

**УДК 620.197.3****Влияние имидазолатного каркаса ZIF-8 на ингибирующий эффект аспартатов при атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали**

Хайни Ян<sup>1</sup>, Лян Ма<sup>1</sup>, Дацюань Чжан<sup>1</sup>, Сифэй Ань<sup>1</sup>, Чжэнь Цуй<sup>1</sup>,  
Н.Н. Андреев<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Шанхайский университет электроэнергетики, Шанхай 201306, Китай

<sup>2</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Россия, 19071, Москва, Ленинский  
проспект, д.31, корп. 4

\*E-mail: [n.andreev@mail.ru](mailto:n.andreev@mail.ru)

**Аннотация**

Цель данного исследования – разработка нового нанокompозитного летучего ингибитора коррозии (ZIF-AD) низкоуглеродистой стали за счет реакции между аспарагиновой кислотой и ди-н-бутиламином (AD) на цеолитном имидазолатном каркасе (zeolitic imidazolate framework-8, ZIF-8). Пористая структура ZIF-8 способствует распределению молекул аспарагиновой кислоты, уменьшая их агломерацию и повышая летучесть. Ингибирующее действие ZIF-AD в условиях окружающей среды достигается благодаря летучести этого соединения и его способности к адсорбции. Показано, что при использовании ингибитора на поверхности стали образуется защитная пленка, эффективно подавляющая катодную реакцию. Полученные результаты показывают, что ZIF-AD может потенциально использоваться в качестве высокоэффективного ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали в атмосферных условиях.

**Ключевые слова:** летучий ингибитор коррозии, низкоуглеродистая сталь, атмосферная коррозия, аспарагиновая кислота, ZIF-8.

Поступила в редакцию 17.03.25 г.; После доработки 20.03.2025 г.; Принята к публикации 29.03.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-137-163](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-137-163)

**Введение**

Использование летучих ингибиторов (ЛИК) – перспективный подход к предотвращению атмосферной коррозии металлов [1]. ЛИК ингибируют коррозию, выделяя газообразное или летучее вещество для создания защитных слоев на поверхности металла [2, 3]. В молекулярную структуру ЛИК обычно входят

гетероатомы, такие как кислород (O), сера (S), азот (N), и/или  $\pi$ -связи, которые повышают способность этих соединений к адсорбции на металлических поверхностях [4, 5]. Применение ЛИК обеспечивает предотвращение коррозии без контактного взаимодействия с металлическими поверхностями [6]. ЛИК могут использоваться для упаковки, хранения и транспортировки металлических изделий [7]. Традиционные ЛИК, такие как циклогексиламин и нитрит дициклогексиламмония, представляют собой опасные вещества, не удовлетворяющие современным экологическим нормам [8]. В связи с этим, важными направлениями исследований стали разработка и получение экологически чистых ЛИК [9, 10]. Так, Zhao с сотр. [11] исследовали эффективность ингибирования коррозии углеродистой стали и механизм действия ЛИК на основе солей морфолина. Их исследование показало, что соли морфолина, такие как его карбонат и бензоат, эффективно ингибируют коррозию, образуя защитные пленки на поверхности металла за счет адсорбционных механизмов с участием атомов азота (N) и кислорода (O). Карбонат морфолина продемонстрировал более высокую эффективность ингибирования благодаря высоким энергии адсорбции и способности к образованию поверхностной пленки. Cheng с сотр. [12] изучали диффузионное поведение 1,2,3-бензотриазола (БТА) в матрицах полиэтилена низкой плотности методами молекулярной динамики. Исследование показало, что межмолекулярные взаимодействия между молекулами БТА и полимерными цепями существенно влияют на скорость диффузии и однородность полимерной матрицы. Для улучшения контролируемого высвобождения и эффективности ЛИК требуется провести оптимизацию как ингибитора, так и полимерной матрицы методами молекулярного дизайна.

Аминокислоты – химические соединения, в молекулах которых присутствуют две основные функциональные группы: аминогруппа ( $-\text{NH}_2$ ) и карбоксильная группа ( $-\text{COOH}$ ). Аминокислоты нетоксичны, недороги, широкодоступны и легко подвергаются биоразложению [13–15]. Исходя из этих преимуществ, исследователи начали разрабатывать ингибиторы коррозии на основе аминокислот [16, 17]. Одним из них является аспарагиновая кислота (АС), которая содержит две карбоксильные группы ( $-\text{COOH}$ ) и одну аминогруппу ( $-\text{NH}_2$ ), что дает АС явное преимущество при ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали. Эти группы – эффективные адсорбционные центры, позволяющие формировать защитную пленку на металлических поверхностях, координируясь с атомами железа, что минимизирует проникновение агрессивных сред и повышает коррозионную стойкость металлов. Все это показывает, что аспарагиновая кислота является хорошим кандидатом для создания экологически чистых ингибиторов коррозии [18, 19].

Ранее ряд работ был посвящен аминокислотам. Однако в большинстве случаев исследования ограничивались объемными электролитами [20]. Исследования аминокислот в качестве ЛИК немногочисленны ввиду их низкой летучести [21].

Низкая летучесть аминокислот обуславливается сочетанием высоких температур плавления и кипения, а также наличием межмолекулярных водородных связей. Сейчас учеными анализируется возможность повышения летучести аминокислот. Нами был получен тример аланина (ALA-T) и проверена его эффективность для защиты низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии [22]. Покрытие, формируемое ALA-T, продемонстрировало превосходную коррозионную защиту благодаря значительно большей летучести по сравнению с мономерным аланином. Несмотря на эти достижения, низкая летучесть аминокислот остается серьезной проблемой, ограничивающей их применение в качестве ЛИК в атмосферных условиях. Для решения этой проблемы предложено использование пористых материалов, улучшающих распределение и высвобождение аминокислот [23]. Включение ЛИК в оксид графена может повысить их летучесть и ингибирующее действие в отношении атмосферной коррозии [24].

Металлоорганические каркасы (Metal-organic frameworks, MOF) представляют собой пористые наноматериалы, полученные на основе неорганических ионов металлов, связанных с органическими лигандами. Благодаря хорошей стабильности, высокой удельной поверхности и возможности структурной перестройки, MOF-материалы широко используются в таких областях, как адсорбция газов, биомедицина и катализ [25–27]. Одним из наиболее распространенных методов защиты металлов от коррозии является инкапсуляция ингибиторов коррозии в MOF-материалы [28, 29].

Цеолитные имидазолатные каркасы (Zeolitic imidazolate frameworks, ZIF) – один из типов MOF-материалов, топологически изоморфных цеолитам. ZIF состоят из органических имидазольных мостиков, связывающих тетраэдрически координированные ионы переходных металлов. ZIF – это пористые материалы, обладающие химической и термической стабильностью. Ингибитор коррозии бензимидазол и  $Zn^{2+}$  были использованы в качестве нанонаполнителей ZIF-7, которые могут быстро высвобождать бензимидазол в кислых средах и создавать новый защитный слой для устранения микродефектов покрытия [30]. ZIF-8 использовали в качестве наноконтейнера, содержащего БТА и дубильную кислоту, в покрытиях из эпоксидной смолы. После разрушения покрытия ZIF-8 был способен быстро высвобождать БТА и дубильную кислоту для восстановления поврежденного участка [31]. Несмотря на то, что эти исследования достигли заметного прогресса, они были в основном посвящены системам на основе объемных растворов. При этом защита от атмосферной коррозии осталась менее изученной.

В данной работе мы восполняем этот пробел, используя ZIF-8 – металлоорганический каркас с высокопористой структурой – для повышения летучести и эффективности ингибирования коррозии аспарагиновой кислотой. Сначала синтезируют ЛИК – соль аспарагиновой кислоты (аспартат, AD) путем реакции аспарагиновой кислоты с ди-н-бутиламином. При получении композитных

наноматериалов (ZIF-AD) в качестве дисперсионной основы во время реакции используется ZIF-8. Это не только обеспечивает более эффективную систему доставки аминокислоты, но и значительно повышает эффективность ингибирования в атмосферных условиях. Полученные результаты подчеркивают потенциал этой стратегии для расширения применения экологически чистых ингибиторов коррозии в атмосферных условиях. Для экспериментального сравнения летучести AD и ZIF-AD использован метод весовых потерь. Исследовано ингибирование атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали композитом ZIF-AD. Для оценки ингибирования коррозии проведены тесты на ингибирующую способность паров (vapor-inhibiting ability tests, VIA тесты), испытания ингибированного молекулярного сита (volatile-inhibiting sieve test, VIS тесты) и электрохимические испытания. Для исследования характеристик поверхностной пленки на низкоуглеродистой стали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), атомно-силовую микроскопию (АСМ) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ).

## Экспериментальная часть

### *Материалы*

Образцы из низкоуглеродистой стали (С 0,22; Cr 0,30; Mn 1,40; Ni 0,3; Si 0,35; P 0,045; S 0,05 масс. %, остальное Fe) шлифовали и полировали абразивными бумагами от крупно- до мелкозернистой. Затем образцы очищали этанолом и высушивали горячим воздухом. Аспарагиновая кислота, ди-н-бутиламин, а также NaCl, NaHCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> были приобретены в компании Shanghai Macklin Biochemical Technology Company. При электрохимических измерениях в качестве электролитов использовали растворы, имитирующие поверхностный электролит при атмосферной коррозии (0,1 г/л NaCl, 0,1 г/л NaHCO<sub>3</sub>, 0,1 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### *Синтез наноматериалов ZIF-8*

ZIF-8 синтезировали методом осаждения, как описано в литературе [32]. 0,892 г гексагидрата нитрата цинка и 1,970 г 2-метилимидазола растворяли в 50 мл метанола. После полного растворения жидкость непрерывно перемешивали со скоростью 200 об/мин при комнатной температуре в течение 1 ч и выдерживали в течение 24 ч. Раствор имел молочно-белую окраску. Затем раствор центрифугировали при 5000 об/мин в течение 5 мин, отделяли осадок и 3 раза промывали его метанолом. Продукт высушивали в печи при 60°C в течение суток.

