

УДК 620.197

Мигрирующие ингибиторы хлоридной коррозии стальной арматуры в бетоне. Обзор.

Као Ньят Линь,^{1*} Д.С. Шевцов,^{2**} Нгуен Ван Чи,¹ Нгуен Дык Ань,¹
Ле Хонг Куан,¹ Чан Ван Туан,¹ Нгуен Ван Чьеу,¹ Нгуен Ньы Хынг,¹
И.Д. Зарцын² и Д.В. Лебедев²

¹ Приморское отделение, Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр (Вьетнам, Нячанг)

² Воронежский государственный университет (Россия, г. Воронеж)

*Email: cnlinh0812@vrtc.org.vn

**Email: shevtsov@chem.vsu.ru

Аннотация

Представлен обзор исследований о мигрирующих ингибиторах коррозии (МИК) для защиты стальной арматуры в бетоне при воздействии хлоридов. Рассмотрены четыре группы МИК: (1) неорганические МИК; (2) органические МИК, в т.ч. электромиграционные ингибиторы коррозии (ЭМИК); (3) смешанные МИК (смесь неорганических и органических МИК); (4) органические МИК с гидрофобными компонентами. Неорганические МИК были изучены одними из первых. Они не получили широкого распространения по причине невысокой проникающей способности, взаимодействия с цементным камнем и возможного негативного влияния на экологию. Органические МИК хорошо изучены и коммерчески доступны, особенно МИК на основе аминов и аминокислот. В большинстве случаев такие МИК эффективно снижают скорость коррозии как для новых бетонов, которые не подвергались действию хлоридов до обработки ингибитором, так и для содержащих хлориды конструкций. В единичных исследованиях сообщается также об их незначительной эффективности. Смеси органических и неорганических компонентов в МИК часто обладают синергетическим эффектом, который повышает антикоррозионное действие. Модификация органических МИК гидрофобизирующими компонентами усиливает эффективность за счет дополнительного влияния на бетонное покрытие. В целом, использование МИК представляет собой перспективный и развивающийся подход к продлению срока службы железобетонных конструкций, подверженных воздействию хлоридов.

Ключевые слова: Мигрирующий ингибитор коррозии; питтинговая коррозия; стальная арматура; бетон.

Поступила в редакцию 15.04.2025 г.; После доработки 17.04.2025 г.; Принята к публикации 17.04.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-1-23](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-1-23)

Введение

Бетонами называются искусственные каменные материалы, полученные в

результате затвердевания тщательно перемешанной и уплотненной смеси из минерального или органического вяжущего вещества с водой, мелкого или крупного заполнителей, взятых в определенных пропорциях [1]. Бетон обладает высокой стойкостью к сжимающим воздействиям, но небольшим сопротивлением по отношению к растягивающим напряжениям. Поэтому бетон армируют низколегированной арматурной сталью и получают железобетон (ЖБ). Сочетание физико-механических и химических свойств ЖБ позволяет создавать как относительно небольшие конструкции (фундаменты, барьеры), так и грандиозные – мосты, туннели, небоскребы, объекты портовой инфраструктуры.

Затвердевший бетон представляет собой сложное капиллярно-пористое тело, состоящее из трех фаз: твердого вещества, воздуха и порового электролита. Поровая система бетона осуществляет обмен с окружающей средой компонентами, как в парообразном, так и в жидком состоянии. Поровый электролит образует среду, в которой развивается коррозия арматуры.

В настоящее время мировой спрос на бетон составляет около 25 миллиардов тонн в год [2]. Денежные затраты на поддержание безопасности ЖБ конструкций оцениваются в значительную сумму (18–21 миллиарда долларов ежегодно только в США по данным на 2014 г) [3].

В настоящее время установлены основные причины, вызывающие коррозию арматуры. Основная причина (порядка 66% случаев) – это накопление хлорид-ионов у поверхности арматуры под защитным слоем бетона до «критической» концентрации, вызывающей питтинговую коррозию стали [4].

В связи с этим очень важной практической задачей является защита от хлоридной коррозии и борьба с ее проявлениями. Для новых ЖБ конструкций накоплен значительный опыт применения специальных рецептур бетонов повышенной плотности для снижения проницаемости хлоридов, введения ингибиторов коррозии стальной арматуры при изготовлении бетона [5, 6], применения композитных и коррозионностойких арматурных стержней, нанесение защитных покрытий и пропиток [7–9] и так далее. Выбор конкретных требований определяется проектной компанией с учетом фактических условий эксплуатации и возможностей заказчика. Общие принципы защиты изложены в нормативных документах, например таких, как EN 1504-1:2019, ГОСТ 32016-2012. При правильном проектировании и качественном строительстве существует возможность обеспечивать длительные сроки безремонтной эксплуатации.

Эксплуатация ЖБ конструкций без должного качества проектирования, при наличии дефектов строительства или по причине изменения условий среды может способствовать развитию коррозии арматуры с последующим разрушением сооружения. Для устранения причин коррозии и устранения последствий требуется выбор соответствующих мероприятий.

Применение ингибиторов коррозии в обоих случаях представляет собой эффективный способ защиты. Ингибиторы коррозии укрупненно можно разделить на две группы: добавки, которые вводят непосредственно в свежий бетон для новых конструкций или ремонтных составов, и мигрирующие ингибиторы (МИК), которые наносятся на бетон и способны проникать в него. Добавки коммерчески доступны с 1950-х годов. Невозможность введения веществ этой группы в

затвердевший бетон является основной проблемой их практического использования.

В том числе по этой причине, одним из относительно новых направлений для защиты существующих ЖБ конструкций являются МИК, которые активно разрабатываются и тестируются в последние 35 лет [10]. Такие составы могут применяться на новых ЖБ конструкциях в качестве превентивной меры вторичной защиты или для уже эксплуатируемых сооружений, в том числе с выявленной коррозией стальной арматуры.

Ингибиторы коррозии представляют собой химические вещества, которые снижают скорость коррозии, когда присутствуют в системе защиты от коррозии при подходящей концентрации без существенного изменения концентрации любого другого коррозионного агента [11]. Таким образом, МИК, в узком понимании, можно считать такой ингибитор, который наносится на поверхность бетона, проникает через бетонное покрытие к поверхности стальной арматуры, взаимодействует с ней и, таким образом, замедляет или предотвращает коррозию. В ряде публикаций под МИК также рассматривается добавка, которая вводится в ремонтную смесь. Авторы таких работ подразумевают миграцию ингибитора из нового дополнительного слоя бетона через ремонтируемый бетон существующей конструкции к корродирующей арматуре. В результате достигается пассивация или снижение скорости коррозии.

Перемещение ингибиторов в бетоне от поверхности вглубь происходит по различным механизмам, включая капиллярное всасывание, диффузию и перенос паровой фазы. Эффективность различных механизмов зависит от бетонного покрытия, его пористости и содержания воды, а также от растворимости и летучести МИК [12, 13]. Надежно показано, что эффективность миграции МИК связана с толщиной бетона, водоцементным соотношением (в/ц) и прочностью бетона на сжатие [14].

Кроме того, не существует надлежащих рекомендаций для определения типа МИК, наиболее подходящего для ожидаемых конкретных условий.

При этом стоит иметь в виду, что вспомогательные или основные компоненты МИК неизбежно вступают во взаимодействие с капиллярно-поровой структурой бетона. Результат этого взаимодействия также может оказывать влияние на защитные свойства. Так по данным Триттарта [15], фосфорный компонент (кислотный компонент) образует нерастворимое соединение кальция (превращается в гель). Этот гель закупоривает поры бетона и препятствует проникновению других компонентов (с одной стороны это снижает проницаемость для агрессивных сред, а с другой – блокирует перенос компонентов МИК). Функциональные группы аминоспиртов, карбоновых кислот и гидроксильные группы, оказывают негативное воздействие на свежий бетон, химически взаимодействуя с гидратированной и негидратированной фазами цемента [16].

Силановые компоненты МИК могут увеличивать гидрофобность пор бетона, снижать содержание влаги, фактически устранять электролит и предотвращать коррозионный процесс из-за отсутствия среды для переноса ионов. Зачастую тяжело определить какой из компонентов МИК вносит основной вклад в защиту

от коррозии: непосредственно ингибитор коррозии или вспомогательное вещество (гидрофобизатор). Также показана возможность испарения летучих компонентов, например аминоспиртов, что приводило к возникновению точечной коррозии [17].

Механизм действия МИК остается предметом обсуждения. Известны предположения, что они способны образовывать адсорбированный слой на поверхности стали и препятствуют ее растворению [18], а также сообщается о возможном влиянии на кинетику анодной и / или катодной реакций [19, 20]. Некоторые исследователи сообщают, что изученные составы помогают снизить содержание свободного хлорида в бетоне и/или снизить скорость диффузии хлорида [21].

Методы оценки эффективности МИК в общем случае аналогичны тем, которые применяются для обычных ингибиторов коррозии [22]: гравиметрические измерения и визуальный осмотр арматурных стержней, неразрушающие электрохимические методы оценки скорости коррозии (поляризационное сопротивление – ПС, электрохимическая импедансная спектроскопия – ЭИС, расчет Тафелевских наклонов, метод гальваностатического импульса – ГСИ), качественная оценка коррозионного состояния (измерение потенциала полуэлемента (ИПП) и удельного электрического сопротивления бетона – УЭС), а также вспомогательные (контроль концентрации хлоридов по толщине бетонного покрытий и глубины карбонизации). Отличительной особенностью изучения МИК можно считать способы контроля глубины его проникновения в бетон и определения концентрации у поверхности стальной арматуры.

Бьегович и Микшич в докладе 2000 года [23] представили краткую хронологию появления коммерческих МИК от различных производителей с учетом их способа применения и основных компонентов (Таблица 1).

Таблица 1 – Хронология появления коммерческих МИК до 2000 г.

Дата	Производитель	Химическая основа	Способ применения
1979	GRACE	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	добавка в бетон
1986	CORTEC	алканамины	добавка в бетон
1990	CORTEC	водные аминокарбоксилаты	нанесение на поверхность
1990–1995	MASTER BUILDERS	водные амины и эфиры	распыление,
			инъекционная суспензия, добавка
1993	GRACE	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	нанесение на поверхность
1994	AXIM	органические +	добавка,
		неорганические смеси	нанесение на поверхность
1997	SIKA	аминоспирты	добавка,
1997	BALVAC	монофосфат натрия	нанесение на поверхность
1998	MARGEL	этанолламины	картриджи в просверленные отверстия

Несмотря на появление первых работ по МИК в 1980 годах, авторы не обнаружили обстоятельных обзорных публикаций по данной теме. При этом известны обзорные статьи по теме ингибиторов коррозии арматуры в бетоне, которые включают разделы по МИК [11, 24–28].

Цель данной работы является обобщение накопленного и опубликованного

опыта применения МИК для защиты от коррозии стальной арматуры в бетоне, вызванной хлоридами, включая как лабораторные образцы, так и готовые коммерческие продукты.

В данной работе будут рассмотрены следующие группы МИК:

1. Неорганические МИК;
2. Органические МИК, в т.ч. электромиграционные ингибиторы коррозии (ЭМИК);
3. Смешанные МИК (смесь неорганических и органических МИК);
4. Органические МИК с гидрофобными компонентами.

К глубокому сожалению авторов, большинство коммерческих ингибиторов производятся из смеси химических веществ, состав которых неизвестен и не раскрывается производителем (коммерческая тайна). В связи с этим точные рецептуры не могут быть представлены, а будут указываться основные компоненты, известные из открытых источников.

