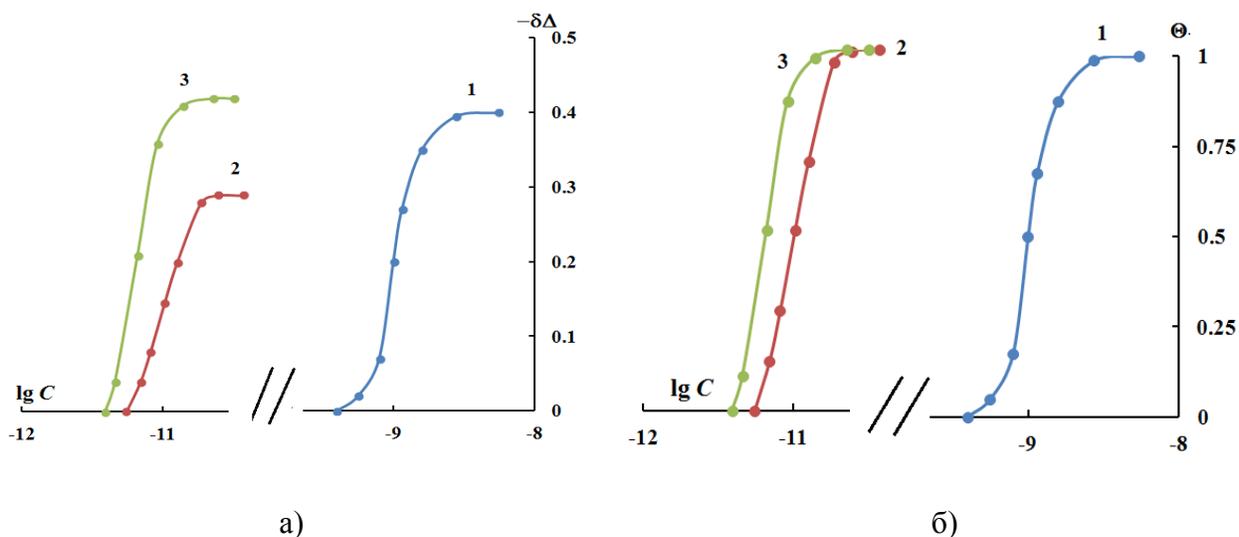
разнице масс пластины до и после испытаний, рассчитывали скорости коррозии в фоновом ( $K_0$ ) и ингибированном растворе ( $K_{ин}$ ) и определяли степень защиты цинка  $Z$  по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{ин}}{K_0} \times 100\% \quad (4)$$

## Результаты и их обсуждение

### Адсорбционные измерения на окисленном цинковом электроде

Процесс самопроизвольной пассивации и защитной способности ОИК связан с адсорбцией анионов на поверхности защищаемого металла. По этой причине нами проводились адсорбционные измерения итаконата, сукцината и азелаината натрия на окисленной поверхности цинка при  $E=0,2$  В в боратном буферном растворе в отсутствии хлорид-ионов. Полученные изотермы представлены на Рисунке 1.



**Рисунок 1.** Зависимость изменения эллипсометрического угла ( $-\delta\Delta$ ) (а) и степени заполнения поверхности  $\Theta$  от логарифма концентрации анионов сукцината натрия (1), азелаината натрия (2) и итаконата натрия (3) на окисленном Zn при  $E=0,2$  В в боратном буферном растворе рН 7,4.

Адсорбция сукцината натрия начинается в области  $\lg C = -9,32$  и при  $\lg C = -8,52$  уже наблюдается условное монослойное заполнение поверхности. Азелаинат натрия начинает адсорбироваться на 2 порядка раньше с  $\lg C = -11,26$ . Еще при меньших концентрациях протекает адсорбция итаконата натрия (Рисунок 1, зависимость 3). При  $\lg C = -11,41$  адсорбция начинается, а при  $\lg C = -10,86$  происходит условное предельное заполнение поверхности итаконат-анионами.

Проведены расчеты адсорбционных характеристик для полученных изотерм (Таблица 1). Величина свободной энергии адсорбции ( $-\Delta G_{a, \max}^0$ ) для сукцината натрия составляет 59,4 кДж/моль. Это значение характеризует адсорбцию вещества как химическое взаимодействие между адсорбатом и поверхностью окисленного цинка. Величина ( $-\Delta G_{a, \max}^0$ ) для азелаината натрия выше и составляет 73,5 кДж/моль, а для итаконата натрия ( $-\Delta G_{a, \max}^0$ ) максимальна и равна 74,3 кДж/моль.