### *Приготовление нанокомпозитов ZIF-AD*

В трехгорлую колбу помещали 20 мл 65%-ного этанола и 1,30 г аспарагиновой кислоты и перемешивали в течение 3 ч. Далее в указанный раствор добавляли синтезированный ZIF-8, и медленно (по каплям) 1,73 мл ди-н-бутиламина. Готовый

продукт высушивали в печи при температуре 60°C в течение 72 ч. Для изучения оптимального соотношения AD и ZIF-8 были получены продукты с содержанием ZIF-8 0,1 г (3,66 масс.%), 0,5 г (15,97 масс.%) и 1 г (27,55 масс.%) [33]. Указанные продукты обозначили как ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3, соответственно. Схема получения солей аминокислот представлена на Рисунке 1.

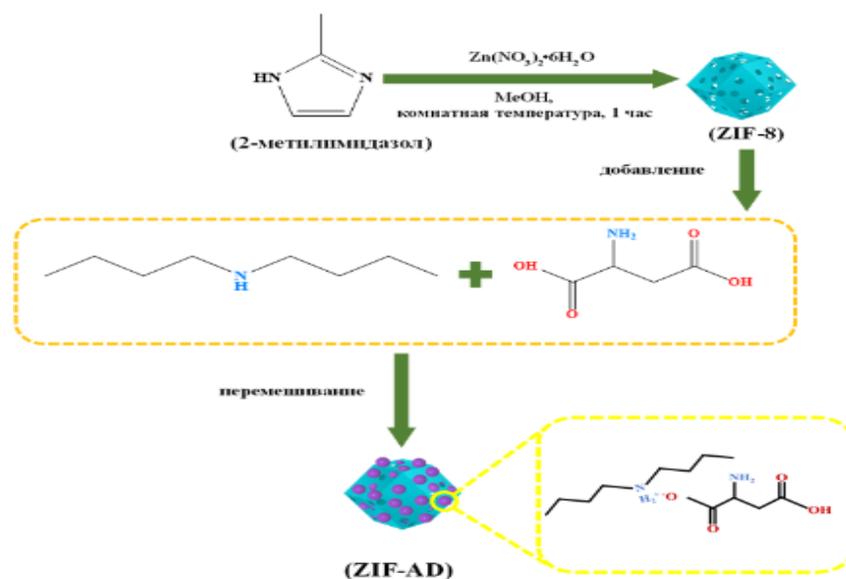


Рисунок 1. Схема получения ZIF-AD.

### Определение характеристик материалов

Для анализа морфологии полученных материалов ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Анализ синтезированных продуктов проводился с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в диапазоне от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>. Оценку термических характеристик продуктов и механизма их разложения проводили термогравиметрическим анализом. Для изучения элементного состава пленки на поверхности стальных образцов использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) на приборе PHI 5000 VersaProbe III. Микроморфология образцов низкоуглеродистой стали после VIA теста была исследована с помощью СЭМ.

### Метод весовых потерь

Косвенным методом сравнения летучести ЛИК является измерение потери веса летучих веществ в закрытом пространстве. Образцы AD, ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 (по 1 г) равномерно распределяли на часовых стеклах диаметром 120 мм. Стекла помещали в электрическую печь при 50°C на 3 дня. Для определения скорости потери массы ЛИК часовые стекла вынимали и взвешивали каждые 24 ч.

Для каждого ЛИК испытывали по три образца. Данные о потере массы ЛИК использовали для изучения влияния добавок различных количеств ZIF-8 на изменение летучести AD.

### *Измерение ингибирования летучими веществами*

Возможность ингибирования коррозии образцами ЛИК оценивались с помощью тестов VIA и VIS тестов. Цель VIS теста заключалась в том, чтобы оценить степень защиты от коррозии при использовании ЛИК в условиях высоких температур и влажности. Для каждого испытания 0,5 г ЛИК в стеклянной посуде помещали на дно конической колбы, а образец из низкоуглеродистой стали (5 см×2,5 см×0,2 см) подвешивали на высоте 3 см от дна. Колбу плотно закрывали и нагревали при 50°C в течение 8 ч ежедневно. Спустя 7 дней образцы из стали извлекали для изучения. Продукты коррозии на поверхности стали удаляли с помощью ластика. Затем прокорродировавший металл промывали деионизованной водой и высушивали в токе газообразного N<sub>2</sub>. Для обеспечения воспроизводимости результатов каждый опыт повторяли трижды, а также использовали контрольную группу образцов. Скорость коррозии и эффективность ингибирования рассчитывали по формулам:

$$CR = \frac{W_0 - W_1}{A \times T} \quad (1)$$

$$IE(\%) = \frac{CR_1 - CR_2}{CR_1} \times 100 \quad (2)$$

где  $CR_1$  и  $CR_2$  (в г·м<sup>-2</sup>·час<sup>-1</sup>) – скорости коррозии в отсутствие и в присутствии ЛИК, соответственно;  $A$  – площадь поверхности образца (м<sup>2</sup>);  $W_0$  – начальная масса образца (г);  $W_1$  – масса образца после VIS теста (г);  $T$  – время коррозионного эксперимента (ч).

VIA тест – это способ оценки ингибирующего действия ЛИК при имитации температуры окружающей среды при конденсации влаги [6]. Перед испытанием образцы из низкоуглеродистой стали последовательно шлифовали и полировали абразивной бумагой различной зернистости (800, 1500 и 2000), промывали безводным этанолом и давали высохнуть на воздухе. Затем их помещали на дно алюминиевой трубки, которую монтировали в резиновую пробку. В широкогорлую колбу помещали 10 мл водного раствора глицерина с концентрацией 35 масс. % и на дно устанавливали бюкс с навеской 0,1 г ЛИК. Колбу закрывали пробкой с образцами металла. Систему выдерживали при постоянной температуре 21±1°C в течение 20 ч. Затем в алюминиевую трубку вводили смесь льда и воды, чтобы стимулировать образование росы на испытываемых поверхностях стали. Через 3 ч удаляли устройство и исследовали поверхность стального образца. В соответствии со стандартом SH/T 0533, площадь прокорродировавшей поверхности определяли с

помощью рамки – палетки. Она представляла собой прозрачную бесцветную пластину размером 10 мм×10 мм. Рамка расчерчена на 400 квадратов размером 0,5 мм×0,5 мм с шириной линий не более 0,1 мм. Эффективность ингибирования определяли по уравнению [24]:

$$IE(\%) = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100 \quad (3)$$

где  $S_1$  – площадь прокорродировавшей поверхности образца ( $\text{мм}^2$ ), а  $S_0$  – исходная площадь поверхности образца ( $\text{мм}^2$ ).  $S_0$  в условиях опытов составляла 78,5  $\text{мм}^2$ .

### *Электрохимические измерения*

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке. Образец из низкоуглеродистой стали использовался в качестве рабочего электрода (РЭ), платиновая пластина – в качестве вспомогательного электрода (ВЭ), а насыщенный каломельный электрод (НКЭ, 0,357 г/мл  $\text{Cl}^-$ ) – в качестве электрода сравнения (СЭ). Измерения проводили в растворах, имитирующих поверхностный электролит при атмосферной коррозии [34]. Перед началом испытаний 1,0 г ЛИК равномерно распределяли по дну стакана объемом 100 мл, в котором был подвешен рабочий электрод. Электрод располагали примерно на 2 см выше ЛИК, полированной поверхностью вниз. Стакан помещали в печь при 50°C на 1 день, чтобы стимулировать образование пленки ЛИК на поверхности электрода. Потенциал разомкнутой цепи ( $E_{\text{кор}}$ ) оставался неизменным после погружения подготовленного электрода в тестовый раствор на 30 мин.

Измерения электрохимического импеданса проводили при  $E_{\text{кор}}$  и диапазоне частот от 0,01 Гц до 100 кГц по 10 точек на декаду с модуляцией потенциала синусоидальным сигналом с амплитудой 5 мВ. Поляризационные кривые измеряли от –0,3 В до 0,3 В (относительно  $E_{\text{кор}}$ ) со скоростью сканирования 1 мВ/с. Для описания экспериментальных данных использовали программу ZsimpWin [35]. Каждое электрохимическое измерение проводили трижды.

## **Результаты и обсуждение**

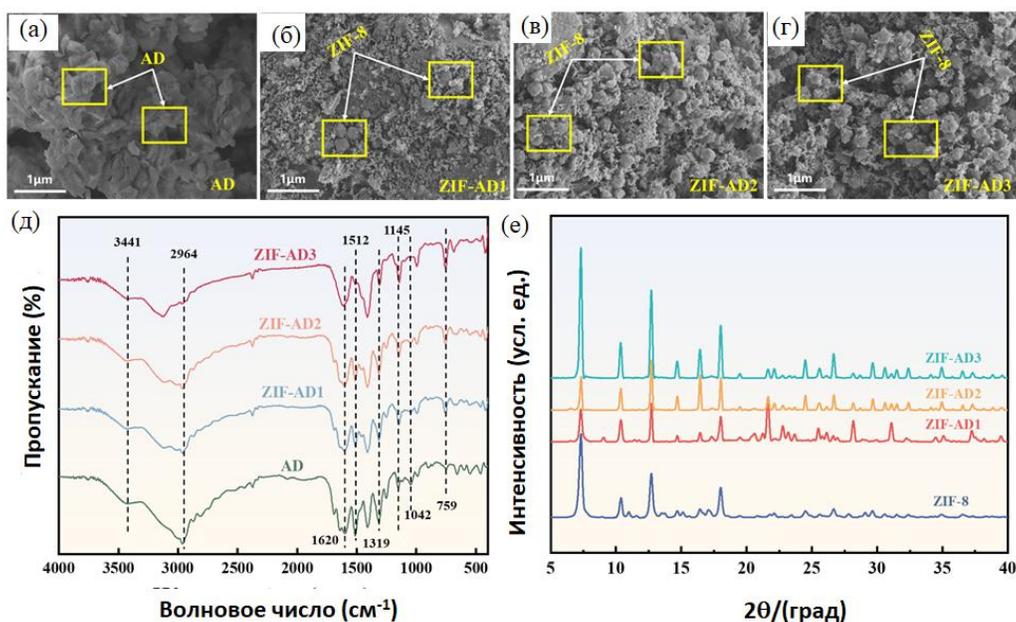
### *Характеристики материалов*

Изображения, полученные методом СЭМ для AD, ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3, представлены на Рисунке 2 (а–г). Как видно из Рисунка 2(а), AD имеет тенденцию к агрегации. ZIF-8 в ZIF-AD1 инкапсулирован ингибитором коррозии и практически невидим на Рисунке 2(б). Видно, что небольшое количество ZIF-8 не способствует диспергированию AD. На Рисунке 2(в) AD все еще немного агрегирован. На Рисунке 2(г) видно большое количество частиц ZIF-8, а частицы ЛИК имеют

примерно одинаковые размеры. Результаты показывают, что ZIF-8 предоставляет больше активных центров для АД при синтезе, тем самым улучшая распределение АД. Благодаря большому количеству пор и высокой удельной поверхности, наноматериалы способны изменять летучесть и распределение ЛИК [23]. Результаты СЭМ показывают, что ZIF-AD3 имеет лучшие наноразмеры и лучшее распределение АД по сравнению с другими образцами ЛИК.