Мигрирующие ингибиторы коррозии

Неорганические МИК

МИК на основе неорганических веществ были изучены одними из первых [23]. Известны работы с испытаниями в качестве МИК арматурных стержней неорганические соединений на основе монофторфосфатов [29]. Андраде и соавторы показали, что на глубину проникновения монофторфосфатов влияют содержание влаги в зоне покрытия, реакции между монофторфосфатами и компонентами внутри бетона и проницаемость бетона. Когда бетонное покрытие не насыщено влагой, проникновение ингибитора происходит легче (глубже) за счет капиллярной абсорбции [30]. Для новых бетонов в первые месяцы после изготовления может произойти реакция между монофторфосфатами и негидратированным цементом [31]. По данным Пэйджа [32] для карбонизированного бетона с $w/c=0,8$ на глубине были обнаружены умеренные концентрации водорастворимых фосфатов и фторидов (содержание фосфата на поверхности бетона было в 10 раз выше, а фтора – в четыре раза выше, чем на глубине 20 мм). Палмер и Малрич заявляют, что нанесение монофторфосфатов в виде геля на бетонную поверхность улучшает его проникновение [33].

Монтичелли и соавторы предполагают, что использования неорганических ингибиторов на основе монофторфосфата натрия в полевых условиях приводит к замедлению коррозии и продлению срока службы ЖБ конструкции [34]. Шоссадент и соавторы предложили наносить монофторфосфат на бетонную поверхность в виде водного раствора с массовой долей от 10 до 20% [35].

Титтарелли и соавторы [36] исследовали монофторфосфат натрия в качестве пропитки бетонного покрытия. Образцы бетона подвергали циклам увлажнения / высыхания в 3,5% р-ре NaCl и контролировали коррозионные параметры методами ПС и ИПП. После активации коррозии, поверхность образцов в течение 10 дней ежедневной пропитывали 20%-ным водным раствором монофосфата. Авторы установили проникновение монофосфата на глубину до 1 см. Было выдвинуто предположение об эффективности изученного МИК только при

наличии арматурных стержней до этой глубины. Вероятно, имело место поверхностное уплотнение и за счет этого достигался некоторый защитный эффект.

Татематсу и соавторы обнаружили на границе раздела ремонтного и исходного бетона ($w/c=0,64$) значительное количество нитритов (нитрит кальция) примерно в 20 мм от границы раздела [37]. Некоторый количества нитрит-ионов обнаруживали на расстоянии до 50 мм от поверхности раздела. Пэйдж и соавторы выполнили анализ с помощью ионной хроматографии [38]. Авторы показали, что NO_2 , нанесенный на поверхность бетона, проникает более чем на 10 мм.

Ван и соавторы [39] предложили оригинальный ускоренный метод введения МИК на основе нитрита лития путем приложения давления 1–1,5 МПа и продолжительности 24–96 ч. Авторы не проводили ускоренных коррозионных испытаний, а отталкивались из известного соотношения концентраций ингибитора и активатора на уровне 0,6. В результате убедительно показана возможность повышения содержания нитритов вплоть до $0,932 \text{ кг/м}^3$ бетона на глубину до 4 см. Несмотря на хорошие результаты, данный подход требует не только специального оборудования, но и изготовления значительного количества отверстий в бетоне для размещения инъекторов.

Неорганические МИК представлены относительно небольшим количеством вариантов. Это, вероятно, связано с их небольшой проникающей способностью, вероятностью взаимодействия с компонентами цементного камня и значительной экологической нагрузкой на окружающую среду.

Органические МИК

Наиболее часто используемыми поверхностно наносимыми МИК являются соли аминов и ингибиторы на основе аминспирта [40]. Также часто встречаются органические МИК, которые состоят из двух частей: летучей (алканоламин – основной компонент) и нелетучей (кислота – вспомогательный компонент соединения) [11].

Элзенер и соавторы [17] изучили свойства МИК в новом бетоне на основе гидроксиалкиламинов путем контроля ИПП и ГСИ. Авторы показали, что высокие концентрации (до 10%) позволяют ингибировать возникновение точечной коррозии в модельном поровом растворе с 1М NaCl. Отмечена трудность оценки эффективности МИК из-за его испарения из строительного раствора, которое приводило к потере защитных свойств.

В последующей работе изучены составы с добавлением карбоновых кислот [41]. Авторы показали, что карбоновые кислоты имеют очень низкую скорость диффузии и ни один из компонентов предложенного МИК не достиг арматурного стержня. Этим объяснена низкая эффективность.

Моррис и Васкез [42] исследовали МИК на основе алкиламиноспирта в течение 2,7 лет в бетонах прочностью 20 и 30 МПа в морской атмосфере побережья Аргентины и при погружении в 3,5 масс% р-р NaCl. Скорость коррозии оценивалась по тафелевским наклонам. Авторы пришли к выводу, что при обработке содержащего хлориды бетона, предложенный состав не оказывает защитного действия (при содержании $>0,2 \text{ масс\% Cl}^-$). Наибольший эффект

получен на менее плотных бетонах, которые были обработаны МИК до начала испытаний (эффективность до 90%). В последующей работе [43] авторы показали, что при увеличении количества ингибитора при нанесении с $0,4 \text{ кг/м}^2$ до $0,8 \text{ кг/м}^2$ достигается высокий защитный эффект уже для более прочных бетонов.

Батис и соавторы [44] изучили эффективность состава INHIB-M (на основе алканоламинов) тензометрическим методом при погружении в 3,5 масс% р-р NaCl. Получено снижение тока коррозии и потери массы на 25–30% (опыт проводился при постоянной анодной поляризации в течение 200 сут).

Малик и соавторы [45] исследовали МИК-А на основе диметиламина и МИК-В на основе триэтаномина для снижения скорости коррозии в условиях морского побережья Персидского залива. Расход каждого состава принимался равным $0,7 \text{ л/м}^2$. Авторы использовали 5 масс% р-р NaCl для имитации зоны полного погружения в морскую воду и зоны «брызг» в течение 19 мес. Скорость коррозии оценивалась по расчету Тафелевских наклонов. Отмечена эффективность предложенных составов. МИК-А показал больший защитный эффект (63–72%), в то время как для МИК-В получены существенно более низкие значения. Сравнение с летучим ингибитором коррозии VCI-C на основе толилтриазола (им покрывали арматурные стержни перед бетонированием), показало более высокую эффективность МИК.

Федрицци и соавторы [46] исследовали МИК на основе алканоламина для ремонта бетона автомагистралей. В образцы бетона предварительно вводили хлориды и, после обработки МИК, погружали в 3,5 масс% р-р NaCl. Авторы также приходят к выводу, что одновременное применение МИК с хорошим барьерным покрытием обеспечивает защиту от коррозии арматуры и позволяет восстанавливать поврежденные бетонные конструкции.

Ведалакшми и соавторы [47] получили близкие результаты при изучении МИК на основе аминоспирта (N-N-диметилэтаноламин – ингибитор, спирт – носитель, вода) методом тафелевской экстраполяции для бетонов двух разных прочностей 20 и 30 МПа при толщинах бетонного покрытия 25 и 40 мм. Предложенный состав обеспечивал эффективность на уровне до 80%. При этом в бетоне с прочностью 20 МПа пассивный слой нестабилен в присутствии 1% хлорида. Авторы пришли к выводу, что если требуется высокая эффективность, то целесообразно добавлять МИК из расчета $2,45 \text{ кг/м}^3$ вместе с бетоном/ремонтным раствором, а не наносить на бетонную поверхность. В последнем случае для образования устойчивого пассивного слоя на арматуре потребуется минимум 70–100 дней (при наличии хлоридов в бетоне до обработки).

Чжэн и соавторы [48] использовали коммерческий ингибитор коррозии на основе аминоспирта, содержащий кислотный компонент, с расходом $0,4 \text{ кг/м}^2$ для оценки влияния на проницаемость бетона. Образцы в течение всего эксперимента выдерживали в 5% р-ре NaCl. Авторы отметили снижение проницаемости для воды, хлоридов, а также углекислого газа. При этом отмечается, что эффект характерен для поверхностного слоя бетона и может со временем снижаться.

Лью и соавторы [49] исследовали МИК на основе аминоспирта и аминокарбоксилатов с расходом $0,4 \text{ кг/м}^2$. Полученным составом обрабатывали бетон прочностью 38 МПа, который содержал хлориды от 0,5 до 1,5 масс%.

Авторы в течение 28 сут контролировали коррозионное состояние методами ЭИС и ПС и получили снижение скорости коррозии на 25% для 0,5 и 1,0 масс% Cl^- , в то время как при 1,5 масс% защитный эффект не получен.

Цай и соавторы [50] изучили эффективность МИК (аминоспирт) и ZX (аминокарбоновая кислота) в ходе циклов увлажнения (10 масс% р-ром NaCl) / высыхания. Расчеты ПС и данные ЭИС соответствуют эффективности ZX на уровне 76%, а МИК – 74% после 37 циклов.

Сонг и соавторы [51] исследовали МИК PCI-2015, МИК-А (США) и МИК-В (Европа) в течение 150 сут на бетонных образцах, содержащих хлориды в количестве 0,5–1,0 масс%, а также при ремонте ЖБ акведука (Хендаохэ, Цзилинь, Китай). Расход материалов 0,2 кг/м². При измерениях по методу ПС рассчитанная средняя эффективность МИК составила 86,7% для PCI-2015, 48,5% для МИК-А и 81,9% для МИК-В. При этом также отмечено снижение проницаемости для хлоридов.

Результаты Сан и соавторы [52] показали, что коррозионная стойкость стальных стержней в бетоне значительно улучшена при нанесении коммерческих МИК Sika, произведенных в г. Шанхай (Китай), на основе аминоспиртов при дозировке 0,5 кг/м². Авторы показали, чем раньше образцы были покрыты МИК, тем выше эффективность. Эффективность составила 55,35% при нанесении покрытия МИК перед воздействием раствора 3,5 масс% NaCl. В случае обработки МИК после девятого цикла увлажнения / сушки эффективность снизилась до 3,40%.

Ван и соавторы [53] сообщили об эффективности на уровне 66–97,9% при использовании ЭИС и тафелевских наклонов, вероятно, для того же МИК производства Sika Co. Ltd, на основе аминоспиртов и органических аминов, с дозировкой 0,5 кг/м² при одновременном воздействии карбонизации и хлоридов (3,5% р-р NaCl).

Тайсс и соавторы [54] изучали МИК на основе аминкарбоксилата, при его добавлении в бетон в количестве от 0,3 до 0,6 масс%. Образцы подвергали воздействию 6% р-ра NaCl, а измерения скорости коррозии проводили по методам ПС и ИПП. Надежно показано, что дозировка 0,60% МИК имела наибольшую эффективностью 88,68% при толщине бетонного покрытия 40 мм; для 0,45% МИК эффективность составила 45%. Добавление 0,30% МИК приводило увеличению скорости коррозии.

Алимаброк и соавторы [55] изучена эффективность смешанного ингибитора коррозии на основе 2-аминоэтанол (20 масс%) и трибутилфосфата (1 мас%). Авторы показали, что состав практически не влияет на проницаемость бетона по отношению к хлоридам в ходе циклов увлажнения-высыхания при контакте с водным раствором NaCl (3,5–7 масс%), но проявляет защитное действие и имеет смешанный механизм защитного действия (на катодные и анодные участки).

Цзэн и соавторы [56] исследовали МИК производства Beijing Mengtai Building Materials с расходом 0,25–0,30 кг/м². Авторы отметили снижение коэффициента диффузии хлоридов на 62%, что заявляется как хороший защитный эффект. При этом отмечается увеличение качества бетона и предполагается рост антикоррозионных свойств, однако прямые коррозионные тесты не были

представлены.

Наиболее значительное количество исследований по теме органических МИК представлено о коммерческих продуктах производства компании Cortec (США) под торговым наименованием МИК с различными цифровыми обозначениями. Как и для ранее рассмотренных ингибиторов, точный состав является коммерческой тайной.

Исследователи одной из групп компании отметили, что новейшие МИК основаны на аминокарбоксилатах. Наиболее эффективные типы ингибиторов оказывают влияние на анодные и катодные парциальные реакции одновременно [57].