**Таблица 1.** Адсорбционные характеристики изотерм для сукцината и азелаината натрия на поверхности цинка при  $E = 0,2$  В: минимальные и максимальные значения  $B$ , величины ( $-\Delta G_a^0$ ) и фактора энергетической неоднородности поверхности  $f$ .

ОИК	$B_{i, \max}$	$B_{i, \min}$	$(-\Delta G_{a, \min}^0)$ , кДж/моль	$(-\Delta G_{a, \max}^0)$ , кДж/моль	$f$
Итаконат натрия	$1,93 \cdot 10^{11}$	$9,3 \cdot 10^{10}$	72,5	74,3	0,7
Азелаинат натрия	$1,39 \cdot 10^{11}$	$6,24 \cdot 10^{10}$	71,5	73,5	0,8
Сукцинат натрия	$4,77 \cdot 10^8$	$2,91 \cdot 10^8$	58,2	59,4	0,5

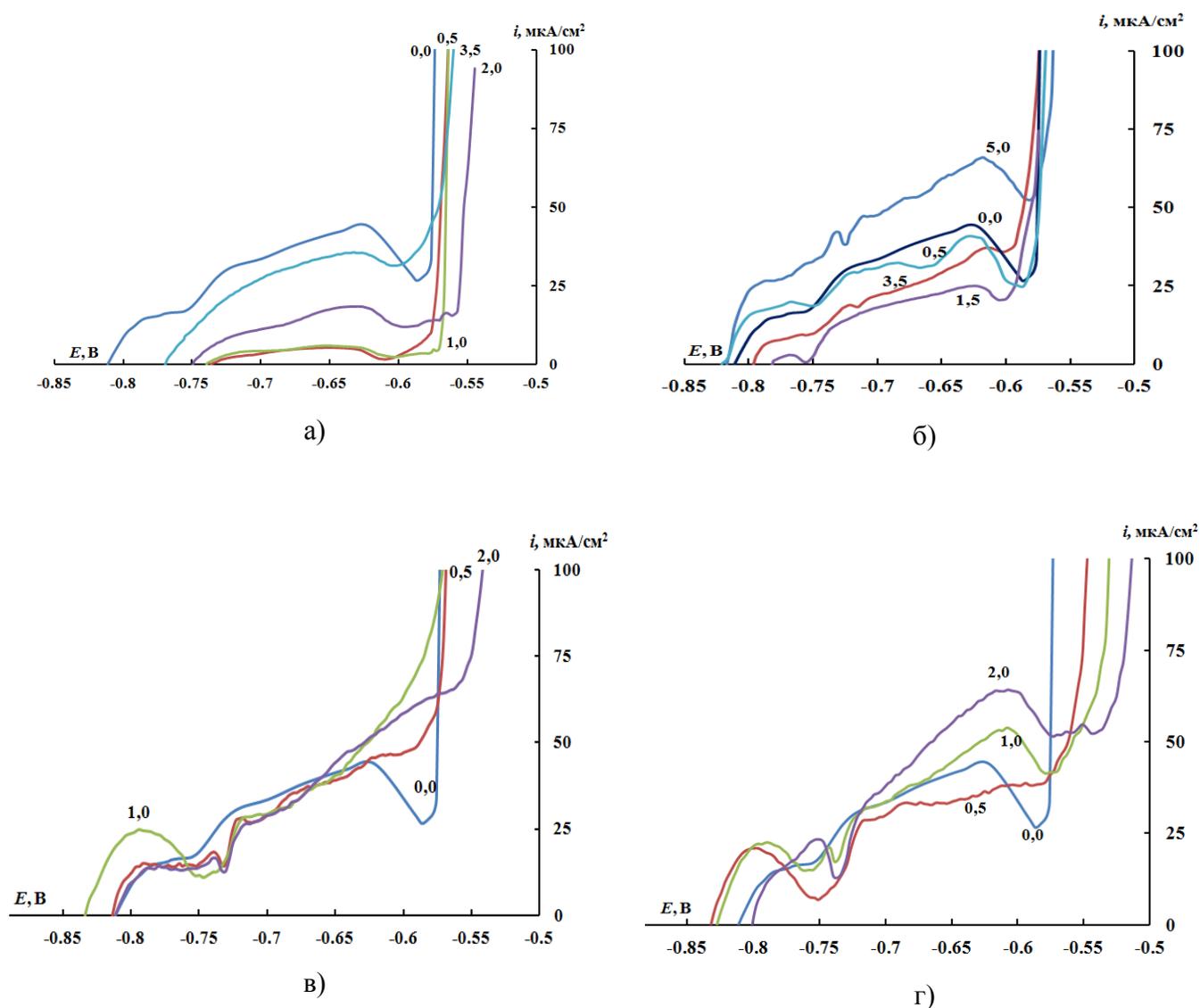
### *Поляризационные измерения на цинковом электроде в присутствии дикарбоксилатов*

Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl и разные концентрации сукцината натрия, представлены на Рисунке 2а. При  $C_{\text{ин}} = 0,5$  и 1,0 ммоль/л происходит самопроизвольная пассивация цинка с незначительным увеличением  $E_{\text{пт}}$  на 0,02 В. Повышение  $C_{\text{ин}}$  до 2,0–3,5 ммоль/л повышает токи активного растворения до 18 и 36 мкА/см<sup>2</sup>, а при  $C_{\text{ин}} = 3,5$  ммоль/л даже уменьшается  $E_{\text{пт}}$ . Видимо, достаточно высокое количество сукцинат–анионов формирует растворимые комплексные соединения с поверхностными катионами цинка, аналогичному тому, как это происходило на сплаве МНЖ5-1 [28].

Анодные поляризационные кривые цинка в присутствии добавок итаконата натрия представлены на Рисунке 2б. Во всем исследованном диапазоне  $C_{\text{ин}}$  не наблюдается самопроизвольной пассивации металла и облагораживания  $E_{\text{пт}}$ . С возрастанием  $C_{\text{ин}}$  растет и ток активного растворения цинка с 22 мкА/см<sup>2</sup> для  $C_{\text{ин}} = 1,5$  ммоль/л до 72 мкА/см<sup>2</sup> для  $C_{\text{ин}} = 5$  ммоль/л. Такое резкое возрастание плотности тока также вызывается формированием растворимых комплексных

соединений, подобно тому, как это происходило ранее на цинке с сукцинатом натрия.

При переходе к гомологам сукцината натрия – адипинату натрия (Рисунок 2в) и азелаинату натрия (Рисунок 2г) вид анодных поляризационных кривых меняется: появляются ярко выраженные пики активного растворения цинка, которые отсутствуют на фоновой поляризационной кривой. Самопроизвольной пассивации металла не происходит во всем исследованном диапазоне  $C_{ин}$ . Величина защитного эффекта при  $C_{ин}=2$  ммоль/л возрастает при переходе от адипината натрия  $\Delta E = 0,012$  В к азелаинату натрия  $\Delta E = 0,050$  В.



**Рисунок 2.** Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 0,01 М NaCl и добавки сукцината натрия (а), итаконата натрия (б), адипината натрия (в) и азелаината натрия (г). Концентрации ОИК (ммоль/л) указаны рядом с кривыми.

### Поляризационные измерения на цинковом электроде в присутствии композиции дикарбоксилатов с 2-МБТ

Для усиления защитного и пассивирующего действия ОИК предложена ингибирующая композиция, состоящая из соли дикарбоксилата+2-МБТ в мольном соотношении 4:1 и 9:1. Ранее нами изучалась композиция алкилензамещенного сукцината натрия (КАП-25) с 2-МБТ (4:1), которая эффективно показала себя при защите меди и сплава МНЖ5-1 в 0,01 М и 3,5%-ном растворах хлорида натрия [28]. Эта композиция подавляла коррозию меди ( $C_{инн}=1,537$  г/л) и сплава МНЖ5-1 ( $C_{инн}=1,685$  г/л) в 3,5%-ном водном растворе NaCl. Самопроизвольная пассивация сплава наступает в хлоридном буферном растворе при добавлении в раствор 0,0843 г/л КАП-25 либо 0,025 г/л смеси КАП-25+2-МБТ (7,1:1)<sup>1</sup>.

Электрохимические измерения на цинке бинарной композицией дикарбоксилата с 2-МБТ представлены на Рисунках 3 а-г. Сукцинат натрия+2-МБТ (4:1) во всем исследованном диапазоне  $C_{инн}=0,5–5,0$  ммоль/л снижает токи активного растворения и увеличивает  $E_{пт}$  (Рисунок 3а).