Как видно из Рисунка 2(д), ИК-Фурье спектры полученных образцов ЛИК обладают характерными общими чертами. Пик поглощения при  $3441\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям О-Н. Широкие пики в областях  $3441\text{ см}^{-1}$  и  $2964\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\text{NH}_3^+$ , причем в синтезированном продукте наблюдается снижение их интенсивности. Пик при  $1573\text{ см}^{-1}$  в целом соответствует асимметричным валентным колебаниям  $\text{COO}^-$ , а пик при  $1404\text{ см}^{-1}$  – симметричным валентным колебаниям. Для всех четырех ЛИК наблюдается повышенная интенсивность пиков.

Валентные колебания карбонильной группы ( $\text{C}=\text{O}$ ) дают в основном пик при  $1700\text{ см}^{-1}$ , в то время как деформационные колебания N-H аминогруппы, скорее всего, ответственны за пик при  $1500\text{ см}^{-1}$ . Более того, в эту спектральную область могут быть включены колебания соседних функциональных групп или двойных связей ( $\text{C}=\text{C}$ ). Пик при  $1319\text{ см}^{-1}$  отражает деформационные колебаниям связи C-N [36]. Пик при  $1042\text{ см}^{-1}$ , с другой стороны, указывает на колебания кислородсодержащих функциональных групп (C-O) [37].



**Рисунок 2.** Изображения, полученные методом СЭМ (а-г), ИК-Фурье (д) и рентгенодифракционные (РДА) спектры (е) для различных синтезированных материалов.

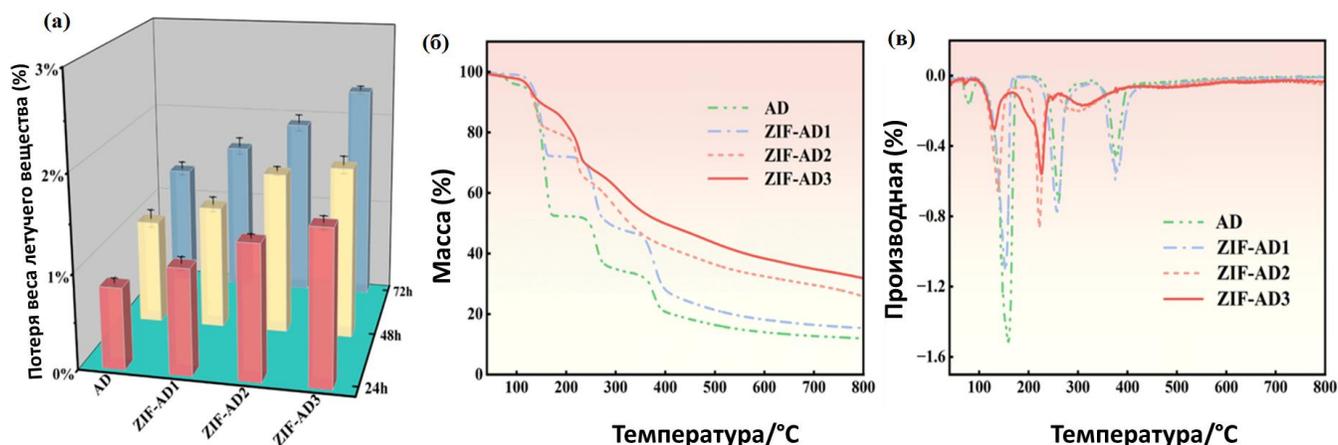
На Рисунке 2(е) представлены РДА – спектры ЛИК различных составов (ZIF-AD1, ZIF-AD2, ZIF-AD3) и чистого ZIF-8. Спектр ZIF-8 представляет собой характерную картину с резкими и четко выраженными пиками, что свидетельствует о хорошо упорядоченной кристаллической структуре. Рентгенограммы ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 сходны с базовым спектром ZIF-8, что указывает на сохранение первичной кристаллической структуры.

Спектры ZIF-AD1 и ZIF-8 хорошо совпадают по форме, но имеют небольшие различия в интенсивности, что указывает на тонкие изменения в кристаллической фазе. Спектры ZIF-AD2 похожи на ZIF-8, но с более значительным различием в интенсивностях, что указывает на дальнейшие структурные или композиционные изменения. Спектр ZIF-AD3 демонстрирует наиболее заметные изменения среди серии спектров AD. Изменения и сдвиги интенсивности пиков могут свидетельствовать о более значительных изменениях в каркасе, таких как допирование и функционализация. Постоянство положения пиков во всех образцах говорит о том, что, несмотря на модификации, топология ZIF-8 в значительной степени сохраняется. Данные дифракционного рентгеновского анализа подтверждают успешное получение нанокompозитных материалов.

### **Метод весовых потерь и термогравиметрический анализ**

Для сравнения летучести ЛИК использовали метод весовых потерь. Как показано на Рисунке 3(а), скорость потери веса всех образцов ЛИК в начале эксперимента относительно велика, а затем начинает медленно снижаться. Это объясняется тем, что при улетучивании образцов замкнутое пространство постепенно насыщается, что снижает скорость потери веса. Потеря веса образца AD достигает 0,8% через 24 ч и возрастает до 1,3% через 72 ч. При этом скорость потери веса образца ZIF-AD1 существенно выше и составляет 1,1% за 24 ч. Скорость потери веса ZIF-AD3 возрастает еще сильнее, до 2,3% за 72 ч. Следует отметить, что потеря веса ZIF-AD3 значительно превышает потери веса других образцов ЛИК за 24 ч. Это указывает на то, что ZIF-AD3 обладает большей летучестью по сравнению с другими ЛИК. Вероятно, это объясняется более сильным распределением AD в ZIF-AD3. Кроме того, повышенная летучесть AD в присутствии ZIF-8 может быть результатом теплового расширения воздуха, захваченного порами ZIF-8.

TG и DTG для всех четырех ЛИК представлены на Рисунке 3(б, в). На Рисунке 3(б) видно, что значительная потеря веса наблюдается для всех образцов в интервале от 100°C до 400°C. После 400°C тенденция к уменьшению веса замедляется, что может быть связано с разложением AD. Потери веса у ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 незначительны по сравнению с потерей веса AD. Это говорит о том, что присутствие ZIF улучшает термическую стабильность AD [38].



**Рисунок 3.** Результаты испытаний весовых потерь (а); термогравиметрические кривые (TG) (б) и кривые дифференциальной термогравиметрии (DTG) (в) для AD, ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3.

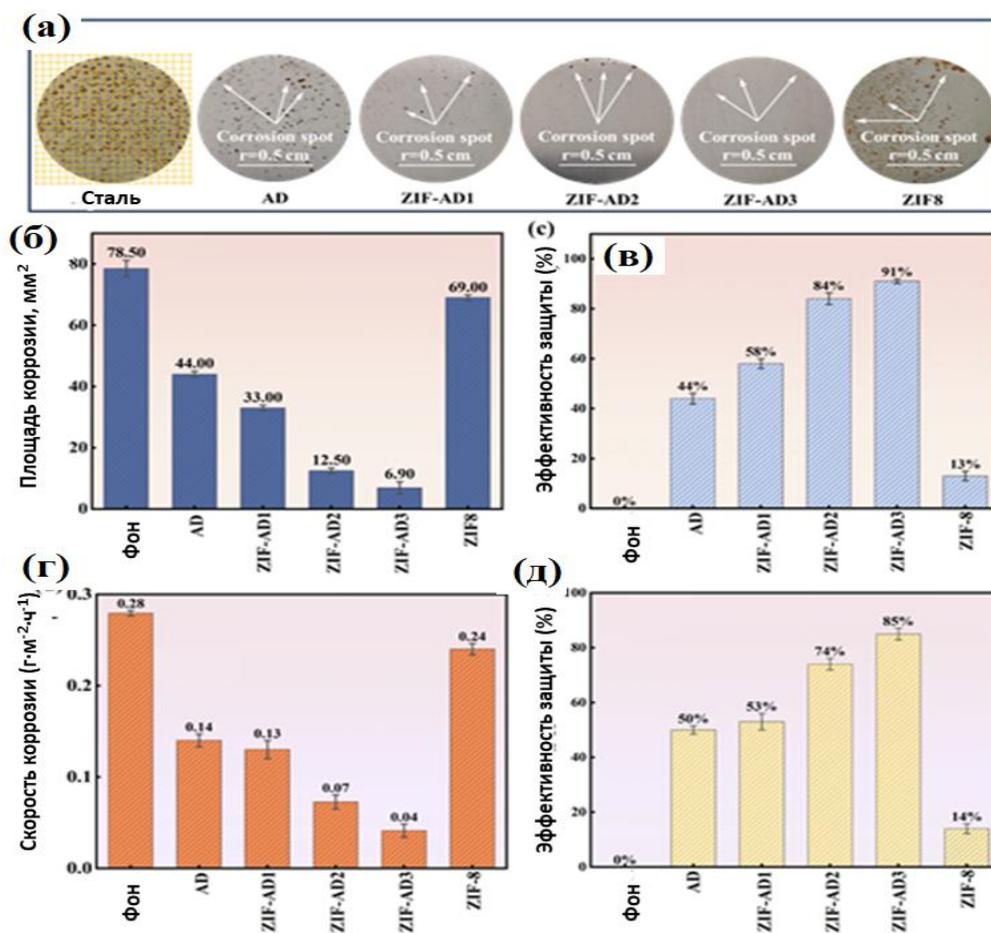
Как показано на Рисунке 3(в), для AD наблюдается пик ниже  $100^{\circ}\text{C}$ , который объясняется десорбцией воды. Присутствие ZIF приводит к значительному уменьшению этого пика. Пик, наблюдаемый вблизи  $150^{\circ}\text{C}$ , связан с разложением AD. ZIF-AD3 демонстрирует самые низкие температуру и теплоту разложения, Пики вблизи  $250^{\circ}\text{C}$  и  $380^{\circ}\text{C}$  в основном связаны с дальнейшим разложением AD, приводящим к образованию более низкомолекулярных углеводов. ZIF уменьшает адсорбцию воды в AD и повышает его термическую стабильность.