Первые доступные работы относятся к 1993 г [58], в которых изложен опыт ремонта мостового полотна с применением продуктов МИК без указания конкретного марки. Ингибитор добавляли в ремонтную бетонную смесь, из которой он мигрировал в ремонтируемый бетон, достигал арматуры и снижал скорость коррозии, ранее вызванной хлоридами. Авторы заявляют наличие защитного эффекта в течение пяти лет мониторинга путем ИПП. Авторы также предложили лабораторную установку для контроля миграции МИК на основе бетонной мембраны.

Нагаяма и соавторы [59] опубликованы результаты исследования MCI 2020 на основе смесей аминкарбоксилатов, и аминоспиртов. Измерения проводились методами ИПП, ПС и УЭС в бетоне с содержанием хлоридов 0,15 масс% и с коррозией арматуры при относительной влажности воздуха 100%. Несмотря на относительно невысокое содержание хлоридов авторы фиксируют заметные различия в скорости коррозии и приходят к выводу об эффективности изученного МИК в течение 600 сут.

Позднее Бавариан и соавторы [60] представили результаты для MCI 2020 и MCI 2020M для новых бетонов, которые выдерживали в течение одного года в 3,5 масс% р-р NaCl. Комплексом электрохимических методов (ЭИС, ИПП, ПС) установлена эффективность 77%. По расчетам авторов такой эффект увеличивает ожидаемый срок службы ЖБ конструкции на 10–15 лет. Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют о наличии ингибитора у поверхности арматуры (пленка аминсоединений толщиной 100 нм). Шэн и Хигс [61] с применением УФ-спектроскопии также показали способность проникновения данного состава на глубину более 7 см вглубь бетона при расходе 0,26 кг/м². При этом наибольшая концентрация наблюдалась на глубине порядка 1,3 см.

Бавариан и Райнер [62] опубликовали отчет с данными по MCI 2021 и MCI 2022. MCI 2022 представляет собой смесь аминкарбоксилатов, аминоспиртов и силоксана [63]. Новые бетонные образцы без хлоридов обрабатывали составами после твердения. Далее их выдерживали в 3,5% р-ром NaCl в течение 400 сут. Методами ИПП, ПС и ЭИС авторы показали высокие защитные свойства данных составов. Заявлено, что MCI 2022 обеспечивает высокое поляризационное сопротивление стальной арматуры, которое увеличивается в течение всего эксперимента (соответствует эффективности до 99%). Для MCI 2021 на начальном этапе получена эффективность на уровне 94%. Однако, со временем, скорость

коррозии увеличивается вплоть до активации.

В работе [64] Бавариан и Райнер также сообщают об эффективности MCI 2020M и MCI 2022 (расход 0,27 кг/м² за два слоя) при частичном погружении образцов в 3,5% р-р NaCl в течение 400 сут. При этом по методу ПС снижение скорости коррозии получено на уровне 20% (для контрольных образцов не отмечена высокая скорость коррозии).

В 2014 году авторы обобщили результаты исследований по составам MCI 2020, MCI 2020M и MCI 2022 на основе смеси аминокарбоксилатов и аминоспиров [65] и пришли к выводу, что увеличение срока службы при пропитке бетонного покрытия данными МИК может составить более 40 лет. Отмечается, что составам может потребоваться до 150 сут для достижения поверхности арматуры в бетоне прочностью 21–28 МПа (B20–B25).

Для новых версий ингибиторов MCI 2022L и MCI 2021L в аналогичных условиях получена эффективность на уровне 83% и 67% соответственно [66]. Авторы отметили, что образцы бетона с низкой плотностью (2080 кг/м³) обеспечивают ускоренное проникновение МИК к арматурным стержням и замедление коррозии. Для более плотных бетонов (2240 кг/м³) защитное действие не превышало 35% или отсутствовало.

Бьегович и Микшич [57] сообщили о четырехлетнем опыте применения MCI 2000 на основе аналогичных компонентов для защиты стальной арматуры в бетоне с 0,15 масс% хлоридов и последующей пропиткой 3,5% р-ром NaCl в течение всего срока наблюдения. Получена эффективность на уровне 83% при измерениях по методу ПС.

Холлоуэй и соавторы [67] для MCI 2005 (комбинация летучих аминов и аминокарбоксилатных соединений) оценили концентрацию в зависимости от глубины через пять лет после обработки. Оценку проводили по содержанию аминов с помощью селективного электрода. Концентрация ингибитора превышала до 10 раз значение, достаточное для защиты от коррозии, несмотря на «вымывание».

В работе [68] описан опыт использования МИК производства Cortec основе аминокарбоксилата и 40% силанового водоотталкивающего средства при ремонте моста Рэндольф-авеню в Миннесоте. По данным последующего мониторинга в течение 10 лет, с использованием методов ИПП, ПС и анализа на содержание хлоридов, получено снижение скорости коррозии на обработанных участках до 67%.

Наряду с опытом применения МИК производства Cortec, известно значительное количество работ с применением составов этого же производителя в качестве добавок в бетон [3, 69, 70].

Таким образом, органические МИК являются наиболее широко представленной группой МИК. Большинство опубликованных исследований демонстрируют высокую эффективность для защиты стальной арматуры в бетоне при действии хлоридов. Положительные результаты получены для новых ЖБ конструкций, а также уже содержащих хлориды. Однако, встречаются единичные сообщения об отсутствии защитного действия или низкой эффективности органических МИК. Вероятно, такие эффекты связаны с конкретными

рецептурами бетона (повышенная плотность, большая толщина бетонного покрытия и др.) или недостаточным расходом обработки. Однако наличие таких сообщений является очередным подтверждением необходимости индивидуального подхода к обработке ЖБ конструкций. Авторы имеют в виду, что универсальный расход может быть неэффективным или завышенным. Для качественной обработки МИК желательно проведение измерений прочности и проницаемости бетона, глубины расположения арматуры, концентрации хлоридов и т.д.

Органические электромиграционные ингибиторы коррозии (ЭМИК)

В последние годы для повышения проникающей способности МИК предложены метолы электромиграции. Во время нанесения катионы в ингибиторе коррозии перемещаются с бетонного покрытия на катод (стальную арматуру), в то время как хлорид-ионы от арматуры из бетона к внешнему аноду [26].

ЭМИК могут быть непосредственно нанесены на поверхность для нового бетонного строительства, либо для восстановления поврежденного бетона [71]. ЭМИК, как правило, содержат амин, аминоспирт и компонент, образующий соль с аминоспиртом [72].

Мангаяркараси и Муралидхаран исследовали ингибиторы, содержащие 0,1 М гуанидина, 0,1 М тиосемикарбазида, 2 М триэтанолamina и 2 М этилацетата [73]. Ускоренное введение состава производили при наложении плотности тока $0,5 \text{ А/м}^2$. Изученный ЭМИК показал эффективность 88% для различных типов цементов и независимо от содержания хлоридов в образцах. Эффективность подтверждена методами ЭИС, тафелевских наклонов и гравиметрически.

Картик и соавторы применили близкую по составу смесь из гуанидинкарбоната, тиосемикарбазида, этилацетата и триэтанолamina на бетонной плите, содержащей хлориды. Показано, что основное действие было связано с заполнением пор бетона [74].

Сюй и соавторы [75] исследовали триэтилентетраамин (ТЭТА) в хлоридно-загрязненных бетонах. Введение вещества производили путем приложения электрического поля. Одновременно с этим, отмечено извлечение хлорид-ионов из бетонного покрытия. Эффективность экстракции хлоридов, повышение pH и миграция ТЭТА увеличивались по мере увеличения плотности тока, времени обработки и водоцементного соотношения для бетона.

Фей и соавторы [76] вводили четвертичную аммониевую соль имидазолина в качестве ЭМИК (рис. 1). Авторы показали концентрирование вещества у арматуры и снижение скорости коррозии от 1,3 до 6 раз по методу ПС (эффективность до 83%) при концентрации 0,1 М в зависимости от плотности тока миграции ($1\text{--}5 \text{ А/м}^2$).

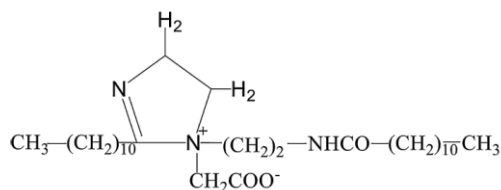


Рисунок 1. Структурная формула четвертичной аммониевой соли имидазолина [76].

Пэн и соавторы [77] также исследовали производное имидазолина, содержащее симметричную молекулярную структуру с двумя гетероциклами имидазолина и двумя длинными алкильными цепями лауриновой кислоты.

Особенность этих работ также заключается в том, что ингибитор коррозии мигрирует не с поверхности бетона, а из его объема (добавлен при изготовлении) к поверхности арматуры.

Несмотря на заявляемую эффективность ЭМИК, существует необходимость применения более сложного оборудования (в отличие от обычных распылителей низкого давления для «обычных» МИК). Также важными являются проблемы, связанные с приложением катодного тока к арматурным стержням. Перечисленные трудности могут быть существенным препятствием для широкого практического применения на реальных конструкциях такого рода составов.

Смешанные МИК

К смешанным МИК авторы относят составы, которые содержат в своем составе органические и неорганические вещества.

Больцони и соавторы [78] в течение четырех лет изучали влияние коммерческих МИК на основе амина и неорганических фосфатов (MIG-1) и алканоламина (MIG-2), выпуск которых начался в 2000 г. Контроль скорости коррозии осуществляли измерением ПС. Авторы показали, что составы способны задерживать начало коррозии только в тех случаях, когда бетон обработан до начала коррозии арматуры. Эффективность достигается за счет снижения коэффициента диффузии хлоридов, а не с увеличением критического концентрации хлоридов.

При этом МИК не приводят к сколько-нибудь заметному снижению скорости коррозии бетона, загрязненного хлоридами, независимо оттого, добавлен ли хлорид в смесь или проникает извне. Авторы отметили очень низкое проникновение ингибитора (ниже, чем для воды), которое ограничено только первыми 20 мм глубины в бетон по прошествии длительного времени.

Наиболее изученным МИК смешанного типа можно считать состав под торговым наименованием ИФХАН-80 (ИФХЭ РАН, Россия). Насколько можно судить, МИК содержит в своем составе неорганические и органические соли, а также вспомогательные компоненты для облегчения переноса вглубь бетонного покрытия [79]. Сообщается также о модификациях данного МИК под названиями ИФХАН-80М [80], а также ИФХАН-82, -83 [81]. Создатели проделали долгую работу от опытов в модельных жидких растворах [82] до натурных испытаний в качестве добавки в бетон [83] и МИК.

Показано, что оптимальное соотношение количества ингибитора и защитных

свойств достигается при расходе 0,5–0,6 л/м² бетонной поверхности [84]. Заявляется о способности проникать на глубину до 15–20 см в зависимости от плотности бетона или строительного раствора.

В работе [85] продемонстрировано заметное подавление анодного процесса после обработки ИФХАН-80 строительного раствора, в который добавляли 3 масс% NaCl при изготовлении и выдерживали во влажной атмосфере (75%) в течение 6 мес. Авторы отметили образование поверхностных пятен ржавчины, в то время как на стальное армирование в контрольных образцах без ингибитора наблюдали язвенную коррозию. В результате испытаний под навесом в городской промышленной атмосфере в зоне с умеренно-континентальным климатом (Тип атмосферы II, УХЛ-2 по ГОСТ 15150-69) в течение 12 месяцев показана способность ИФХАН-80 предотвращать образование пятен коррозии [86]. Независимой исследовательской группой электрохимическими методами с контролем ИПП и ПС показана эффективность ИФХАН-80 на уровне 83,9% и 87,5% для новых строительных растворов и при добавлении 3 мас% хлоридов (соответственно) [87]. Методика испытаний состояла из циклов увлажнения / высыхания с использованием 3% р-ра NaCl.

При сравнении с коммерческими МИК Sika Ferrogard 903 (SIKA, США) получены сопоставимые защитные свойства, а относительно MCI 2020 (Cortec, США) даже более высокие [88].