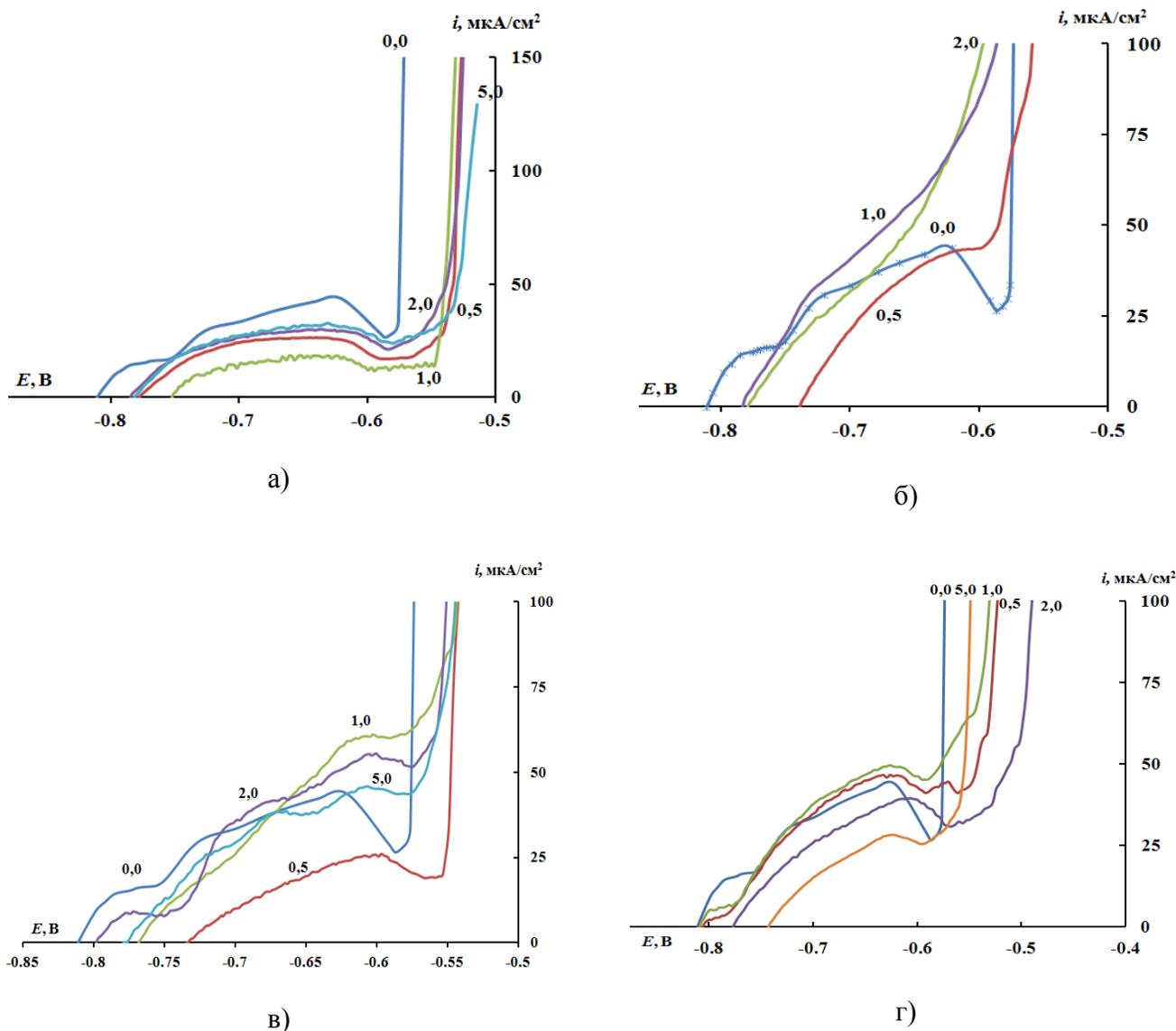
При исследовании композиций адипината натрия и азелата натрия с 2-МБТ (9:1) (Рисунок 3в и Рисунок 3г, соответственно) наблюдается снижение токов пассивации при 0,5 ммоль/л для адипината натрия+2-МБТ (9:1), либо для 2,0÷5,0 ммоль/л в случае азелаината натрия с 2-МБТ. Для обеих композиций характерно увеличение  $E_{пт}$ . Для композиции с адипинатом натрия для  $C_{инн}=0,5$  ммоль/л  $\Delta E$  составляет 0,03 В, а для композиции с азелаинатом натрия  $C_{инн}=2$  ммоль/л  $\Delta E=0,06$  В.

**Таблица 2.** Физико-химические характеристики дикарбоновых кислот: константа диссоциации  $pK_a$ , коэффициент распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей октанол-вода логарифм гидрофобности  $\log P$  для нейтральных молекул и  $\log D$  для диссоциированной формы молекулы. Значения всех констант рассчитаны по программе на интернет-ресурсе ACD Labs.

ОИК	$\log P$	$\log D$	$pK_a$
Янтарная кислота	-0,040	-5,47	3,55; 5,69
Итаконовая кислота	0,053	-6,25	3,56; 4,37
Адипиновая кислота	0,08	-4,48	4,43; 5,27
Азелаиновая кислота	1,33	-3,29	5,08 4,47

<sup>1</sup> Здесь даны массовые отношения компонентов в композиции

Следует отметить, что при переходе к композиции итаконата натрия+2-МБТ (4:1) защиты и пассивации цинка не наблюдается для всех исследованных  $C_{\text{ин}}$  (Рисунок 3б). Возможно, что это связано с возрастанием гидрофильности аниона итаконовой кислоты (по сравнению с анионом янтарной). В результате увеличивается и растворимость в водном растворе комплексного соединения его с катионами цинка.