### Результаты VIS and VIA тестов

Анализ ингибирования коррозии ЛИК проводился с использованием VIS and VIA тестов. Рисунок 4 иллюстрирует коррозионное поведение и эффективность ЛИК при защите низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии. Анализируются морфологические характеристики коррозии, площадь коррозии, скорость коррозии и эффективность ингибирования каждого образца, обработанного ЛИК.

Как видно из Рисунка 4(а), площадь коррозии на образцах, обработанных ЛИК, значительно уменьшается по сравнению с необработанным контрольным образцом. На нем наблюдается очаг коррозии большой площади, что свидетельствует о сильной коррозии в атмосферных условиях. На образце, обработанном ZIF-AD1, видно заметное уменьшение пятен продуктов коррозии по сравнению с образцами из необработанного материала (фон) и AD. Тем не менее, на поверхности все еще наблюдается интенсивная коррозия, что указывает на ограниченную эффективность ингибитора. Предположительно, ZIF-AD1 не может эффективно подавлять атмосферную коррозию из-за недостаточного образования активных участков или плохого распределения летучих фаз. Для образца, обработанного ZIF-AD2, наблюдается значительное улучшение защиты: уменьшается количество пятен

ржавчины, сосредоточенных в центральной части и по краям. Морфологические признаки коррелируют с умеренным подавлением коррозии в локализованных областях, что свидетельствует об улучшении ингибирующих свойств материала по сравнению с ZIF-AD1. Образец, обработанный ZIF-AD3, демонстрирует наилучшее ингибирование коррозии: по всей поверхности имеется всего 5–6 точек ржавчины. Это указывает на повышенную способность ZIF-AD3 образовывать защитный барьер, эффективно препятствующий диффузии коррозионных агентов, таких как кислород и влага, на поверхность стали. Напротив, на образце, обработанном ZIF-8, видны многочисленные пятна ржавчины, распределенные по всей поверхности, сравнимые с необработанным образцом, что свидетельствует о слабой ингибирующей способности ZIF-8 в паровой фазе. Пятна ржавчины показывают, что ZIF-8 не улетучивается в достаточной степени, чтобы обеспечить защиту от коррозии.



**Рисунок 4.** Морфологические характеристики коррозии (а), площадь коррозии (б) и эффективность ингибирования (в) ЛИК, полученные после VIA теста; скорость коррозии (г) и эффективность ингибирования (д) ЛИК, измеренные после VIS теста.

Результаты измерения площади коррозии, показанные на Рисунке 4(б), дополнительно подтверждают эти наблюдения. Необработанный образец имеет большую площадь коррозии ( $78,5 \text{ мм}^2$ ); которая значительно уменьшается для образцов, обработанных ЛИК на основе ZIF. ZIF-AD3 имеет наименьшую площадь коррозии ( $6,9 \text{ мм}^2$ ), что подтверждает его наилучшие ингибирующие свойства. Для сравнения, ZIF-AD2 уменьшает площадь покрытую ржавчиной до  $12,5 \text{ мм}^2$ , а ZIF-AD1 и AD демонстрируют более высокие площади коррозии:  $33 \text{ мм}^2$  и  $44 \text{ мм}^2$ , соответственно. Площадь коррозии при обработке ZIF-8 составляет  $69 \text{ мм}^2$ , что свидетельствует о низкой эффективности этого ЛИК для защиты от коррозии.

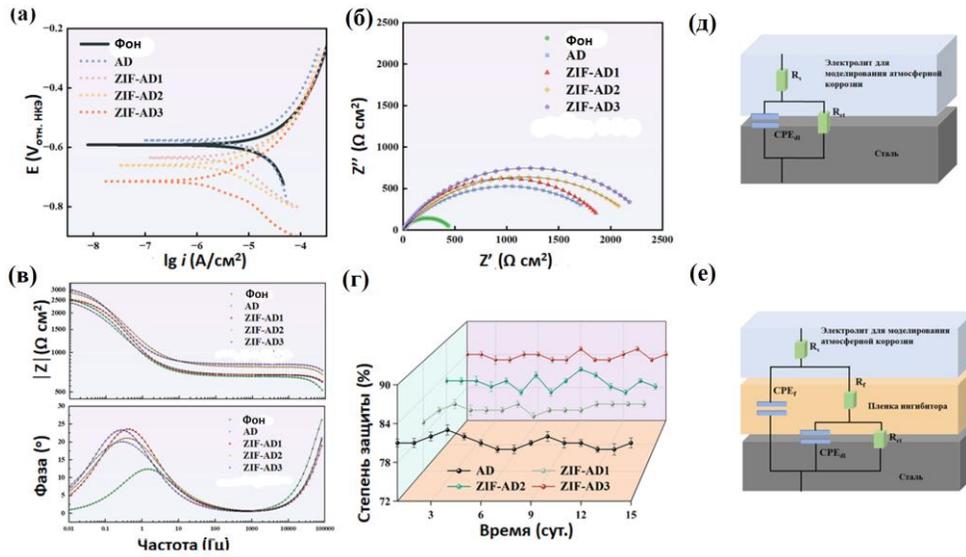
Динамика эффективности ингибирования, показанная на Рисунке 4(в), подтверждает морфологические наблюдения. Наибольшей эффективности ингибирования достигает ZIF-AD3 (91 %), за ним следует ZIF-AD2 (84 %). Оба материала демонстрируют весьма высокую защиту в атмосферных условиях. В отличие от них, ZIF-AD1 (58 %) и AD (44 %) показывают умеренную защиту из-за меньшей доступности активных участков или недостаточного взаимодействия с паровой фазой. Эффективность ингибирования ZIF-8 особенно низка (13 %) и сравнима с эффективностью необработанного образца. Это наблюдение согласуется с неэффективным ингибированием ZIF-8 коррозии в атмосферных условиях.

На Рисунке 4(г) приведены скорости коррозии образцов, а на Рисунке 4(д) – соответствующие им коэффициенты ингибирования. Необработанный контрольный образец демонстрирует самую высокую скорость коррозии –  $0,279 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Скорости коррозии для ZIF-AD2 и ZIF-AD3 снижаются до 0,07 и 0,04  $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , соответственно. Это соответствует эффективности ингибирования от 74% до 85% и свидетельствует о высокой защитной способности ZIF-AD2 и ZIF-AD3. Образцы ZIF-AD1 ( $0,13 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , 53%) и AD ( $0,14 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , 50%) имеют умеренную эффективность, а ZIF-8 демонстрирует незначительное снижение скорости коррозии ( $0,24 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , 14%), что еще раз подтверждает его слабую способность ингибировать коррозию.

Согласно результатам VIA и VIS тестов, ZIF-AD3 демонстрирует самую высокую защитную способность, что делает его наиболее перспективным среди изученных летучим ингибитором коррозии низкоуглеродистой стали в атмосферных условиях.

### **Электрохимические измерения**

На Рисунке 5 представлены результаты электрохимических испытаний электродов из низкоуглеродистой стали, обработанных различными ЛИК в растворах, моделирующих атмосферную коррозию.



**Рисунок 5.** Поляризационные кривые (а), диаграммы Найквиста, (б) диаграммы Бode (в) электродов из низкоуглеродистой стали, предварительно покрытых пленками ЛИК после 1 дня погружения в растворы, моделирующие атмосферную коррозию. Эффективность ингибирования коррозии электродов, предварительно покрытых пленками различными пленками ЛИК после 15 дней погружения в модельный электролит (г); эквивалентная электрохимическая схема (д: контрольный электрод; е: электроды, обработанные ингибиторами).

На Рисунке 5(а) приведены кривые потенциодинамической поляризации электродов из низкоуглеродистой стали, обработанных и не обработанных ЛИК. Электрохимический механизм коррозии низкоуглеродистой стали не изменяется в результате предварительной обработки ЛИК. Анодный процесс отражает активное растворение низкоуглеродистой стали, в то время как катодный процесс представляет собой реакцию восстановления кислорода. Известно, что катодный процесс является скоростью-определяющей стадией атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали [39].  $E_{кор}$  электрода, предварительно покрытого пленкой ZIF-AD, смещается в катодную сторону. Катодная реакция на низкоуглеродистой стали, предварительно покрытой пленкой ZIF-AD, значительно замедляется. В Таблице 1 приведены поляризационные параметры, полученные методом тафельской экстраполяции, включающие потенциал коррозии ( $E_{кор}$ ), плотность тока коррозии ( $i_{кор}$ ), а также анодный и катодный тафельские наклоны ( $b_a$ ,  $b_c$ ). Эффективность ингибирования ( $\eta_{инг}$ ) определяли по следующему уравнению:

$$\eta_{инг} (\%) = \frac{i_{кор}^0 - i_{кор}}{i_{кор}^0} \times 100 \quad (4)$$

где  $i_{\text{кор}}$  и  $i_{\text{кор}}^0$  – плотности тока коррозии электрода, предварительно обработанного ЛИК, и без обработки, соответственно.

Как видно из Таблицы 1, кривая контрольного образца без предварительной обработки имеет высокую плотность тока коррозии ( $i_{\text{кор}} = 26,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и потенциал коррозии ( $E_{\text{кор}} = -0,590 \text{ В}$ ). Тафелевские наклоны для анодного ( $b_a = 171,85 \text{ мВ/дек}$ ) и катодного ( $-b_c = 297,44 \text{ мВ/дек}$ ) процессов указывают на высокую скорость коррозии и отсутствие ингибирования. Большое значение тафелевского наклона отражает быстрое анодное растворение железа и катодное восстановление кислорода. Обработка АД приводит к небольшому снижению  $i_{\text{кор}}$  до  $10,5 \text{ мкА/см}^2$  и небольшому сдвигу  $E_{\text{кор}}$  до  $-0,577 \text{ В}$  относительно НКЭ. Это свидетельствует об умеренном улучшении ингибирования коррозии.