Известны также более новые разработки под наименованием ИФХАН-85, которые при меньшей концентрации подавляют коррозию стальной арматуры, однако на данный момент только в качестве добавки в новый бетон [89]

Применение смешанных МИК по представленным результатам характеризуется синергетическим эффектом, когда неорганические компоненты усиливают антикоррозионное действие органических. Содержание ПАВ облегчает транспортировку целевых компонентов к поверхности стальной арматуры и снижение скорости коррозии или пассивацию.

Органические МИК с гидрофобными компонентами.

Как было отмечено во введении, добавление в МИК компонентов, которые могут оказывать влияние на свойства бетонного покрытия, может приводить к усилению защитного эффекта. МИК на основе органофункциональных силанов (ОФС) показал многообещающие результаты [90].

Коппола и соавторы [91] сообщили о снижении диффузии хлоридов в бетоне, обработанном ОФС, на 75% независимо от массы, типа цемента и дозировки Cl, главным образом из-за водоотталкивающей природы силанов.

Гоял и соавторы [92] изучили по два коммерческих ингибитора на основе ОФС, аминокспирта и поверхностно-активных веществ и солей амина (МИК-5,6). После эксперимента в течение 70 сут эффективность составила 20–40%. Наибольшая эффективность 35–39% достигается с помощью ингибиторов коррозии на основе ОФС. Снижение эффективности наблюдается в ряду: ОФС > аминокспирты > МИК-5,6. Повышенная эффективность ОФС связана с гидрофобизирующей способностью.

Шевцов и Зарцын описали эффективность коммерческого МИК MasterProtect

8000 CI или Protectosil CIT (Master Builders, BASF), состоящего из изобутилтриэтоксисилана и 2-этиламиноэтанол. Показана способность подавлять до 90% скорость коррозии для строительных растворов с добавкой до 5 масс% NaCl при расходе состава 0,6 л/м² [93]. Отмечено увеличение УЭС более 20 раз после обработки. Другой коллектив провел [94] сравнение трех МИК (MasterProtect 8000 CI, ИФХАН-80 и MCI 2020) на бетоне класса В30 с добавлением 2,5 масс% CaCl₂ по ГОСТ 31383-2008. Авторы показали, что МИК тормозят коррозию стальной арматуры, инициированную хлоридами, в течение 90 суток. В случае инициирования при карбонизации бетона (фрагменты ребристых плит покрытия из мелкозернистого бетона возрастом около 70 лет) защитный эффект не получен.

Шевцов и соавторы также изучили эффективность нового поколения МИК под торговым наименованием MasterProtect 8500 CI (BASF), близкий по составу к MasterProtect 8000 CI [95]. Образцы нового строительного раствора с расходом 0,6 л/м². Авторы также получили рост УЭС не менее 20 раз. В течение 22 циклов погружения в 3% р-р NaCl образцы с MasterProtect 8500 CI сохранили пассивное состояние арматуры, в то время как для контрольных образцов активация наступала уже после первого погружения в хлориды и скорость коррозии увеличивалась логарифмически (контроль по методу поляризационного сопротивления). Таким образом, изученный состав не менее 22 раз увеличивает время до начала коррозии и на порядки снижает скорость коррозии.

Опубликованы результаты с высокими антикоррозионными свойствами МИК НАЕНЫТЕХ Protectoseal CI (АО «ХАНИ МАСТЕР», Россия) при расходе 0,6–0,9 л/м². Коммерческий продукт представляет собой смесь органических ингибиторов на основе аминсоединений. Авторы заявляют о способности проникать в бетоны класса В25 на глубину до 15 см, а при наличии 3 масс% хлоридов – до 6 см [96]. При тестировании по ГОСТ 31383-2008 получено снижение анодной плотности тока более 30 и 50 раз через 3 и 6 месяцев испытаний соответственно (в образцы предварительно вводили 2,5 масс% хлорида). Влияние на УЭС не известно.

Органические МИК с гидрофобизирующими компонентами характеризуются наибольшей глубиной проникновения в бетонное покрытие, одновременно с этим снижается содержание влаги в бетоне и проницаемость для хлоридов. При этом не отмечены случаи, когда при испытаниях не получена высокая эффективность защиты. С высокой долей уверенности можно предполагать, что такой тип МИК является наиболее эффективным и долговечным вариантом защиты от коррозии стальной арматуры в бетоне при воздействии хлоридов.

Заключение

Представлен литературный обзор исследований по теме МИК для защиты стальной арматуры в бетоне при воздействии хлоридов. Большинство коммерческих ингибиторов производятся из смеси химических веществ, состав которых неизвестен и не раскрывается производителем (коммерческая тайна). В связи с этим точные рецептуры не могли быть представлены.

Неорганические МИК являются одними из первых составов в данной

области. Однако они не получили широкого распространения по причине невысокой проникающей способности, взаимодействия с цементным камнем и возможного негативного влияния на экологию.

Органические МИК относятся к наиболее изученным и коммерчески доступным продуктам, особенно МИК на основе аминов и аминокислот. Представлены обширные результаты исследований со всего мира. В большинстве случаев показана возможность эффективного снижения скорости коррозии для новых и содержащих хлориды бетонов. Однако ряд публикаций сообщает о незначительном или отсутствующем эффекте. Вероятно, это связано с характеристиками бетона (плотность, концентрация хлоридов, толщина покрытия), а также с условиями эксплуатации, при которых МИК может испаряться или вымываться в окружающую среду.

МИК на основе смеси органических и неорганических ингибиторов, а также вспомогательных веществ, характеризуются синергетическим эффектом, который приводит к повышению антикоррозионных свойств.

Дополнение органических МИК гидрофобизирующими компонентами на основе органосиликоновых соединений увеличивает краевой угол смачивания в порах, уменьшает содержания влаги в бетоне и снижает проницаемость для хлоридов. Перечисленные эффекты усиливают антикоррозионный эффект за счет влияния на бетонное покрытие. Дальнейшие исследования и оптимизация рецептур МИК по-прежнему необходимы для обеспечения долговременной защиты железобетона в средах с высоким содержанием хлоридов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Приморского отделения, Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра (VB.Đ1.11/23).

Конфликт интересов

Нет.

Список литературы

1. А.Г. Зоткин, *Бетон и бетонные конструкции* – Ростов-на-Дону : Феникс, 2019, 328 с. ISBN 978-5-4323-0106-2.
2. V.Q. Dang, Y. Ogawa, P.T. Bui and K. Kawai, Effects of chloride ions on the durability and mechanical properties of sea sand concrete incorporating supplementary cementitious materials under an accelerated carbonation condition, *Construct. Build. Mater.*, 2021, **274**, 122016. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2020.122016](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122016).
3. M. Shen, A. Furman and A. Hansen, Protecting concrete reinforcement using admixture with migrating corrosion inhibitor and water repellent component, *NACE CORROSION – NACE*, 2014, **4250**, NACE-2014-4250.
4. K. Osterminski, *Zur voll-probabilistischen Modellierung der Korrosion von Stahl in Beton: Ein Beitrag zur Dauerhaftigkeitsbemessung von Stahlbetonbauteilen*: Dis., Dr.-Ing., München, 2013, 211 p.

5. M. Ormellese, M. Berra, F. Bolzoni and T. Pastore, Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures, *Cem. Concr. Res.*, 2006, **36**, no. 3, 536–547. doi: [10.1016/j.cemconres.2005.11.007](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.007).
6. J.S. Reoua and K.Y. Ann, The electrochemical assessment of corrosion inhibitor effect of calcium nitrite in blended concretes, *Mater. Chem. Phys.* 2008, **109**, 526–533. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.12.030](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.030).
7. G. Batis and P. Pantazopoulou, Advantages of the simultaneous use of corrosion inhibitors and inorganic coatings, *Cement and Concrete Technology in the 2000s Second International Symposium*. 2000, 474–483.
8. A. Brenna, S. Beretta, M. Berra, M.V. Diamanti, M. Ormellese, T. Pastore, M.P. Pedferri and F. Bolzoni, Effect of polymer modified cementitious coatings on chloride-induced corrosion of steel in concrete, *Struct. Concr.*, 2019, 1–13. doi: [10.1002/suco.201900255](https://doi.org/10.1002/suco.201900255).
9. M.V. Diamanti, A. Brenna, F. Bolzoni, M. Berra, T. Pastore and M. Ormellese, Effect of polymer modified cementitious coatings on water and chloride permeability in concrete, *Constr. Build. Mater.*, 2013, **49**, 720–728. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2013.08.050](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.050).
10. M. Ormellese, F. Bolzoni, S. Goidanich, M.P. Pedferri and A. Brenna, Corrosion inhibitors in reinforced concrete structures Part 3—migration of inhibitors into concrete, *Cor. Eng., Sci. Tech.*, 2011, **46**, no. 4, 334–339. doi: [10.1179/174327809X419230](https://doi.org/10.1179/174327809X419230).
11. T.A. Söylev and M.G. Richardson, Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report, *Constr. Build. Mater.*, 2008, **22**, no. 4, 609–622. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2006.10.013](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.10.013).
12. F. Bolzoni, S. Goidanich, L. Lazzari and M. Ormellese, Corrosion inhibitors in reinforced concrete structures. Part 2 – Repair system, *Cor. Eng., Sci. Tech.*, 2006, **41**, no. 3, 212–220. doi: [10.1179/174327806X111234](https://doi.org/10.1179/174327806X111234).
13. A. Goyal, H.S. Pouya, E. Ganjian and P. Claisse, A review of corrosion and protection of steel in concrete, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2018, **43**, 5035–5055. doi: [10.1007/s13369-018-3303-2](https://doi.org/10.1007/s13369-018-3303-2).
14. H.E. Jamil, A. Shrirri, R. Boulif, M.F. Montemor and M.G.S. Ferreira, Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor, *Cem. Concr. Compos.*, 2005, **27**, 671–678. doi: [10.1016/j.cemconcomp.2004.09.019](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.019).
15. J. Tritthart, Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete, *Cem. Concr. Res.*, 2003, **33**, 829–834. doi: [10.1016/S0008-8846\(02\)01067-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01067-0).
16. A. Tiwari, S. Goyal, V. Luxami, M.K. Chakraborty and G. Prabhakar, Assessment of corrosion inhibition efficiency of generic compounds having different functional groups in carbonated pore solution with chlorides and migration ability in concrete, *Constr. Build. Mater.*, 2021, **290**, 123275. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.123275](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123275).
17. B. Elsener, M. Büchler, F. Stalder and H. Böhni, Migrating Corrosion Inhibitor Blend for Reinforced Concrete: Part 1. Prevention of Corrosion, *Corrosion*, 1999, **55**, no. 12. doi: [10.5006/1.3283953](https://doi.org/10.5006/1.3283953).