**Рисунок 3.** Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 0,01 М NaCl и добавки смеси сукцината натрия+2-МБТ (4:1) (а), итаконата натрия+2-МБТ (4:1) (б), адипината натрия+2-МБТ (9:1) (в) и азелаината натрия+2-МБТ (9:1) (г). Концентрации ОИК (ммоль/л) указаны рядом с кривыми.

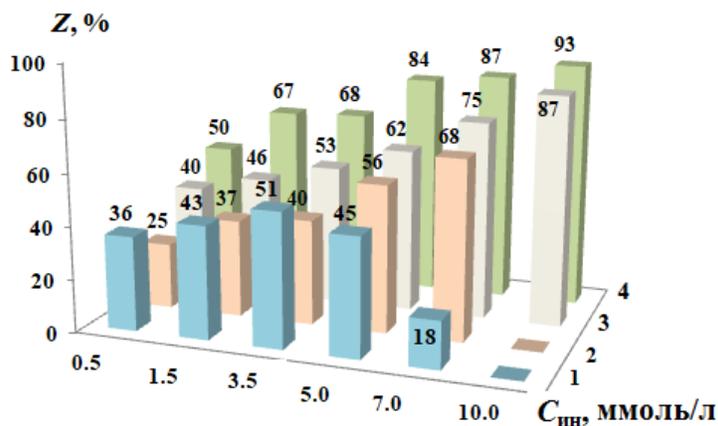
Из поляризационных измерений можно сделать вывод о невысокой защитной способности всего ряда дикарбоксилатов. Однако при низкой  $C_{\text{ин}}=0,5$  ммоль/л сукцината натрия происходит пассивация цинка и увеличение  $\Delta E$  на 0,02 В.

Вместе с тем, как показали адсорбционные измерения на окисленном цинке, приведенные выше (Рисунок 1, Таблица 1), итаконат не только существенно превосходит сукцинат, но и не уступает менее гидрофильному азелаинату (Таблица 2).

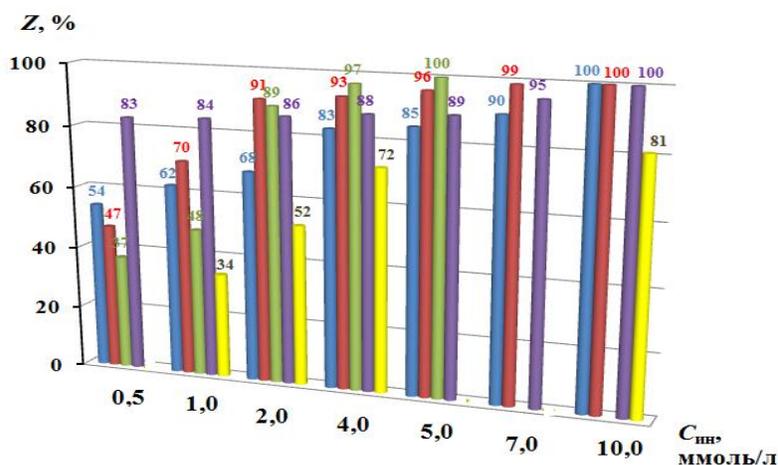
### *Коррозионные испытания цинка в хлоридных растворах*

Коррозионные испытания цинковых образцов в хлоридсодержащем водном растворе проводили как с индивидуальными солями, так и с композициями, содержащими добавки 2-МБТ. Экспозиция цинка при потенциале свободной коррозии в 0,01 М водном растворе NaCl в течение 7 суток приводит к покрытию его налетом – «белой ржавчиной». Добавление в хлоридный раствор  $C_{\text{ин}}=0,5$  ммоль/л сукцината, итаконата, адипината, и азелаината натрия обеспечивает невысокую степень защиты цинка в течение 7 суток  $Z=36, 25, 40$  и  $50$  %, соответственно (Рисунок 4). Результаты коррозионных испытаний и поляризационных измерений неплохо согласуются между собой. При возрастании концентрации в 10 раз до 5 ммоль/л величина  $Z$  возрастает в том же порядке, соответственно, до 45, 36, 62, 84 %. Наибольшее увеличение  $Z$  цинка наблюдается в случае азелаината натрия. При  $C_{\text{ин}}=7,0$  ммоль/л сукцинат натрия снижает  $Z$  с 45 до 18%, что ранее нами уже объяснялось формированием водорастворимых комплексных соединений поверхностных катионов цинка с сукцинат-анионами.