**Таблица 1.** Характеристики поляризационных кривых электродов из стали, предварительно обработанных ЛИК, в модельных растворах.

	$E_{\text{кор}}$ (В, НКЭ)	$b_a$ (мВ/дек)	$-b_c$ (мВ/дек)	$i_{\text{кор}}$ (мкА/см <sup>2</sup> )	$\eta_{\text{инг}}$ (%)
Фон	-0,590	171,85	297,44	26,5	–
АД	-0,577	173,46	268,16	10,5	60,3
ZIF-AD1	-0,635	148,61	149,16	8,5	67,7
ZIF-AD2	-0,661	141,04	104,27	4,6	82,4
ZIF-AD3	-0,715	114,99	142,85	2,9	88,6

Тафелевские наклоны ( $b_a = 173,46 \text{ мВ/дек}$ ,  $b_c = 268,16 \text{ мВ/дек}$ ) аналогичны таковым для контрольного опыта, что говорит о том, что АД может частично снижать скорость коррозии, но не оказывает существенного влияния на общее электрохимическое поведение. Кривые для ZIF-AD1, ZIF-AD2 и ZIF-AD3 показывают значительное ингибирование коррозии, при этом  $i_{\text{кор}}$  уменьшается с увеличением концентрации ZIF-8. Значение  $i_{\text{кор}}$  стали, обработанной ZIF-AD1, снижается до  $8,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ , что соответствует эффективности ингибирования коррозии 67,7%; потенциал коррозии смещается до  $-0,635 \text{ В}$  относительно НКЭ. Для ZIF-AD2  $i_{\text{кор}}$  снижается до  $4,6 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$  с еще большим сдвигом  $E_{\text{кор}}$  ( $-0,661 \text{ В}$  относительно НКЭ). Эффективность ингибирования в этом эксперименте составляет 82,4%. Тафелевские наклоны увеличиваются, что говорит о более сильном ингибировании анодного и катодного процессов. ZIF-AD3 достигает наибольшей эффективности ингибирования коррозии – 88,6%, при этом наблюдается наиболее значительное снижение  $i_{\text{кор}}$  до  $2,9 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ . Тафелевские наклоны ( $b_a = 14,99 \text{ мВ/дек}$ ,  $b_c = 142,85 \text{ мВ/дек}$ ) свидетельствуют о том, что ZIF-AD3 ингибирует анодную и катодную реакции более эффективно, чем АД или ZIF-AD1 и ZIF-AD2.  $E_{\text{кор}}$

смещается в сторону более отрицательных значений, а  $i_{\text{кор}}$  заметно уменьшается. Это говорит о том, что ингибиторы в основном влияют на катодную реакцию (восстановление кислорода), что подтверждается величинами тафелевских наклонов. Сделан вывод, что ZIF-AD3 – наиболее эффективный ингибитор коррозии среди исследуемых композиций, что хорошо согласуется с результатами VIA и VIS тестов.

На Рисунке 5 приведены диаграммы Найквиста (б) и диаграммы Боде (в) для низкоуглеродистой стали с предварительной обработкой ЛИК и без обработки после выдержки в модельном растворе в течение 1 дня. Коррозионная стойкость низкоуглеродистой стали повышается при предварительной обработке ЛИК, о чем говорит значительное увеличение радиусов емкостной петли. Образец, обработанный ZIF-AD, имеет бóльшую емкостную петлю, чем образец, обработанный AD. Это означает, что присутствие ZIF-8 усиливает способность AD ингибировать коррозию. Диаграммы Боде для ZIF-AD3 показывают увеличение фазового угла, что говорит о том, что пленка ингибитора более стабильна и обеспечивает лучшую защиту от коррозии с течением времени. Большой модуль импеданса ( $|Z|$ ) на более высоких частотах указывает на формирование более стабильного слоя с высокой защитой. Среди четырех образцов ZIF-AD3 обладает наилучшими показателями ингибирования коррозии низкоуглеродистой стали.

Для выяснения долговечности ингибирования коррозии сформированными пленками ЛИК были проведены длительные электрохимические испытания. Рисунок 5(г) показывает эффективность ингибирования коррозии электродов, предварительно покрытых пленкой ЛИК, погруженных в модельный электролит на 15 дней. ZIF-AD3 демонстрирует эффективность ингибирования выше 84% после 15 дней погружения, что свидетельствует о его хорошей стабильности при ингибировании коррозии.

Механизм ингибирования коррозии, оцениваемый по спектрам электрохимического импеданса, основан прежде всего на влиянии пористой структуры нанокompозита ZIF-8, способствующей равномерному распределению AD. Такая структура обеспечивает более стабильное улетучивание ингибитора коррозии и повышает его способность образовывать защитный слой на поверхности стали. Композит ZIF-AD3 с более высокой концентрацией ZIF-8 обеспечивает наиболее надежную защиту от коррозии, что отражается в эффективном ингибировании длительный период.

Для описания импедансных спектров используются эквивалентные электрохимические схемы, показанные на Рисунке 5(д, е). Для необработанной низкоуглеродистой стали электрохимическое поведение лучше всего описывается простой моделью с одной константой времени (Рисунок 5(д)). Эта модель подходит для контрольного электрода, так как процесс коррозии в этой системе происходит в основном без образования какой-либо значительной защитной пленки. Сопротивление переносу заряда ( $R_{ct}$ ) является здесь ключевым элементом, поскольку

оно напрямую коррелирует со скоростью коррозии, причем более низкие значения  $R_{ct}$  указывают на более высокую скорость коррозии. Для электродов, обработанных композитами ZIF-AD, используется более сложная модель с двумя константами времени (Рисунок 5(е)). Эта модель учитывает образование защитной пленки ингибитора коррозии на поверхности электрода. Образование пленки ЛИК (моделируется  $R_f$  и  $CPE_f$ ) значительно изменяет электрохимическое поведение, поскольку она действует как барьер, препятствующий протеканию электрохимических реакций, в первую очередь реакции восстановления кислорода на катоде и анодному растворению железа. Большой размер полуокружности на диаграммах Найквиста для электродов, обработанных ZIF-AD, по сравнению с контрольным образцом подтверждает, что пленка ингибитора увеличивает импеданс, что соответствует повышению коррозионной стойкости.

Все значения параметров, описывающих кривые импеданса, подобраны с помощью программы ZsimpWin (приведены в Таблице 2). Ввиду влияния неоднородности поверхности образца, вместо всех конденсаторов в схемах используются элементы с постоянным фазовым углом (CPE) [40].  $R_s$  обозначает сопротивление раствора,  $R_{ct}$  – сопротивление переноса заряда, а  $CPE_{dl}$  – постоянный фазовый компонент, представляющий емкость двойного слоя [41]. Емкость и сопротивление пленки ЛИК, адсорбированной на поверхности низкоуглеродистой стали, обозначены как  $CPE_f$  и  $R_f$ , соответственно. Импеданс определяется формулой [42–44]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} \quad (5)$$

где  $Y_0$  – модуль,  $\omega$  – угловая частота,  $n$  – фаза CPE,  $Z_{CPE}$  – импеданс элемента постоянной фазы CPE. Если  $n = 1$ , конденсатор считается идеальным; при  $0,5 < n < 1$  – неидеальным. Символ  $Q$  используется для обозначения возможности неидеальной емкости, способствующей распределению длительностей релаксации, связанных с неоднородностями на поверхности электрода. Его эффективная емкость ( $C_{eff}$ ) может быть рассчитана по следующему методу [45]:

$$C_{eff} = Q^{1/n} \times R_f^{(1-n)/n} \quad (6)$$

Поляризационное сопротивление контрольного ( $R_p^0 = R_{ct}$ ) и предварительно обработанного электрода ( $R_p = R_f + R_{ct}$ ) используется для расчета эффективности ингибирования ЛИК ( $\eta_E$ ) [46]:

$$\eta_E(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (7)$$

где  $R_p$  и  $R_p^0$  обозначают сопротивление переноса заряда с ингибитором и без него, соответственно.

В Таблице 2 показано, что  $R_p$  контрольного электрода составляет 471,7 Ом·см<sup>2</sup>, в то время как электроды, предварительно покрытые пленкой ЛИК, демонстрируют значительное увеличение значения  $R_p$ . Это указывает на то, что пленка ЛИК может препятствовать переносу зарядов на границе раздела металл/раствор и ингибировать электрохимический процесс коррозии [47]. Электрод, обработанный ZIF-AD3, имеет наибольшее значение  $R_p$ , равное 3081 Ом·см<sup>2</sup>, что соответствует 84,7% эффективности ингибирования.

Результаты анализа импеданса хорошо согласуются с поляризационными кривыми. Для сравнения использовали спектр электрохимического импеданса для электрода, обработанного коммерческим ЛИК – DICHAH. Электрод, обработанный продуктом DICHAH, имеет значение  $R_p$  3645 Ом·см<sup>2</sup>, эффективность ингибирования составляет 87,0%. Это указывает на то, что ингибирующая способность ZIF-AD3 в летучей фазе близка к таковой продукта DICHAH.