-
18. P. Kern and D. Landolt, Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance, *Electrochim. Acta*, 2001, **47**, no. 4, 589–598. doi: [10.1016/S0013-4686\(01\)00781-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00781-2).
 19. F. Violetta, F. Munteanu and F.D. Kinney, *Proc. Int. Conf. «Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete»* Nizza, Italy. 2000, Paper 255.
 20. J.K. Buffenbarger, M.A. Miltenberger, B.D. Miller and H.L. Casal, *Proc. Int. Cong. on «Materials Week-Session E1: Corrosion of Steel in Concrete»*, Munich, Germany, 2000.
 21. J.P. Broomfield, Corrosion inhibitors for steel in concrete, *Concrete*, 1999, **33**, no. 6, 44–47.
 22. D. Bjegovic, B.A. Miksic and R.D. Stehly, Test protocols for migrating corrosion inhibitors (MCI) in reinforced concrete, *Mater. Cor.*, 2000, **51**, no. 6, 444–452. doi: [10.1002/1521-4176\(200006\)51:6%3C444::AID-MACO444%3E3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200006)51:6%3C444::AID-MACO444%3E3.0.CO;2-O).
 23. D. Bjegovic and B.A. Miksic, Topically Applied migrating corrosion inhibitors for Reinforced Concrete Protection, *EuroCorr 2000*, London, England, 2000
 24. A.S. Abdulrahman, M. Ismail and M.S. Hussain, Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review, *Sci. Res. Essays.*, 2011, **6**, no. 20, 4152–4162. doi: [10.5897/SRE11.1051](https://doi.org/10.5897/SRE11.1051).
 25. C. Venkatesh, S.K. Mohiddin and N. Ruben, Corrosion inhibitors behaviour on reinforced concrete – a review, *Sustainable Construction and Building Materials: Select Proceedings of ICSCBM 2018*, 2018, 127–134. doi: [10.1007/978-981-13-3317-0_11](https://doi.org/10.1007/978-981-13-3317-0_11).
 26. İ. Topçu and A. Uzunömeroğlu, Use of Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete, *Conference: 4. International Conference on Civil Environmental, Geology and Mining Engineering (ICOCEM- Trabzon 2019)*, 2019, 34–50.
 27. F. Bolzoni, A. Brenna and M. Ormellese, Recent advances in the use of inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete, *Cem. Concr. Res.*, 2022, **154**, 106719. doi: [10.1016/j.cemconres.2022.106719](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106719).
 28. S. Yuvaraj, K. Nirmalkumar, V.R. Kumar, R. Gayathzri and K. Mukilan, S. Shubikksha, Influence of corrosion inhibitors in reinforced concrete—A state of art of review, *Mater. Today: Proceedings*. 2022, **68**, 2406–2412. doi: [10.1016/j.matpr.2022.09.118](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.118).
 29. A.D. Portanguen, W. Prince, T. Lutz and G. Arliguie. Detection or quantitative analysis of a corrosion inhibitor, the sodium monofluorophosphate, in concrete, *Cem. Concr. Compos.*, 2005, **27**, 679–687. doi: [10.1016/j.cemconcomp.2004.11.002](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.11.002).
 30. C. Andrade, C. Alonso, M. Acha and B. Malric, Na₂PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete, *Cem. Concr. Res.*, 1996, **25**, 405–415. doi: [10.1016/S0008-8846\(96\)85028-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85028-9).
 31. A. Raharinaivo and B. Malric, Performance of monofluorophosphate inhibiting corrosion of steel in reinforced concrete structures, In: *International conference on corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures*. Orlando, USA; 1998

-
32. C.L. Page, Aspects of the performance of corrosion inhibitors applied to reinforced concrete, In: *Proceedings of the ninth european symposium on corrosion inhibitors*. Italy: University of Ferrara; 2000, **1**, 261–276.
 33. R. Palmer and B. Malric, Surface applied inhibitors: conditions for application and control of penetration, In: *International congress on advanced materials, their processes and applications*. Munich, Germany; 2000.
 34. C. Monticelli, A. Fringnani and G. Trabaneli, Study on corrosion inhibitors for concrete application, *Cem. Concr. Res.*, 2000, **30**, no. 4, 635–642. doi: [10.1016/S0008-8846\(00\)00221-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00221-0).
 35. T. Chaussadent, V. Nobel-Pujol, F. Farcas, M. Isabelle and C. Fiaud, Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements, *Cem. Concr. Res.*, 2006, **36**, no. 3, 556–561. doi: [10.1016/j.cemconres.2005.09.006](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.09.006).
 36. F. Tittarelli, A. Mobili and T. Bellezze, The use of a Phosphate-based migrating corrosion inhibitor to repair reinforced concrete elements contaminated by chlorides, *IOP conference series: materials science and engineering*, IOP Publishing, 2017, **225**, no. 1, 012106. doi: [10.1088/1757-899X/225/1/012106](https://doi.org/10.1088/1757-899X/225/1/012106).
 37. H. Tatematsu and T. Sasaki, Repair materials system for chloride-induced corrosion of reinforcing bars, *Cem. Concr. Com.*, 2003, **25**, 123–129. doi: [10.1016/S0958-9465\(01\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00059-2).
 38. M.M. Page, C.L. Page, V.T. Ngala and D.J. Anstice, Ion chromatographic analysis of corrosion inhibitors in concrete, *Constr. Build. Mater.*, 2002, **16**, 73–81. doi: [10.1016/S0950-0618\(02\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00017-X).
 39. X.Y. Wang, S. Lee and H. Cho, Penetration properties and injecting conditions of corrosion inhibitor for concrete, *Constr. Build. Mater.*, 2021, **284**, 122761. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.122761](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122761).
 40. H. Zheng, W. Li, F. Ma and Q. Kong, The effect of a surface-applied corrosion inhibitor on the durability of concrete, *Constr. Build. Mater.*, 2012, **37**, 36–40. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2012.07.007](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.007).
 41. B. Elsener, M. Buchler, F. Stalder and H. Bohni, Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: part 2 – Inhibitor as repair strategy, *Corrosion*, 2000, **56**, no. 7, 727–732. doi: [10.5006/1.3280576](https://doi.org/10.5006/1.3280576).
 42. W. Morris and M. Vazquez, A migrating corrosion inhibitor evaluated in concrete containing various contents of admixed chlorides, *Cem. Concr. Res.*, 2002, **32**, 259–267. doi: [10.1016/S0008-8846\(01\)00669-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00669-X).
 43. W. Morris, A. Vico and M. Vazquez, The performance of a migrating corrosion inhibitor suitable for reinforced concrete, *J. App. Electrochem.*, 2003, **33**, 1183–1189. doi: [10.1023/B:JACH.0000003869.70729.3c](https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000003869.70729.3c).
 44. G. Batis, A. Routoulas and E. Rakanta, Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar, *Cem. Concr. Comp.*, 2003, **25**, no. 1, 109–115. doi: [10.1016/S0958-9465\(01\)00047-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00047-6).
 45. A.U. Malik, I. Andijani, F. Al-Moaili and G. Ozair, Studies on the performance of migratory corrosion inhibitors in protection of rebar concrete in Gulf seawater environment, *Cem. Concr. Comp.*, 2004, **26**, no. 3, 235–242. doi: [10.1016/S0958-9465\(03\)00042-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00042-8).

-
46. L. Fedrizzi, F. Azzolini and P.L. Bonora, The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides, *Cem. Concr. Res.*, 2005, **35**, no. 3, 551–561. doi: [10.1016/j.cemconres.2004.05.018](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.018).
 47. R. Vedalakshmi, K. Rajagopal and N. Palaniswamy, Determination of migration efficiency of amino alcohol based migrating corrosion inhibitor through concrete, *Cor. Eng., Sci. Tech.*, 2009, **44**, no. 1, 20–31. doi: [10.1179/174327808X272405](https://doi.org/10.1179/174327808X272405).
 48. H.H.B. Zheng, W.H. Li, F.B. Ma and Q.L. Kong, The effect of a surface-applied corrosion inhibitor on the durability of concrete, *Constr. Build. Mater.*, 2012, **37**, 36–40. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2012.07.007](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.007).
 49. Z.Y. Liu, X.G. Zhou and X.L. Li, Effect of migrating corrosion inhibitor on corrosion rate of reinforcing steel in concrete with various admixed chloride, *App. Mech. Mat.*, 2012, **204**, 3146–3150. doi: [10.4028/www.scientific.net/AMM.204-208.3146](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.204-208.3146).
 50. J.S. Cai, C.C. Chen, J.Z. Liu and L. Shi, The protection of reinforcing steel in concrete by migrating corrosion inhibitor, *Key Eng. Mater.*, 2015, **629**, 136–143. doi: [10.4028/www.scientific.net/KEM.629-630.136](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.629-630.136).
 51. N. Song, W. Zixiao, L.I.U. Zhiyong, J. Zhou and D. Zheng, Study on improvement of durability for reinforced concrete by surface-painting migrating corrosion inhibitor and engineering application, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing. 2017, **167**, no. 1, 012072. doi: [10.1088/1757-899X/167/1/012072](https://doi.org/10.1088/1757-899X/167/1/012072).
 52. C. Sun, M. Sun, J. Liu, Z. Dong, L. Fan and J. Duan, Anti-Corrosion Performance of Migratory Corrosion Inhibitors on Reinforced Concrete Exposed to Varying Degrees of Chloride Erosion, *Materials*, 2022, **15**, no. 15, 5138. doi: [10.3390/ma15155138](https://doi.org/10.3390/ma15155138).
 53. H. Wang, M. Jiang, M. Hang, Y. Yang, X. Zhou, X. Liu and G. Xu, Inhibition resistance and mechanism of migrating corrosion inhibitor on reinforced concrete under coupled carbonation and chloride attack, *J. Build. Eng.*, 2023. **76**, 107398. doi: [10.1016/j.jobbe.2023.107398](https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107398).
 54. A.F. Theiss, C. Effting and A. Schackow, Influence of migrating inhibitor concentration on corrosion resistance of steel reinforcement in concrete, *Engenharia Civil UM*. 2023, 15–29. doi: [10.21814/ecum.4885](https://doi.org/10.21814/ecum.4885).
 55. S.H. Altushani and M.H. Almabrok, The effect of wetting-drying cycles on the properties of organic corrosion inhibitor concrete, *Int. J. Appl. Res.*, 2024, **10**, no. 1, 175–183. Doi: [10.22271/10-1-61-475](https://doi.org/10.22271/10-1-61-475)
 56. K. Zeng, W. Sun, L. Sun and L. Liu, Experimental Study on the Effect of Corrosion-inhibiting Admixtures on Chloride Corrosion Resistance of Concrete, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2024, **2736**, no. 1, 012042. doi: [10.1088/1742-6596/2736/1/012042](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2736/1/012042).
 57. D. Bjegovic and B. Miksic, Migrating Corrosion Inhibitor Protection of Concrete, *MP, NACE International*, 1999, **38**, no. 11.
 58. A. Eydelnant, B. Miksic and L. Gelner, Migrating Corrosion Inhibitor for Reinforced Concrete, *ConChem Journal*, 1993. no. 2, 38–43.
 59. M. Nagayama, H. Tamura and K. Shimosawa, Corrosion monitoring using embedded minisensors on rebars in concrete rehabilitated with a VCI, *General Building Research Corporation of Japan*. 1997.

-
60. B. Bavarian and L. Reiner, Improving durability of reinforced concrete structures using migrating corrosion inhibitors, *NACE CORROSION*. 2004, NACE-04323, 11 p.
 61. M. Shen and J. Hicks, Use of UV-Spectroscopy for Detection of MCI Migration Depth in Concrete, https://www.cortecvci.com/Publications/Papers/MCI_Migration.pdf.
 62. B. Bavarian and L. Reiner, Corrosion Inhibition of Steel Rebar in Concrete by Migrating Corrosion Inhibitors, *Eurocorr 2000*. London, UK, 2000.
 63. B. Bavarian and L. Reiner, Corrosion Protection of Steel Rebar in Concrete with Optimal Application of Migrating Corrosion Inhibitors, MCI 2022, *The Cortec Corporation*, 2003, **4119**.
 64. B. Bavarian and L. Reiner, Current progress in corrosion inhibition of reinforcing steel in concrete using migrating corrosion inhibitors, *NACE CORROSION*. 2006, NACE-06347.
 65. B. Bavarian and L. Reiner, Improving durability of reinforced concrete structures using migrating corrosion inhibitors, *NACE CORROSION*. NACE, 2004, NACE-04323.
 66. B. Bavarian, A. Oluwaseye, L. Reiner and J. Meyer, Migrating corrosion inhibitors to protect reinforced concrete structures, *NACE CORROSION*. – NACE, 2018, NACE-2018-11011.
 67. L. Holloway, K. Nairn and M. Forsyth, Concentration monitoring and performance of a migratory corrosion inhibitor in steel-reinforced concrete, *Cem. Concr. Res.*, 2004, **34**, no. 8, 1435–1440. doi: [10.1016/j.cemconres.2004.01.019](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.019).
 68. M. Drew, J.J. Meyer, J. Hicks and S. Nešić, Evaluation of migrating corrosion inhibitors used in the restoration and repair of reinforced concrete structures, *NACE CORROSION*. – NACE, 2012, NACE-2012-1420.
 69. P. Vrkljan, A. Furman and C. Chandler, Measuring the Effectiveness of Migration Corrosion Inhibitors MCI by Electrochemical Techniques, *ConChem International Exhibition & Conference*. Dusseldorf, Germany, 1997.
 70. H.E. Sørensen and J.M. Frederiksen, Investigation of the effect of Cortec corrosion inhibitors MCI 2000 and MCI 2023, AECLaboratory. Report no: AECLab99-001, 1999, 40 p. <https://www.cortecvci.com/publications/technical-papers/mci-migrating-corrosion-inhibitors-papers/mcictp7/>
 71. J. Kubo, Y. Tanaka, C.L. Page and M.M. Page, Application of electrochemical organic corrosion inhibitor injection to a carbonated reinforced concrete railway viaduct, *Constr. Build. Mater.*, 2013, **39**, 2–8. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2012.05.010](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.010).
 72. V.T. Ngala, C.L. Page and M.M. Page, Investigations of an ethanolamine-based corrosion inhibitor system for surface treatment of reinforced concrete, *Mater. Corros.*, 2004, **55**, 511–519. doi: [10.1002/maco.200303768](https://doi.org/10.1002/maco.200303768).
 73. G. Mangayarkarasi and S. Muralidharan, Electrochemical protection of steel in concrete to enhance the service life of concrete structure, *Proc. Eng.*, 2014, **86**, 615–622. doi: [10.1016/j.proeng.2014.11.087](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.087).
 74. S.P. Karthick, A. Madhavamayandi, S. Murlidharan and V. Saraswathy, Electrochemical process to improve the durability of concrete structures, *J. Build. Eng.*, 2016, **7**, 273–280. doi: [10.1016/j.jobbe.2016.07.005](https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2016.07.005).