Коррозионные испытания композиций с 2-МБТ в определенных объемных пропорциях показали, что эффективность защиты цинка ими выше, чем отдельными компонентами – дикарбоксилатами и самим 2-МБТ (Рисунок 5). Введение 2-МБТ к сукцинату натрия в отношении 1:4 при  $C_{\text{ин}}=0,5$  ммоль/л увеличивает степень защиты от 36 до 54%, а при  $C_{\text{ин}}=5$  ммоль/л с 45 до 85%. При  $C_{\text{ин}}=10$  ммоль/л составленной композиции наблюдается полная защита цинка от разрушения в течение 7 суток. Аналогичная картина и для смеси с итаконатом натрия: при  $C_{\text{ин}}=0,5$  ммоль/л увеличивается степень защиты цинка от 25 до 47%, а при  $C_{\text{ин}}=7$  ммоль/л с 68 до 99%. Как и в случае с сукцинатом натрия, полной защиты удается достигнуть при  $C_{\text{ин}}=10$  ммоль/л.



**Рисунок 4.** Зависимость защитного эффекта  $Z$  цинка от концентрации натриевых солей: 1–сукцината, 2–итаконата, 3–адипината и 4–азелаината в водном растворе 0,01М NaCl. Цифры у столбцов – величина защитного эффекта для определенной  $C_{ин}$ .



**Рисунок 5.** Зависимость защитного эффекта  $Z$  цинка от концентрации натриевых солей с добавками 2-МБТ: желтые столбцы – 2-МБТ, зелёные столбцы – адипиновой, красные столбцы – итаконовой, синие столбцы – янтарной, фиолетовые столбцы – азелаиновой кислот в водном растворе 0,01М NaCl. Цифры у столбцов – величина защитного эффекта.

Композиции азелаината и адипината натрия с 2-МБТ (9:1) также увеличивают защитную способность на цинке. Для смеси с адипинатом натрия при  $C_{ин} = 5$  ммоль/л степень защиты цинка составляет 100% (полная защита). Для композиции азелаината натрия с 2-МБТ (9:1) такая защита наблюдается при  $C_{ин} = 10$  ммоль/л, что сопоставимо для композиций сукцината и итаконата натрия с 2-МБТ. Сам 2-МБТ на цинке оказывает слабое тормозящее действие: при  $C_{ин} = 1$  ммоль/л степень защиты составляет 34%, а при увеличении до 4 ммоль/л степень защиты возрастает до 72%. Эти величины  $Z$  для 2-МБТ ниже, чем для изучаемых в работе дикарбоксилатов.

## Выводы

1. Сукцинат, итаконат и азелаинат натрия адсорбируются на окисленной поверхности цинка при  $E=0,2$  В с величинами свободных энергий адсорбции, рассчитанных по полной изотерме Темкина 59,4; 74,3 и 73,5 кДж/моль, соответственно. Такие величины энергий адсорбции свидетельствуют в пользу хемосорбции анионов этих соединений на поверхности цинка.
2. Поляризационные исследования цинка показали, что только для  $C_{\text{ин}}=0,5$  ммоль/л сукцината натрия происходит самопроизвольная пассивация цинка. С увеличением концентрации сукцината натрия растет плотность тока анодного растворения. Это свидетельствует о формировании водорастворимых комплексов сукцинат-иона с катионами цинка. Итаконат, адипинат и азелаинат натрия не способны пассивировать цинк во всей исследованной области концентраций.
3. Создание смесового ингибитора с 2-МБТ улучшает величину защитного эффекта у сукцината, адипината и азелаината натрия. Особенно ярко это выражено у азелаината натрия, где наблюдается защитный эффект 0,06 В.
4. Коррозионные испытания в водном хлоридном растворе цинка в течение 7 суток индивидуальных ОИК показали, что лучшей защитной способностью обладает азелаинат натрия: при  $C_{\text{ин}}=10$  ммоль/л степень защиты цинка  $Z=93\%$ . При изучении композиции азелаината натрия с 2-МБТ  $Z$  цинка составляет 100% при  $C_{\text{ин}}=10$  ммоль/л. Смесь адипината натрия с 2-МБТ (9:1) при меньшей  $C_{\text{ин}}=5$  ммоль/л позволяет также достичь полной защиты цинка.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России