**Таблица 2.** Данные аппроксимации импеданса для электродов из низкоуглеродистой стали без и при наличии предварительно сформированных пленок ЛИК в модельных растворах

	$CPE_f$ мкОм <sup>-1</sup> ·с <sup>n</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n$	$R_f$ Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_{dl}$ мкОм <sup>-1</sup> ·с <sup>n</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n$	$R_{ct}$ Ом·см <sup>2</sup>	$R_p$ Ом·см <sup>2</sup>	$\eta_E$ (%)
Фон	–	–	–	632	0,697	471,7	471,7	–
AD	2,28	0,971	469,5	495	0,717	1993	2488	81,0
ZIF-AD1	2,22	0,971	490,4	688	0,620	2024	2514	81,2
ZIF-AD2	1,99	0,941	540,0	479	0,657	2335	2895	83,7
ZIF-AD3	1,49	0,991	651,0	560	0,707	2430	3081	84,7

## Анализ поверхности

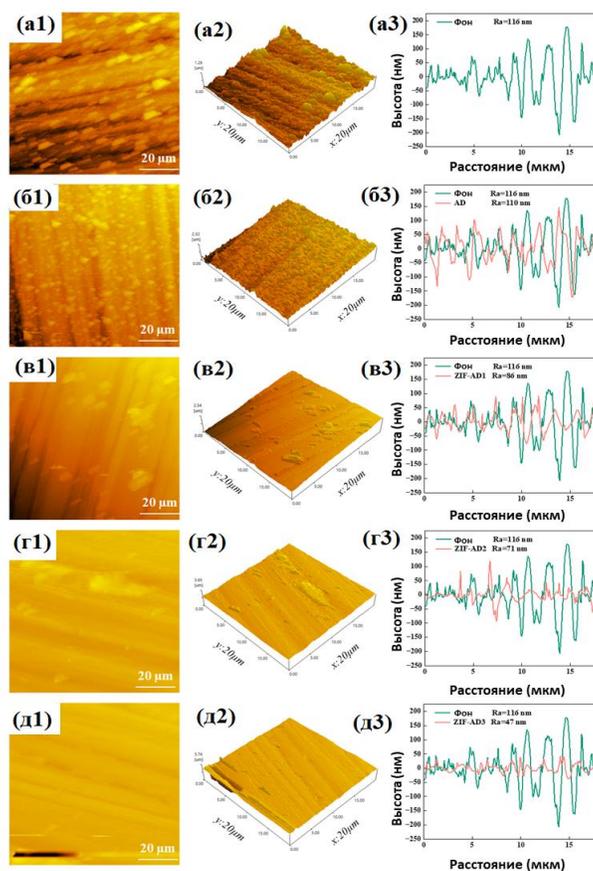
### АСМ изображения

2D-изображения и соответствующие им 3D-изображения, полученные с помощью АСМ после VIA-теста, представлены на Рисунке 6.

Глубокие канавки на поверхности образцов – это царапины, оставшиеся после шлифовки. Из-за атмосферной коррозии поверхность низкоуглеродистой стали имеет неровную структуру. Поверхность образцов, предварительно обработанных ЛИК, довольно гладкая. Образцы, обработанные ZIF-AD3, имеют более ровную и плоскую поверхность, минимальная шероховатость которой составляет 47 нм. Это говорит о том, что ZIF-AD3 обеспечивает наилучший уровень защиты низкоуглеродистой стали.

### СЭМ изображения и анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS-анализ)

Типичная картина коррозии поверхности образцов после VIA теста показана на Рисунке 7. На образцах необработанной низкоуглеродистой стали наблюдается значительно бóльшая площадь коррозии, чем на обработанных пластинах.



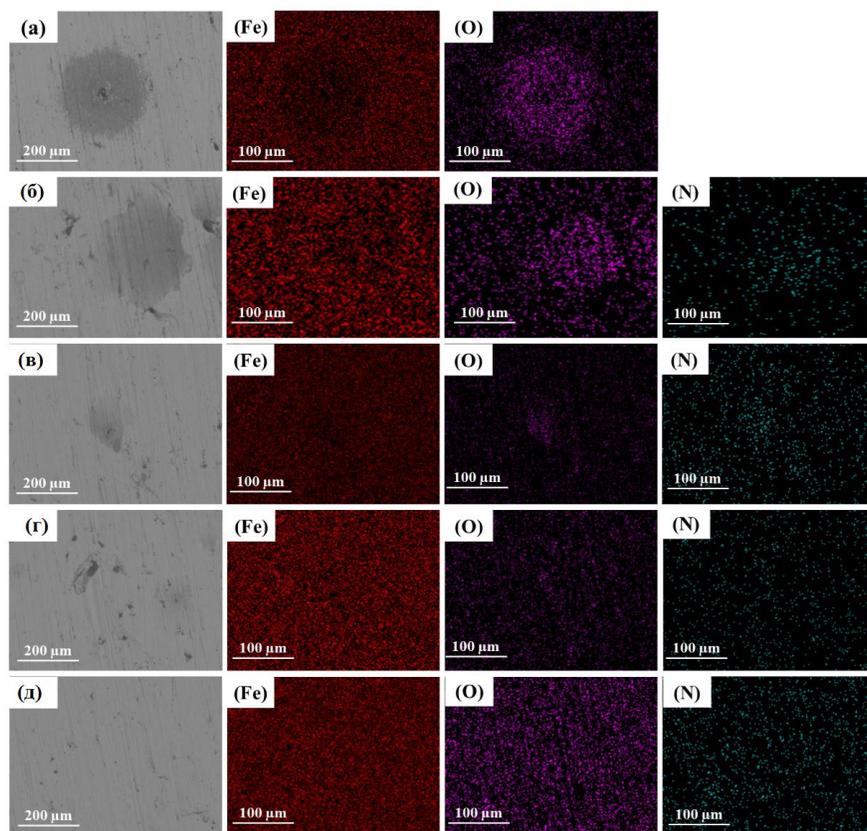
**Рисунок 6.** АСМ-изображения и трехмерные профили по высоте образцов, содержащих предварительно сформированные пленки ЛИК, после VIA теста (а: контроль, б: AD, в: ZIF-AD1, г: ZIF-AD2, д: ZIF-AD3).

Образец с предварительной сформированной пленкой AD (Рисунок 7б) демонстрирует незначительное уменьшение коррозии. Площадь коррозии значительно уменьшается на поверхности образцов из низкоуглеродистой стали с предварительной сформированной пленкой ZIF-AD (Рисунок 7 (в-д)). На поверхности образцов, предварительно обработанных ZIF-AD3, имеется лишь небольшое количество пятен ржавчины. Примечательно, что на поверхности образца, обработанного ZIF-AD3, обнаруживается наиболее высокое содержание азота (N),

что свидетельствует о формировании на стали наилучшей пленки. Это говорит о том, что ZIF-AD3 обеспечивает наиболее эффективную защиту низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии.

**Таблица 3.** Спектральный элементный состав (EDS-анализ) образцов с предварительно сформированными пленками ЛИК после VIA теста (ат. %)

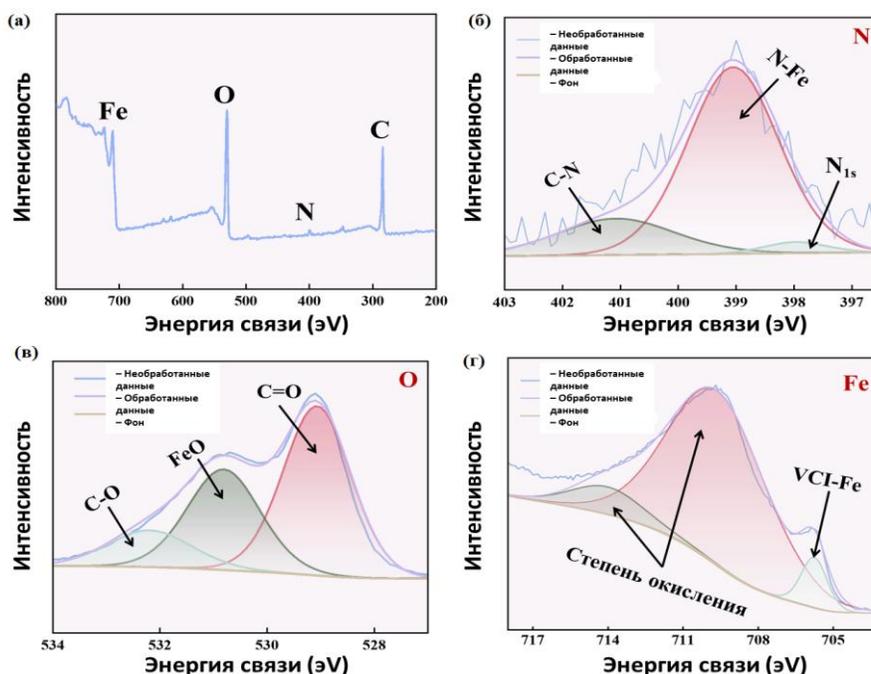
Состав (ат. %)	Образцы				
	Без обработки	AD	ZIF-AD1	ZIF-AD2	ZIF-AD3
Fe	45,97	61,05	69,25	76,62	81,25
N	–	0,41	0,64	0,92	1,45
O	31,89	8,01	10,03	8,00	6,78
C	22,14	30,46	20,18	14,46	10,52



**Рисунок 7.** СЭМ-изображения образцов, содержащих предварительно сформированные пленки ЛИК, после VIA теста. а: образец без обработки, б: образец, обработанный AD, в: образец, обработанный ZIF-AD1, г: образец, обработанный ZIF-AD2, д: образец, обработанный ZIF-AD3.

## РФЭС анализ

Перед проведением коррозионных экспериментов мы исследовали поверхности образцов, предварительно покрытых пленкой ЛИК, методом РФЭС. РФЭС-спектры поверхности низкоуглеродистой стали после обработки ZIF-AD3 в течение 48 ч для формирования пленки приведены на Рисунке 8.

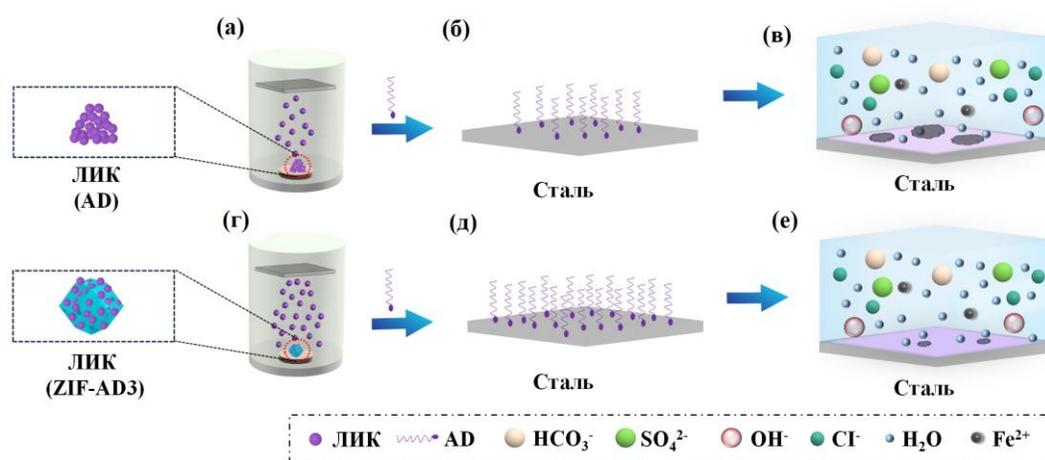


**Рисунок 8.** РФЭС-спектры высокого разрешения элементов в составе пленки на поверхности низкоуглеродистой стали после VIA теста: полный РФЭС спектр (а); N 1s (б); O 1s (в); Fe 2p (г).