-
75. C. Xu, W.L. Jin, H.L. Wang, Z.Y. Li and J.H. Mao, Organic corrosion inhibitor of triethylenetetramine into chloride contamination concrete by eletro-injection method, *Constr. Build. Mater.*, 2016, **115**, 602–617. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2016.04.076](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.076).
76. F.L. Fei, J. Hu, Q.J. Yu, J.X. Wei and Y.B. Nong, The effect of a tailored electro-migrating corrosion inhibitor on the corrosion performance of chloride-contaminated reinforced concrete, *Mater. Corros.*, 2015, **66**, no. 10, 1039–1050. doi: [10.1002/maco.201508231](https://doi.org/10.1002/maco.201508231).
77. C. Pan, X. Li and J. Mao, The effect of a corrosion inhibitor on the rehabilitation of reinforced concrete containing sea sand and seawater, *Materials*, 2020, **13**, no. 6, 1480. doi: [10.3390/ma13061480](https://doi.org/10.3390/ma13061480).
78. F. Bolzoni, A. Brenna, G. Fumagalli, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese and M. Peddeferri, Experiences on corrosion inhibitors for reinforced concrete. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 4, 254–278. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-4-254-278](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-254-278).
79. Н.Н. Андреев, И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, Т.Л. Зимина, В.Ф. Степанова и Л.П. Харитоновна, Сравнение защитных свойств мигрирующих ингибиторов коррозии, *Практика противокоррозионной защиты*, 2014, no. 1, 14.
80. E.V. Starovoitova, N.N. Andreev, I.A. Gedvillo and A.S. Zhmakina, On the Use of Surfactants in the Production of Migrating Corrosion Inhibitors, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2009, **45**, no. 7, 792–795. doi: [10.1134/S2070205109070077](https://doi.org/10.1134/S2070205109070077).
81. E.V. Starovoitova, I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina and N.N. Andreev, NitriteBenzoate Inhibitors for Protection against Corrosion of Steel Reinforcement in Concrete, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2010, **46**, no. 7, 793–796. doi: [10.1134/S2070205110070105](https://doi.org/10.1134/S2070205110070105).
82. N.N. Andreev, E.V. Starovoitova and N.A. Lebedeva, Steel Corrosion Inhibition by Benzoic Acid Salts in Calcium Hydroxide Solutions, *Prot. Met.*, 2008, **44**, no. 7, 688–691. doi: [10.1134/S0033173208070072](https://doi.org/10.1134/S0033173208070072).
83. I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina, N.N. Andreev, S.S. Veselyi, V.A. Karpov and D.S. Mikurov, Field tests of the efficiency of the corrosion inhibitor IFKhAN-80 for reinforcement steel in concrete under tropical conditions. 1. Contact protection, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 1408–1416. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-3](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-3).
84. N.N. Andreev, D.S. Bulgakov, I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina and S.S. Vesely, On penetration of IFKhAN-80 migrating corrosion inhibitor into cement stone, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 4, 238–245. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-4-238-245](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-238-245).
85. И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, Е.В. Старовойтова, В.Ф. Степанова, Т.Л. Зимина и Л.П. Харитоновна, О влиянии ингибитора ИФХАН-80 на коррозионно-электрохимическое поведение арматурной стали в бетоне, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, no. 12, 15–16.
86. N.N. Andreev, I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina, D.S. Bulgakov and S.S. Vesely, Environmental testing of the efficiency of IFKhAN-80, an inhibitor for corrosion protection of steel reinforcement in concrete, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 319–324. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-2).

-
87. N.L. Cao, D.S. Shevtsov, T.M.H. Le, V.C. Nguyen, D.A. Nguyen, V.K. Dong, V.T. Tran, I.V. Avetisyan and I.D. Zartsyn, Assessing the efficacy of IFKhAN-80 as a migrating corrosion inhibitor for reinforcing steel in new and chloride-contaminated concrete via polarization resistance method, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 2007–2021. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-6).
88. Н.Н. Андреев, Д.С. Булгаков, И.А. Гедвилло и А.С. Жмакина, О проникновении в цементный камень мигрирующего ингибитора коррозии ИФХАН-80, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, **12**, 24–28.
89. I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina, N.N. Andreev and S.S. Vesely, Protection of rusted reinforcing steel in concrete by IFKhAN-85 inhibitor, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 562–570. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-11](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-11).
90. N.S. Berke, B.E. Bucher, K.M. Ade and P.K. DeNicola, Organofunctional silane inhibitor surface treatment of concrete for corrosion, *Transp. Res. Rec.*, 2016, **2550**, 115–122. doi: [10.3141/2550-15](https://doi.org/10.3141/2550-15).
91. L. Coppola, D. Coffetti, E. Crotti, G. Gazzaniga and T. Pastore, Chloride diffusion in concrete protected with a silane-based corrosion inhibitor, *Materials*. 2020, **13**, 2001. doi: [10.3390/ma13082001](https://doi.org/10.3390/ma13082001).
92. A. Goyal, E. Ganjian, H.S. Pouya and M. Tyrer, Inhibitor efficiency of migratory corrosion inhibitors to reduce corrosion in reinforced concrete exposed to high chloride environment, *Constr. Build. Mater.*, 2021, **303**, 124461. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.124461](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124461).
93. D.S. Shevtsov and I.D. Zartsyn, Evaluation of the effectiveness of migrating corrosion inhibitors and hydrophobizers for protection against corrosion of steel reinforcement in concrete using bimetallic batch sensor, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 427–442. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-12).
94. З.У. Беппаев, Л.Х. Аствацатурова, С.А. Колодяжный, С.А. Вернигора и В.В. Лопатинский, Определение способности мигрирующих ингибиторов коррозии стали пассивировать корродирующую арматуру в железобетонных конструкциях, *Бетон и железобетон*, 2023, no. 5/6 (619), 33–43. doi: [10.37538/0005-9889-2023-5/6\(619\)-33-43](https://doi.org/10.37538/0005-9889-2023-5/6(619)-33-43).
95. D.S. Shevtsov, N.L. Cao, I.D. Zartsyn, V.C. Nguyen, Q.Q. Nong, H.Q. Le, D.A. Nguyen, E.S. Komarova, D.A. Zhikhareva, O.A. Kozaderov and A.T. Nguyen, Evaluation of the efficiency of the secondary corrosion protection of steel reinforcement bars in concrete using a bimetallic batch sensor, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1228–1237. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-19](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-19).
96. A.S. Tarasov, M.A. Khvastin, I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina, S.S. Vesely, N.N. Andreev and M.A. Chayko, On the depth of penetration of migrating corrosion inhibitor Haenytex Protectoseal CI into concrete, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 2327–2332. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-46](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-46).

Migrating inhibitors of chloride corrosion of steel reinforcement in concrete. Review.

N.L. Cao,^{1*} D.S. Shevtsov,^{2**} V.C. Nguyen,¹ D.A. Nguyen,¹ L.H. Quan,¹
V.T. Tran,¹ N.V. Trieu,¹ N.H. Nguyen,¹ I.D. Zartsyn² and D.V. Lebedev²

¹Seaside Branch, Joint Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology Center
(Nha Trang, Vietnam)

²Voronezh State University (Voronezh, Russia)

*Email: cnlinh0812@vrtc.org.vn

**Email: shevtsov@chem.vsu.ru

Abstract

A review of studies on migrating corrosion inhibitors (MCI) for the protection of steel reinforcement in concrete when exposed to chlorides is presented. Four MCI groups are considered: (1) Inorganic MCI; (2) Organic MCI, including electromigration corrosion inhibitors (EMCI); (3) Mixed MCI (a mixture of inorganic and organic MCI); (4) Organic MCI with hydrophobic components. Inorganic MCI were among the first to be studied. They are not widely used due to their low penetrating power, interaction with cement stone and possible negative impact on the environment. Organic MCI are well studied and commercially available, especially MCI based on amines and amino alcohols. In most cases, such mics effectively reduce the rate of corrosion both for new concretes that were not exposed to chlorides before treatment with an inhibitor, and for structures containing chlorides. Isolated studies have also reported their low effectiveness. Mixtures of organic and inorganic components in MCI often have a synergistic effect, which increases the anticorrosive effect. Modification of organic MCI with hydrophobic components enhances efficiency due to the additional effect on the concrete coating. In general, the use of MCI represents a promising and developing approach to prolonging the service life of reinforced concrete structures exposed to chlorides.

Keywords: *Migrating corrosion inhibitor; pitting corrosion; steel reinforcement; concrete.*

УДК 620.197.3

Возможность использования водного экстракта *Cupressus macrocarpa* (СМЕ) как экологически чистого ингибитора коррозии алюминия в растворе соляной кислоты

М.Э. Эйсса,¹ Э.Э. Эль-Катори,^{2,3} А. Эль-Хоссаини,⁴ Э.М. Эль-Хоссаини⁴ и А.С. Фауда^{4*}

¹Химический факультет, Колледж наук, Исламский университет имама Мохаммада ибн Сауда (IMSIU), Эр-Рияд 11623, Королевство Саудовская Аравия

²Химический факультет, Колледж наук, Университет Новой долины, Эль-Харга-72511, Египет

³Иракский университет Аль-Айен, Ти-гар, 64001, Ирак

⁴Химический факультет, Факультет наук, Университет Мансура, Мансура-35516, Египет

*E-mail: asfouda@hotmail.com

Аннотация

Cupressus – один из нескольких родов вечнозеленых хвойных деревьев семейства *Cupressaceae*, имеющих общее название кипарис. Эффективность экстракта *Cupressus macrocarpa* (СМЕ) в качестве ингибитора коррозии для Al в среде 1 М HCl была исследована с использованием гравиметрических методов (по потере массы образцов), потенциодинамической поляризации (ПДП), электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и электрохимической частотной модуляции (ЭЧМ). Химический состав СМЕ замедляет скорость коррозии Al и демонстрирует высокую эффективность ингибирования. Кроме того, результаты исследования показали возрастание ингибирующей способности экстракта при различных концентрациях, времени погружения и температуре. Для описания адсорбционного поведения экстракта на поверхности Al было протестировано уравнение Темкина. Исследование ПДП показало, что экстракт СМЕ действует как ингибитор коррозии смешанного типа. Согласно ЭИС, сопротивление переноса заряда (R_{ct}) возросла, а емкость двойного слоя (C_{dl}) снизилась. Экстракт адсорбируется на поверхности Al, охватывая большую площадь поверхности Al и, следовательно, ингибирующий эффект возрастает. Адсорбция экстракта на поверхности Al является спонтанной, согласно кинетическим и термодинамическим характеристикам, и стабильной. СМЕ ингибирует коррозионный процесс на поверхности Al посредством физической или химической адсорбции. Согласно полученным данным, СМЕ может применяться в качестве ингибитора коррозии для Al в 1 М HCl.