## Список литературы

1. *Коррозия*, Справочник, Под ред. Л.Л. Шраера, перевод В.С. Синявского, Москва, Металлургия, 1981, 162 с.
2. M.N. Desai, S.S. Rana and M.H. Gandhi, Corrosion inhibitors for zinc, *Anti-Corr. Methods Materials*, 1973, **20**, 3–6. doi: [10.1108/eb006939](https://doi.org/10.1108/eb006939)
3. Yu.I. Kuznetsov and G.V. Redkina, Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media, *Coatings*, 2022, **12**, no. 2, 149. doi: [10.3390/coatings12020149](https://doi.org/10.3390/coatings12020149)
4. G.V. Redkina, A.S. Sergienko, Y.I. Kuznetsov and O.Y. Grafov, Superhydrophobic Anticorrosive Phosphonate–Siloxane Films Formed on Zinc with Different Surface Morphology, *Materials*, 2022, **15**, 5360. doi: [10.3390/ma15155360](https://doi.org/10.3390/ma15155360)

5. G.V. Redkina and A.S. Sergienko, Effect of the composition of alkylphosphonic acid solutions and the initial surface morphology on the anticorrosion efficiency of phosphonate–siloxane films formed on zinc, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no 4, 2265–2281. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-24)
6. G.V. Redkina, A.S. Sergienko and Yu.I. Kuznetsov, Hydrophobic and anticorrosion properties of thin phosphonate – siloxane films formed on a laser textured zinc surface, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no 4, 1550–1563. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-23)
7. Y. Ein-Eli, M. Auinat and D. Starosvetsky, Electrochemical and surface studies of zinc in alkaline solutions containing organic corrosion inhibitors, *J. Power Sources*, 2003, **114**, no 2, 330–337. doi: [10.1016/s0378-7753\(02\)00598-0](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00598-0)
8. R.T. Vashi and K. Desai, Aniline as corrosion inhibitor for zinc in hydrochloric acid, *Chem. Sci. Trans.*, 2013, **2**, no 2, 670–676. doi: [10.7598/cst2013.423](https://doi.org/10.7598/cst2013.423)
9. H.G. Chaudhari and M.M. Mahida, Aliphatic amines as corrosion inhibitors for zinc in hydrochloric acid, *Pharm. Chem.*, 2012, **4**, 2305–2312.
10. A.M. Guruprasad, H.P. Sachin, G.A. Swetha and B.M. Prasanna, Adsorption and inhibitive properties of seroquel drug for the corrosion of zinc in 0.1 M hydrochloric acid solution, *Int. J. Ind. Chem.*, 2019, **10**, 17–30. doi: [10.1007/s40090-018-0168-x](https://doi.org/10.1007/s40090-018-0168-x)
11. E. Stupnisek-Lisac, S. Podbrscek and T. Soric, Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, **24**, 779–784. doi: [10.1007/BF00578094](https://doi.org/10.1007/BF00578094)
12. G.V. Redkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, I.A. Arkhipushkin and L.P. Kazansky, Features of zinc passivation by sodium dodecylphosphonate in a neutral aqueous solution, *Corros. Sci.*, 2020, **168**, 108554. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108554](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108554)
13. A.M. Guruprasad, H.P. Sachin, G.A. Swetha and B.M. Prasanna, Corrosion inhibition of Zinc in 0.1 M Hydrochloric acid medium with Clotrimazole: Experimental, Theoretical and Quantum studies, *Surf. Interfaces*, 2020, **19**, 100478. doi: [10.1016/j.surfin.2020.100478](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100478)
14. G.M. Masuku, W. Nxumalo, M.M. Kabanda, L.C. Murulana and I. Bahadur, Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors of zinc in 1.0 M hydrochloric and sulphuric acid solutions: Adsorption, electrochemical, spectroscopic, and computational studies, *J. Mol. Liq.*, 2023, **386**, 122458. doi: [10.1016/j.molliq.2023.122458](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122458)
15. M. Mihit, K. Laarej, H. Abou El Makarim, L. Bazzi, R. Salghi and B. Hammouti, Study of the inhibition of the corrosion of copper and zinc in HNO<sub>3</sub> solution by electrochemical technique and quantum chemical calculations, *Arabian J. Chem.*, 2010, **3**, no 1, 55–60. doi: [10.1016/j.arabjc.2009.12.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2009.12.009)
16. S. El Issami, L. Bazzi, M. Hilal, R. Saloghi and S. Kertit, Inhibition of Copper Corrosion in HCl 0.5 M Medium by some Triazolic Compounds, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2002, **27**, 63–72. doi: [10.1016/S0151-9107\(02\)80019-8](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)80019-8)