Из рисунка видно, что на поверхности низкоуглеродистой стали присутствуют элементы N, O и Fe. Рисунок 8 (б) показывает три вида пиков N 1s. Атому N в ZIF-AD3 соответствует пик N 1s при 397,97 эВ. Атом N координируется с атомом Fe на поверхности низкоуглеродистой стали и имеет пик при 399,05 эВ. Атому N в связи  $\text{COON}^+\text{H}_2\text{R}$  соответствует пик при 401,08 эВ. Энергия связи пика O 1s варьируется от 520 до 534 эВ. Связь C=O в ZIF-AD3 представлена пиком при 529,06 эВ. Пик при 530,80 эВ соответствует атому O, взаимодействующему с атомом Fe, а пик при 532,19 эВ – атому O в связи C-O. Сигнал для Fe 2p<sub>3/2</sub> при 705,76 эВ объясняется связью атома Fe с молекулой ZIF-AD3. Пики при 709,63 эВ и 714,02 эВ соответствуют состояниям окисления Fe2p<sub>3/2</sub>. Изменения в энергии связи могут быть результатом взаимодействия между атомами Fe и N [48, 49]. Спектры РФЭС свидетельствуют о том, что ZIF-AD3 обладает превосходными свойствами при ингибировании коррозии благодаря прочному связыванию его атомов N и O с атомами Fe на поверхности низкоуглеродистой стали.

## Механизм ингибирования коррозии летучими веществами

Механизм ингибирования атмосферной коррозии ZIF-AD схематично представлен на Рисунке 9. Пористая структура ZIF-8 обеспечивает эффективные активные области, способствующие равномерному распределению AD. Использование ZIF-8 в качестве носителя позволяет решить проблему агломерации AD, что приводит к улучшению испарения AD. Летучие компоненты ингибитора коррозии осаждаются на поверхности металла. Это помогает сформировать пленку ЛИК на поверхности низкоуглеродистой стали для предотвращения коррозии. Гетероатомы (N, O) в ЛИК химически связаны с атомами Fe на поверхности низкоуглеродистой стали [50]. Слой ЛИК может защищать низкоуглеродистой сталь от коррозии путем подавления катодного восстановления кислорода, а также анодного растворения железа. Присутствие ZIF усиливает способность AD к ингибированию коррозии низкоуглеродистой стали в атмосфере летучими веществами.



**Рисунок 9.** Механизм ингибирования атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали AD и ZIF-AD3: (а-в) AD, (г-е) ZIF-AD3.

## Выводы

В данной работе для повышения летучести аспартата (AD) используется трехмерные соединения ZIF-8. В качестве летучего ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали получено соединение ZIF-AD. Исследовано защитное действие ZIF-AD против атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали. Сделаны следующие основные выводы:

1. Скорость потери веса ZIF-AD3 достигает максимального значения 2,3% через 72 ч, что выше, чем у самого AD. Использование пористого наноматериала ZIF-8 обеспечивает эффективные активные участки для гомогенного распределения AD.
2. ZIF-AD3 демонстрирует превосходное ингибирование атмосферной коррозии низкоуглеродистой стали. Эффективность ингибирования достигает 91% по результатам VIA теста, что подтверждается результатами электрохимических

исследований, где эффективность ингибирования достигает 84,7% согласно данным импеданса.

3. Поверхность низкоуглеродистой стали, предварительно обработанная ZIF-AD3, имеет меньшую шероховатость и площадь коррозии. Это свидетельствует о формировании координационной связи между гетероатомами N/O и атомами Fe на поверхности низкоуглеродистой стали. Таким образом, ZIF-AD3 показывает улучшенные характеристики при ингибировании коррозии эти летучим веществом.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (52071198) и Открытого фонда Шанхайской ведущей лаборатории защиты материалов и современных материалов в электроэнергетике, а также Министерства образования и науки РФ.

### Список литературы

1. E. Vuorinen, P. Ngoben, G.H. Van der Klashorst, W. Skinner, E. de Wet and W.S. Ernst, Derivatives of cyclobexylamine and morpholine as volatile corrosion inhibitors, *Br. Corros. J.*, 1994; **29**, no 2, 120–121. doi: [10.1179/000705994798267845](https://doi.org/10.1179/000705994798267845)
2. D.M. Bastidas, E. Cano and E.M. Mora, Volatile corrosion inhibitors: a review, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2005, **52**, no 2, 71–77. doi: [10.1108/00035590510584771](https://doi.org/10.1108/00035590510584771)
3. Q. Wang, H. Zhang, D.Q. Zhang, H. Zheng and L. Gao, Complex films formed on Al alloy surface via vapor phase assembly of benzotriazole and dodecyltrimethoxysilane, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2023, **70**, no 4, 182–188. doi: [10.1108/ACMM-03-2023-2772](https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2023-2772)
4. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov and N.N. Andreev, Vapor-phase protection of zinc from atmospheric corrosion by low-volatile corrosion inhibitors, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, no 7, 1299–1303. doi: [10.1134/S2070205119070062](https://doi.org/10.1134/S2070205119070062)
5. H. Ju, X. Li, N. Cao, F. Wang, Y. Liu and Y. Li, Schiff-base derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel materials in acid media: quantum chemical calculations, *Corros Eng. Sci. Technol.*, 2018, **53**, no 1, 36–43. doi: [10.1080/1478422X.2017.1368216](https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1368216)
6. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Salinas, Technological applications of volatile corrosion inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, **36**, no 3, 227–238. doi: [10.1515/corrrev-2017-0102](https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0102)
7. S. Gangopadhyay and P.A. Mahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, **15**, no 4, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)

8. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Salinas, Technological applications of volatile corrosion inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, **36**, no 3, 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
9. N. Poongothai, P. Rajendran, M. Natesan and N. Palaniswamy, Wood bark oils as vapour phase corrosion inhibitors for metals in NaCl and SO<sub>2</sub> environments, *Indian J Chem. Technol.*, 2005, **12**, no 6, 641–647.
10. O.E. Chyhyrynets' and V.I. Vorob'iova, Anticorrosion properties of the extract of rapeseed oil cake as a volatile inhibitor of the atmospheric corrosion of steel, *Mater. Sci.*, 2013, **49**, no 3, 318–325. doi: [10.1007/s11003-013-9617-z](https://doi.org/10.1007/s11003-013-9617-z)
11. X. Zhao, J. Zhang, L. Ma, W. Wang and M. Zhang, Study on the performance and mechanism of morpholine salt volatile corrosion inhibitors on carbon steel, *Coatings*, 2024, **14**, no 8, 997. doi: [10.3390/coatings14080997](https://doi.org/10.3390/coatings14080997)
12. X. Cheng, H. Ye, C. Guo, L. Pan and L.X. Lu, Molecular dynamics simulation of the effects of intermolecular interactions on the diffusion mechanism of 1,2,3-benzotriazole in low density polyethylene, *J. Polym. Res.*, 2024, **31**, no 4, 1–14. doi: [10.1007/s10965-024-03961-1](https://doi.org/10.1007/s10965-024-03961-1)
13. D. Costa, C.M. Pradier, F. Tielens and L. Savio, Adsorption and self-assembly of bio-organic molecules at model surfaces: A route towards increased complexity, *Surf. Sci. Rep.*, 2015, **70**, no 4, 449–553. doi: [10.1016/j.surfrep.2015.10.002](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.10.002)
14. G. Gece and S. Bilgiç, A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no 10, 3435–3443. doi: [10.1016/j.corsci.2010.06.015](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.015)
15. B. El Ibrahimy, A. Jmiai, L. Bazzi and S. El Issami, Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Arab. J. Chem.*, 2020, **13**, no 1, 740–771. doi: [10.1016/j.arabjc.2017.07.013](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.013)
16. M. Yadav, D. Behera and U. Sharma, Corrosion protection of N80 steel in hydrochloric acid by substituted amino acids, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2013, **48**, no 1, 19–27. doi: [10.1179/1743278212Y.0000000047](https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000047)
17. G.L.F. Mendonça, S.N. Costa, V.N. Freire, P.N.S. Casciano, A.N. Correia and P.de Lima-Neto, Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods, *Corros. Sci.*, 2017, **115**, 41–55. doi: [10.1016/j.corsci.2016.11.012](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.012)
18. J. Chen, L. Fang, F. Wu, J. Xie, J. Hu, B. Jiang and H. Luo, Corrosion resistance of a self-healing rose-like MgAl-LDH coating intercalated with aspartic acid on AZ31 Mg alloy, *Prog. Org. Coat.*, 2019, **136**, 105234. doi: [10.1016/j.porgcoat.2019.105234](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105234)
19. Y. Li, S. Gong, R. Zhang, X. Liu, S. Wang, X. Zhang and C. Song, Synergistic inhibition of polyaspartic acid and D-glutamic acid on carbon steel corrosion in acidic environments, *Journal of Water Process Engineering*, 2024, **64**, 105601. doi: [10.1016/j.jwpe.2024.105601](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105601)