Ключевые слова: ингибирование коррозии, алюминий, соляная кислота, экстракт кипариса, изотрема Темкина.

Поступила в редакцию 19.04.2025 г.; После доработки 29.04.2025 г.; Принята к публикации 12.05.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-68-81](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-68-81)

Введение

Соляная и азотная кислоты часто используются в промышленности для кислотного травления и очистки, удаления ржавчины и кислотного декальцинирования [1]. В результате контроль процесса коррозии в присутствии кислых сред является важной темой, заслуживающей глубокого изучения. Создавая хелат на металлических поверхностях, большинство органических веществ и растительных экстрактов, используемых в качестве ингибиторов коррозии (ИК) для алюминия, предотвращают коррозию [2]. Эффективность экстракта зависит от стабильности образованного хелата [3]. Тип и природа заместителей, присутствующих в молекуле экстракта, в первую очередь определяют изменение эффективности ингибирования [4, 5]. В связи с текущими требованиями к ИК в окружающей среде, растет интерес к использованию натуральных продуктов, таких как экстракты листьев, семян или коры. В некоторых работах сообщалось об использовании натуральных продуктов в разработке зеленых ИК, эффективных для различных металлов в различных средах [6–12]. Например, авторы [13] использовали экстракт листьев *Passiflora edulia Sims* (PESLE) в качестве ИК для меди в H_2SO_4 . Эти результаты показывают, что антикоррозионная защита может достигать $\approx 96\%$ при 800 мг/л PESLE и с повышением температуры, антикоррозионная способность его может все еще достигать 95% при температуре 318 К.

Кроме того, в [14] экстракт листьев *Dalbergia odorifera* использовался в качестве ИК для стали X70 в среде H_2SO_4 , и его ингибирующая эффективность достигала 96% при 400 мг/л экстракта. Далее, 2,5-дигидрокси-1,4-дитиан (DDD) и 2,5-диметил-1,4-дитиан-2,5-диол (DTDD) являются пищевыми ароматизаторами, используемыми в качестве экологически чистых ИК для меди в среде 0,5 моль/л H_2SO_4 [15]. Эффективность антикоррозионной защиты DDD и DTDD достигала 99,6% и 98,9%, соответственно. Такие важные компоненты, как O, S, N и C, способствуют адсорбции молекул экстракта на поверхности металлов, создавая защитный слой, который ингибирует их коррозионное разрушение [16].

Влияние экстракта листьев *Phyllanthus amarus* и *Gossipium hirtsum* изучалось в других работах, и обнаружено, что максимальная эффективность ингибирования составляла 76% и 97% при 2,0 и 2,6 г/л, соответственно, на коррозию Al в щелочной среде [17, 18]. Максимальная эффективность ингибирования составляла 88% при оптимальной концентрации 9,9 г/л в случае экстракта листьев *Ambrosia maritime* [19].

Авторы [20] исследовали влияние гуаровой камеди на ингибирование коррозии углеродистой стали N80 в солевом растворе. Эффективность гуаровой камеди увеличивалась при более высоких концентрациях и более длительном времени погружения. Однако была замечена тенденция снижения эффективности ингибирования с ростом температуры. При 0,4 г/л гуаровой камеди в условиях 25°C она составляла 76,16%, но при повышении температуры до 50°C эффективность снижалась до 63,19%. Влияние *Berlinia grandiflora* и кешью на ингибирование коррозии мягкой стали в HCl изучалось описано в работе [21]. Эффективность ингибирования (при 20°C) для *Berlinia grandiflora* и кешью (при использовании 1 г/л каждого) составляла 92% и 75%, соответственно. Кроме того, эффективность ингибирования снижалась для них до 76% и 67% после 48 ч погружения, соответственно. Более того, после 24 часов погружения при температуре 60°C эффективность ингибирования для этих ИК, соответственно, составила 80% и 57%.

Целью настоящей работы является изучение химическими и электрохимическими методами ингибирования коррозии Al в 1 М HCl с применением СМЕ в качестве зеленого ИК. Для исследования морфологии поверхности были использованы несколько методов.

Материалы и методы

Экспериментальные методы

Материалы и растворы

Химический состав образцов Al (в %): Al 97,5, Fe 0,60, Cu 0,10, Mn 1,4, Cr 0,05 и Mg 0,05 были разрезаны на пластины 2×2×0,2 см, которые использовались для анализа поверхности и гравиметрии. Эти образцы были отшлифованы с использованием наждачной бумаги разной зернистости (400–1200), обезжирены с использованием ацетона и высушены фильтровальной бумагой перед взвешиванием [22]. Для дополнительных испытаний на коррозию эти образцы Al хранились в вакуумном эксикаторе [23]. Аналитическая 37% HCl была разбавлена дважды дистиллированной водой для создания агрессивного раствора (1 М HCl). Перед каждым экспериментом испытания раствора проводятся с фона. Затем раствор для коррозионных испытаний смешивали с ИК в определенной концентрации (мг/л) для гравиметрического и электрохимических исследований. Регистрировалось среднее значение каждого эксперимента. Общее название этого экстракта – кипарис Монтерей, он принадлежит к семейству *Cupressaceae*. Вторичные метаболиты, такие как флавоноиды, танины, сапонины, фенолы, терпены и эфирные масла, в изобилии содержатся в кипарисе Монтерей. Благодаря своим антибактериальным, противогрибковым, противовирусным, противопаразитарным, антиоксидантным, ранозаживляющим, эстрогенным, антикоагулянтным, противовоспалительным и инсектицидным свойствам дерева кипариса Монтерей широко использовались в

традиционных медицинских целях [24]. Мелкий порошок был приготовлен путем измельчения свежих листьев образца *Cupressus macrocarpa*. Порошкообразные материалы около 100 г погружали в 100 мл метанола, после чего встряхивали в течение 48 ч, фильтровали смесь и выпаривали метанол, получали твердое вещество, которое затем готовили к применению в качестве ИК [25]. Несколько анализов показали, что основными химическими компонентами *Cupressus macrocarpa* являются 3'-деметоксидигидродегидродикониферилловый спирт-9'-О- α -L-рамнопиранозид, в дополнение к 9 известным соединениям, как показано на схеме 1 [26].

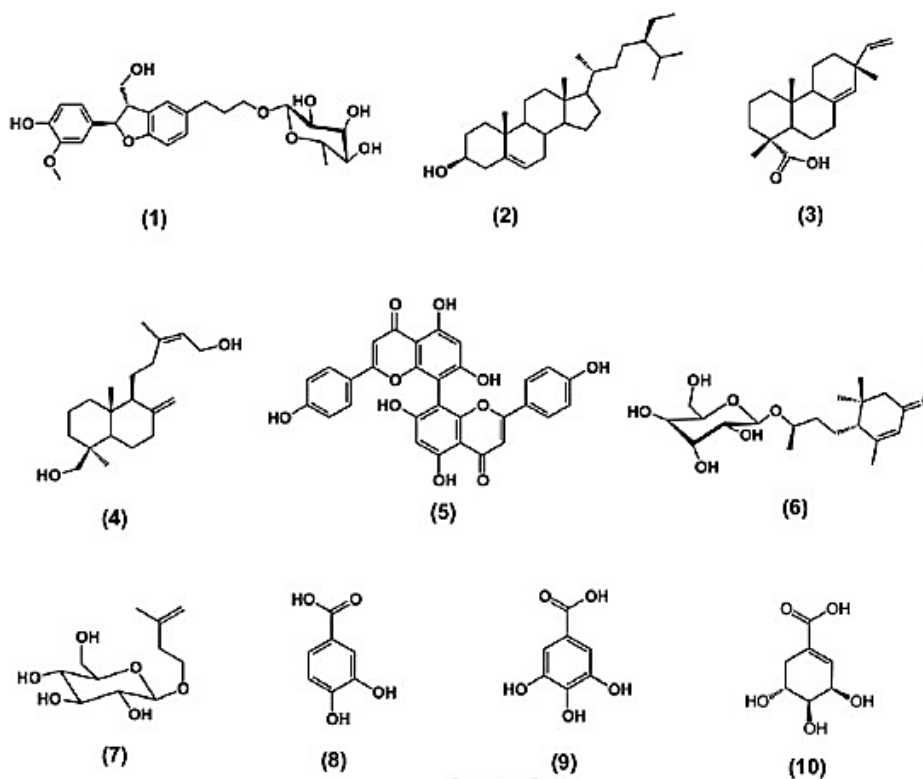


Схема 1. Химическая структура основных соединений экстракта кипариса крупноплодного

Методы, используемые для измерения параметров коррозионного процесса

Измерения потери массы образцов

Для измерения потери массы использовались образцы размером $2 \times 2 \times 0,2$ см. Пластины помещали в стеклянный стакан емкостью 100 мл в термостатируемую ванну с водой, и погружали в фоновый раствор с определенной концентрацией растительного экстракта или без нее. Для обеспечения воспроизводимости экспериментов трижды подвергали воздействию образцов для каждого условия, и средние потери массы записывались. Уравнение 1а использовалось для расчета

эффективности ингибирования (IE) и степени покрытия поверхности (Θ) исследуемого экстракта при коррозии Al [27]:

$$\% IE = \Theta \cdot 100 = [1 - (W/W^0)] \cdot 100 \quad (1a)$$

где W и W^0 – потери массы образца в присутствии экстракта и без него, соответственно.

Электрохимические измерения

Эти исследования выполнялись с помощью прибора Gamry Potentiostat/Galvanostat/ZRA (PCI300/4). В эксперимент включены три электрода: рабочий электрод (Al), противэлектрод (платиновая сетка) и электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод (SCE). Потенциодинамическая поляризация (ПДП) со скоростью $0,1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ проводилась в диапазоне от $-1,7 \text{ В}$ до $+0,4 \text{ В}$ (относительно SCE). Во время часового погружения в раствор потенциал разомкнутой цепи был постоянным, и эффективность ингибирования можно было определить в соответствии с уравнением:

$$\% IE = \Theta \cdot 100 = [1 - \frac{i_{\text{кор}}}{i_{\text{кор}}^0}] 100 \quad (1б)$$

где $i_{\text{кор}}$ и $i_{\text{кор}}^0$ – плотности тока коррозии соответственно с ингибиторами и без них.

Диаграмма ЭИС была получена от 100 кГц до 0,1 Гц с использованием десяти точек на декаду и среднеквадратичного сигнала переменного тока 5 мВ. ЭЧМ проводилась с использованием двух частот, 2,0 и 5,0 Гц. Базовая частота составляла 1,0 Гц. Мы использовали сигнал возмущения с амплитудой 10 мВ для обеих частот 2,0 и 5,0 Гц.

Измерения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Поверхность Al исследовалась с использованием техники СЭМ после воздействия 1,0 М HCl, как с исследуемым экстрактом, так и без него. Этот метод обеспечивает получение фотографии Al до и после погружения. В исследовании использовался прибор Jeol JSM-5400, модель A для СЭМ.

Результаты и их обсуждение

Метод измерения скорости коррозии образцов по потере массы

Потеря массы Al измерялась в различные промежутки времени как с различными концентрациями экстракта, так и без них. Кривые зависимости потеря массы – время, полученные для СМЕ, показаны на Рисунке 1. Обнаружено, что концентрация экстракта влияет на эффективность ингибирования коррозии, и кривые, полученные в присутствии СМЕ, значительно ниже, чем кривые для самой кислоты. Во всех случаях, увеличение концентрации экстракта сопровождалось уменьшением потери

массы Al и увеличением %IE. Эти результаты подтверждают, что исследуемый экстракт эффективен в качестве ИК Al в растворе соляной кислоты. Кроме того, обнаружено, что степень покрытия поверхности экстрактом (Θ) повышается с ростом концентрации экстракта в растворе HCl. Потеря массы Al измерялась в различные интервалы времени, как с различными концентрациями экстракта, так и без них.