17. N.O. Eddy, S.A. Odoemelam, E.C. Ogoko and B.I. Ita, Inhibition of the Corrosion of Zinc in 0.01 – 0.04 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Erythromycin, *Port. Electrochim. Acta*, 2010, **28**, 15–26. doi: [10.4152/pea.201001015](https://doi.org/10.4152/pea.201001015)
18. H. Zhou, Q. Huang, M. Liang, D. Lv, M. Xu, H. Li and W. Li, Investigation on synergism of composite additives for zinc corrosion inhibition in alkaline solution. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **128**, no 1–2, 214–219. doi: [10.1016/j.matchemphys.2011.02.061](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.061)
19. C. Hongyu, G. Yijian, H. Shasha, P. Zhuo, W. Chonggang and Ch. Zhenyu, Synergistic effect of surfactant and 1,10-decanedithiol as corrosion inhibitor for zinc anode in alkaline electrolyte of zinc-air batteries, *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, **659**, 160–177. doi: [10.1016/j.jcis.2023.12.142](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.12.142)
20. T.I. Devyatkina, Y.L. Gun'ko and M.G. Mikhalenko, Development of Ways To Diminish Corrosion of Zinc Electrode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2001, **74**, 1122–1125. doi: [10.1023/A:1013058615990](https://doi.org/10.1023/A:1013058615990)
21. M.A. Deyab, Application of nonionic surfactant as a corrosion inhibitor for zinc in alkaline battery solution, *J. Power Sources*, 2015, **292**, 66–71. doi: [10.1016/j.jpowsour.2015.05.040](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.040)
22. K. Liu, P. He, H. Bai, J. Chen, F. Dong, S. Wang and S. Yuan, Effects of dodecyltrimethylammonium bromide surfactant on both corrosion and passivation behaviors of zinc electrodes in alkaline solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, **199**, 73–78. doi: [10.1016/j.matchemphys.2017.06.050](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.050)
23. J.H. Wang, Y.T. Hong, Y.C. Lin and R.S. Lin, Effects of organic corrosion inhibitors on the electrochemical characteristics of zinc in alkaline media, *Corrosion*, 2008, **64**, 51–59. doi: [10.5006/1.3278462](https://doi.org/10.5006/1.3278462)
24. J. Dobryszycski and S. Biallozor, On some organic inhibitors of zinc corrosion in alkaline media, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, 1309–1319. doi: [10.1016/s0010-938x\(00\)00155-4](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(00)00155-4)
25. Internet resource: ELLIPSHEET: Spreadsheet Ellipsometry (Excel Ellipsometer) EXCEL Worksheets for Basic Ellipsometry Calculation, Ellipsometry calculation spread sheet (E. Kondoh).
26. P. Silva-Bermudez, S.E. Rodil and S. Muhl, Albumin adsorption on oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**, 1711–1718. doi: [10.1016/j.apsusc.2011.10.020](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.020)
27. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. of Phys. Chem A*, 2017, **91**, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
28. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Corrosion inhibition of copper and its alloy MNZn5-1 by salts of succinic and alkenylsuccinic acids in chloride solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1606–1620. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-14)

## Study of protective and adsorption properties of dicarboxylic acid salts on zinc

**Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina**

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, 119071, Moscow, Leninsky Prospekt, 31, bldg. 4*

\*E-mail: [agafonkina@inbox.ru](mailto:agafonkina@inbox.ru)

The adsorption, protective and passivating action of sodium salts of dicarboxylic acids (succinate, itaconate, adipate and azelainate) and their compositions with 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) in neutral chloride solutions was studied. During the adsorption treatment of sodium succinate, itaconate and sodium azelainate on the oxidized zinc surface at the potential  $E=0.2$  V, adsorption isotherms were obtained with the average values of free energy adsorption 59.4, 74.3 and 73.5 kJ/mol, respectively. Polarization studies of zinc in the 0.5 mmol/L sodium succinate technology lead to spontaneous passivation of zinc, but with the development of its content and maintenance of the anodic dissolution current. Sodium itaconate, adipate and azelainate are not able to passivate zinc in the entire concentration range of the study. Corrosion tests of zinc in 0.01 M aqueous NaCl solution for 7 days showed that the best protective function is provided by a mixture of sodium adipate with 2-MBT (9:1): at  $C_{in}=5$  mmol/L, complete protection of zinc is observed for 7 days. The composition of sodium succinate+2-MBT (4:1), sodium itaconate+2-MBT (4:1) and sodium azelainate+2-MBT (9:1) at  $C_{in}=10$  mmol/L completely protects zinc from harmful effects in 0.01 M aqueous chloride solution.

**Keywords:** *zinc, passivity, adsorption, ellipsometry, free energy of adsorption, dicarboxylates, local depassivation potential, degree of protection.*