- 
20. C. Verma, A.H. Al-Moubaraki, A. Alfantazi and K.Y. Rhee, Heterocyclic amino acids-based green and sustainable corrosion inhibitors: Adsorption, bonding and corrosion control, *J. Cleaner Prod.*, 2024, **446**, 141186. doi: [10.1016/j.jclepro.2024.141186](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141186)
  21. V. Štejfa, V. Pokorný, C.F.P. Miranda, Ó.O.P. Fernandes and L.M.N.B.F. Santos, Volatility study of amino acids by knudsen effusion with QCM mass loss detection, *ChemPhysChem*, 2020, **21**, no 9, 938–951. doi: [10.1002/cphc.202000078](https://doi.org/10.1002/cphc.202000078)
  22. Q. Wang, L. Ma, J. An, D. Zhang, W. Li and L. Gao, Vapour phase assembly of ultrathin coatings from alanine ternary complex on the carbon steel surface with enhanced corrosion resistance, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2023, **58**, no 7, 614–622. doi: [10.1080/1478422X.2023.2243736](https://doi.org/10.1080/1478422X.2023.2243736)
  23. L.R.M. Estevao and R.S.V. Nascimento, Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host-guest systems, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, 1133–1153. doi: [10.1016/S0010-938X\(00\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00106-2)
  24. L. Ma, H. Yang, D. Zhang, H. Yang and W. Wu, Inhibition for atmospheric corrosion of mild steel by lysine salts with graphene oxide interlayer in situ modulation, *Corros. Sci.*, 2024, **226**, 111639. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111639](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111639)
  25. C. Zhang, H. Yang, D. Zhong, Y. Xu, Y. Wang, Q. Yuan, Z. Liang, B. Wang, W. Zhang, H. Zheng, T. Cheng and R. Cao, A yolk–shell structured metal–organic framework with encapsulated iron-porphyrin and its derived bimetallic nitrogen-doped porous carbon for an efficient oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, no 19, 9536–9544. doi: [10.1039/D0TA00962H](https://doi.org/10.1039/D0TA00962H)
  26. W.-C. Lee, H.-T. Chien, Y. Lo, H.-C. Chiu, T.-P. Wang and D.-Y. Kang, Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Core–Shell Nanosheets Using Zinc-Imidazole Pseudopolymorphs, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2005, **7**, no 33, 18353–18361. doi: [10.1021/acsami.5b04217](https://doi.org/10.1021/acsami.5b04217)
  27. H. Furukawa, K.E. Cordova, M.O' Keeffe and O.M. Yaghi, The Chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 2013, **341**, no 6149, 1230444. doi: [10.1126/science.1230444](https://doi.org/10.1126/science.1230444)
  28. D. Yan, X. Liu, Z. Chen, M. Zhang, T. Zhang and J. Wang, A double-layered self-healing coating system based on the synergistic strategy of cysteine and iron polyacrylate for corrosion protection, *Chem. Eng. J.*, 2023, **451**, no 5, 138995. doi: [10.1016/j.cej.2022.138995](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138995)
  29. K. Wei, Y. Wei, Y. Zhang, V. Kasneryk, M. Serdechnova, H. Wang, Z. Zhang, Y. Yuan, C. Blawert, M. Zheludkevich and F. Chen, In Situ synthesis of ZIF-8 loaded with 8-hydroxyquinoline composite via a host-guest nanoconfinement strategy for high-performance corrosion protection, *Corros. Sci.*, 2024, **227**, 111731. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111731](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111731)

- 
30. S. Yang, J. Wang, W. Mao, D. Zhang, Y. Guo, Y. Song, J-P. Wang, T. Qi and G.L. Li, pH-Responsive zeolitic imidazole framework nanoparticles with high active inhibitor content for self-healing anticorrosion coatings, *Colloid Surf. A.*, 2018, **555**, 18–26. doi: [10.1016/j.colsurfa.2018.06.035](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.035)
  31. C. Yang, W. Xu, X. Meng, X. Shi, L. Shao, X. Zeng, Z. Yang, S. Li, Y. Liu and X. Xia, A pH-responsive hydrophilic controlled release system based on ZIF-8 for self-healing anticorrosion application, *Chem. Eng. J.*, 2021, **415**, 128985. doi: [10.1016/j.cej.2021.128985](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128985)
  32. Y. Zhao, F. Jiang, Y.-Q. Chen and J.-M. Hu, Coatings embedded with GO/MOFs nanocontainers having both active and passive protecting properties, *Corros. Sci.*, 2020, **168**, 108563. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108563](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108563)
  33. M.J. Wang, Z.X. Mao, L. Liu, L. Peng, N. Yang, J. Deng, W. Ding, J. Li and Z. Wei, Preparation of hollow nitrogen doped carbon via stresses induced orientation contraction, *Small*, 2018, **14**, no 52, 1804183. doi: [10.1002/sml.201804183](https://doi.org/10.1002/sml.201804183)
  34. G. Gao and C.H. Liang, 1,3-Bis-diethylamino-propan-2-ol as volatile corrosion inhibitor for brass, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no 9, 3479–3493. doi: [10.1016/j.corsci.2007.03.030](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.030)
  35. P. Gan, D. Zhang, L. Gao, Z. Xin and X. Li, Inhibitive effect of anionic/zwitterionic hybrid surfactants on the self-corrosion of anode for alkaline Al-air battery, *Colloids Surf. A.*, 2023, **670**, 131530. doi: [10.1016/j.colsurfa.2023.131530](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131530)
  36. J. Imanipoor, A. Ghafelebashi, M. Mohammadi and M. Dinari, Fast and effective adsorption of amoxicillin from aqueous solutions by L-methionine modified montmorillonite K10, *Colloids Surf. A.*, 2021, **611**, 125792. doi: [10.1016/j.colsurfa.2020.125792](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125792)
  37. R. Aslam, M. Mobin, Huda, I.B. Obot and A.H. Alamri, Ionic liquids derived from  $\alpha$ -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl, *J. Mol. Liq.*, 2020, **318**, 113982. doi: [10.1016/j.molliq.2020.113982](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113982)
  38. F. Demir, B. Demir, E.E. Yalcinkaya, S. Cevik, D.O. Demirkol, U. Anikc and S. Timur, Amino acid intercalated montmorillonite: electrochemical biosensing applications, *RSC Adv.*, 2014, **4**, no 91, 50107–50113. doi: [10.1039/C4RA07026G](https://doi.org/10.1039/C4RA07026G)
  39. X.Q. Zeng, Z.N. Jiang, J.M. Duan, Y.R. Li, S.Y. Peng, C.F. Dong and G.A. Zhang, Developing a novel amino acid derivative as high-efficient green corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution: Experiments and first-principles calculations, *Ind. Crops Prod.*, 2024, **210**, 118032. doi: [10.1016/j.indcrop.2024.118032](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118032)
  40. C.M. Deng, D.H. Xia, R. Zhang, Y. Behnamian and N. Birbilis, On the localized corrosion of AA5083 in a simulated dynamic seawater/air interface – Part 2: Effects of wetting time, *Corros. Sci.*, 2023, **221**, 111367. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111367](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111367)

- 
41. Y. Ji, Q. Hu, D.H. Xia, R. Zhanga and J.L. Luo, Corrosion susceptibility of passive films on 1060, 2024, and 5083 aluminum alloys: experimental study and first-principles calculations, *J. Electrochem. Soc.*, 2023, **170**, no 4, 041505. doi: [10.1149/1945-7111/accab8](https://doi.org/10.1149/1945-7111/accab8)
  42. B. Hirschorna, M.E. Orazema, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur and M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no 21, 6218–6227. doi: [10.1016/j.electacta.2009.10.065](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065)
  43. A. Barroux, J. Delgado, M.E. Orazem, B. Tribollet, L. Laffont and C. Blanc, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive film for laser-beam-melted 17-4PH stainless steel, *Corros. Sci.*, 2021, **191**, 109750. doi: [10.1016/j.corsci.2021.109750](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109750)
  44. N. Srisuwan, N. Ochoa, N. Pébère and B. Tribollet, Variation of carbon steel corrosion rate with flow conditions in the presence of an inhibitive formulation, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no 5, 1245–1250. doi: [10.1016/j.corsci.2008.01.029](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.01.029)
  45. Z. Cui, L. Wang, H. Ni, W. Hao, C. Man, S. Chen, X. Wang, Z. Liu and X. Li, Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates, *Corros. Sci.*, 2017, **118**, 31–48. doi: [10.1016/j.corsci.2017.01.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.016)
  46. G.K. Shamnamol, J. Sam and J.M. Jacob, Experimental and theoretical evidence for effective corrosion mitigation in mild steel using novel *Garcinia gummi-gutta* leaf extract, *Anti-Corros Methods Mater.*, 2022, **69**, no 5, 540–549. doi: [10.1108/ACMM-03-2022-2630](https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2022-2630)
  47. J. Haque, V. Srivastava, D.S. Chauhan, H. Lgaz and M.A. Quraishi, Microwave-Induced Synthesis of chitosan schiff bases and their application as novel and green corrosion inhibitors: experimental and theoretical approach, *ACS Omega*, 2018, **3**, no 5, 5654–5668. doi: [10.1021/acsomega.8b00455](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00455)
  48. D. quan Zhang, Z. xun An, Q. yi Pan, Li-xin Gao and G.-ding Zhou, Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.*, 2006, **48**, no 6, 1437–1448. doi: [10.1016/j.corsci.2005.06.007](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.06.007)
  49. K. Zhang, W. Yang, B. Xu, X. Yin, Y. Chen and Y. Liu, Green synthesis of novel schiff bases as eco-friendly corrosion inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, no 44, 12486–12494. doi: [10.1002/slct.201802915](https://doi.org/10.1002/slct.201802915)
  50. L. Wang, H. Wang, A. Seyeux, S. Zanna, A. Pailleret, S. Nestic and P. Marcus, Adsorption mechanism of quaternary ammonium corrosion inhibitor on carbon steel surface using ToF-SIMS and XPS, *Corros. Sci.*, 2023, **213**, 110952. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110952](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110952)

---

## **Influence of ZIF-8 on the inhibition effect of aspartates for atmospheric corrosion of mild steel**

**H. Yang, L Ma, D. Zhang, S. An, Z. Cui and N.N. Andreev**

This study aims to develop a novel volatile corrosion inhibitor for mild steel by preparing a nanocomposite (ZIF-AD) through a salt-forming reaction between aspartic acid (AD) and di-n-butylamine, with zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) as the template material. The ZIF-8's porous structure is beneficial to disperse AD molecules, reducing agglomeration and enhancing volatility. Under ambient atmosphere, ZIF-AD achieves corrosion inhibition properties through volatilization and adsorption. It demonstrates that a protective film is formed on mild steel surfaces, effectively inhibiting the cathodic process of corrosion. Compared to AD alone, the incorporation of ZIF-8 increased the inhibition efficiency to 91%. These findings highlight the potential of ZIF-AD as a highly efficient corrosion inhibitor for mild steel in atmospheric environments.

**Keywords:** *volatile corrosion inhibitor, mild steel, atmospheric corrosion, aspartic acid, ZIF-8, electrochemical mechanism.*