Таблица 1. Значения %IE и $K_{кор}$ экстракта для растворения Al в 1 М HCl из экспериментов потери массы при измененных концентрациях СМЕ при 25°C

$C_{ин}$, мг/л	$K_{кор}$, мг/см ² ·мин	% IE
Фон	0,0433±0,003	—
50	0,0160±0,004	63,13
100	0,0150±0,002	65,32
150	0,0135±0,004	68,90
200	0,0101±0,005	76,62
250	0,0073±0,004	83,14
300	0,0056±0,006	86,16

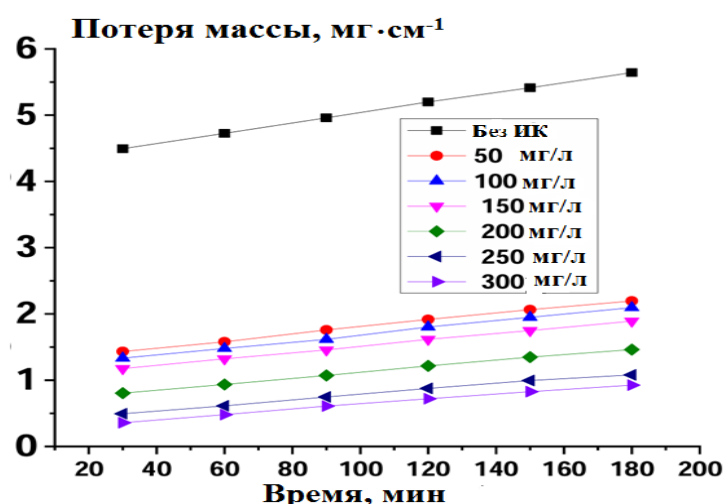


Рисунок 1. Зависимость потери массы образцов Al во времени в 1 М HCl при отсутствии и в присутствии разных доз СМЕ при 25°C.

Влияние температуры

Используя измерения потери массы, влияние температуры на скорость коррозии Al в 1 М HCl и с различными $C_{ин}$ экстракта исследовалось в диапазоне температур 298–

318 К. Как видно из Таблицы 1, для экстракта *Cupressus macrocarpa*, скорость коррозии снижается, а ингибирующая эффективность экстракта уменьшается с повышением температуры. Адсорбционное поведение на поверхности Al экстракта в исследуемом растворе указывает на его физическую адсорбцию.

В Таблице 2 представлены Θ и %IE при различных концентрациях СМЕ для коррозии Al в 1 М HCl на основе измерений потери массы при температурах от 298° до 318 К.

Изотермы адсорбции

Чтобы найти лучшую изотерму, тестировались уравнения Фрумкина, Темкина и Ленгмюра. Лучшая изотерма адсорбции выбиралась на основе значения коэффициента регрессии (R^2) для каждой тестируемой изотермы. В нашем исследовании величины R^2 были наиболее близки к единице для уравнения Темкина (Таблица 3), т.е. адсорбция СМЕ следует модели изотермы Темкина.

Она может быть выражена уравнением 2:

$$\Theta = (2,303/a) \cdot \log K_{\text{адс}} + (2,303/a) \cdot \log C_{\text{ин}} \quad (2)$$

где $K_{\text{адс}}$ – константа равновесия процесса адсорбции, a – параметр молекулярного взаимодействия. Зависимости Θ от $\log C_{\text{ин}}$ как линейные функции концентрации ингибитора (Рисунок 2). $K_{\text{адс}}$ связан со стандартной свободной энергией адсорбции $-\Delta G_{\text{адс}}^0$ следующим уравнением:

$$-\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT (K_{\text{адс}} 10^6) \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К), T – абсолютная температура (в К) и 10^6 – концентрация воды в растворе (мг/л).

Таблица 2. Влияние температуры на потерю массы, $K_{\text{кор}}$ и % IE при измененных концентрациях.

Температура, в °С	$C_{ин}$, мг/л	Потеря массы образца, мг/см ²	$K_{кор}$, мг/см ² ·мин ±0,003 до ±0,007	Θ	%IE
30	Фон	14,37	0,1197	–0,574	–57,4
	50	6,11	0,0510	0,596	59,6
	100	5,80	0,0484	0,630	63,0
	150	5,32	0,0443		
	200	4,12	0,0343	0,714	71,4
	250	3,39	0,0282	0,764	76,4
	300	2,86	0,0238	0,801	80,1
35	Фон	2,77	0,1731	–0,538	–53,8
	50	9,59	0,0799	0,576	57,6
	100	8,80	0,0734	0,637	63,7
	150	7,54	0,0629		
	200	6,82	0,0568	0,672	67,2
	250	6,09	0,0507	0,707	70,7
	300	4,83	0,0403	0,767	76,7
40	Фон	25,31	0,2109	–0,556	–55,6
	50	11,24	0,0937	0,581	58,1
	100	10,60	0,0884	0,615	61,5
	150	9,75	0,0812		
	200	8,72	0,0726	0,656	65,6
	250	7,09	0,0591	0,720	72,0
	300				
	Фон	25,42	0,2118	–	–

45	50	25,42	0,2118	–0,530	–53,0
	100	11,94	0,0995	0,567	56,7
	150	11,00	0,0917	0,601	60,1
		10,15	0,0845		
	200	8,82	0,0735	0,653	65,3
	250	7,09	0,05901	0,721	72,1
	300	6,43	0,0536	0,747	74,7

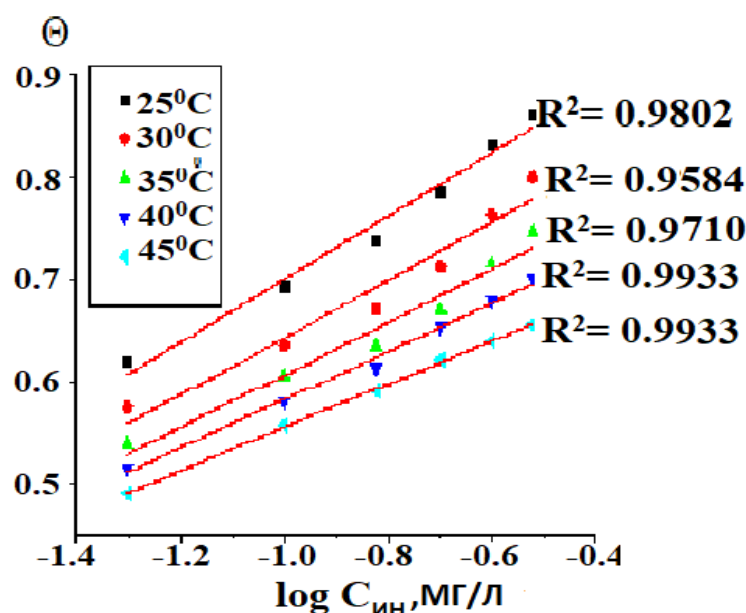


Рисунок 2. Изотермы Темкина СМЕ, полученные при растворении Al в 1 М HCl из гравиметрических измерений.

Значения $K_{\text{адс}}$ и свободной энергии $-\Delta G_{\text{адс}}^0$, рассчитанные по изотерме Темкина, приведены, соответственно, в Таблице 3. Отрицательное значение $\Delta G_{\text{адс}}^0$ показывает спонтанность процесса адсорбции и устойчивость адсорбированного слоя на поверхности металла [28]. Как правило, значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ близкие к -20 кДж/моль или менее отрицательные, связаны с электростатическими взаимодействиями между заряженными молекулами и металлом (физическая адсорбция), тогда как близкие к -40 кДж/моль или более отрицательные указывают на перенос заряда между органическими молекулами и поверхностью металла (хемосорбция). В нашем случае

величина $\Delta G_{\text{адс}}^0$ (-20 кДж/моль $< \Delta G_{\text{адс}}^0$ и < -40 кДж/моль) предполагает, что соединение является физически и химически адсорбированным на поверхности.

Таблица 3. Параметры адсорбции СМЕ в 1 М HCl, полученные из изотермы Темкина при различных температурах.

Температура, °C	$K_{\text{адс}}$, л/мг	R^2	$-\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{адс}}^0$, кДж/моль
25	1,90	0,9802	28,7	28,68	192,6
30	1,85	0,9513	29,1		190,8
35	2,11	0,9734	29,9		190,3
40	2,75	0,9523	31,1		191,1
45	3,84	0,9804	32,4		192,2

Зависимость $-\Delta G_{\text{адс}}^0$ от T (Рисунок 3) дает теплоту адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}^0$ и энтропию $\Delta S_{\text{адс}}^0$ в соответствии с термодинамическим основным уравнением 4:

$$-\Delta G_{\text{адс}}^0 = \Delta H_{\text{адс}}^0 - \Delta S_{\text{адс}}^0 \quad (4)$$

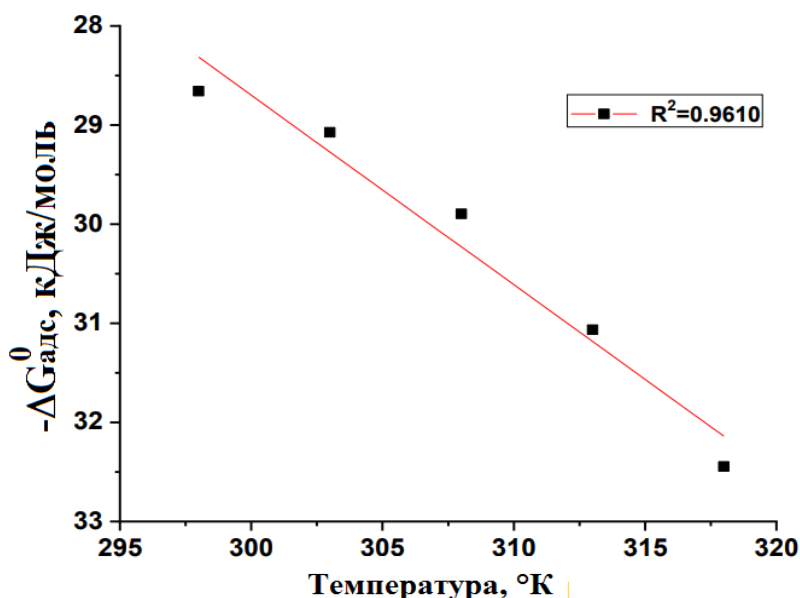


Рисунок 3. Зависимость $-\Delta G_{\text{адс}}^0$ от T для адсорбции СМЕ на поверхности Al в 1 М HCl при различных температурах.

Таблица 3 наглядно показывает хорошую зависимость $\Delta G_{\text{адс}}^0$ от T , что указывает на хорошую корреляцию между термодинамическими параметрами. В 1 М HCl вычисленные положительные значения $\Delta H_{\text{адс}}^0$ для адсорбции экстракта предполагают, что СМЕ может быть химически адсорбирован. Когда экстракт присутствует в 1 М HCl, значения $\Delta S_{\text{адс}}^0$ положительны. Это предполагает, что увеличение беспорядка имеет место при переходе от реагентов к реакционному комплексу, адсорбированному металлом [29], и из-за замены молекул воды молекулами ингибитора.

Кинетико-термодинамические параметры коррозии

Параметры активации процесса коррозии были определены при различных температурах, как с СМЕ, так и без него. Энергия активации (E_a) была рассчитана с использованием уравнения Аррениуса 5:

$$K_{\text{кор}} = A \exp (E_a^* / RT) \quad (5)$$

где E_a^* – энергия активации, а A – предэкспоненциальный множитель [30].

На Рисунке 4 показано изменение логарифма скорости коррозии как функции обратной температуры.

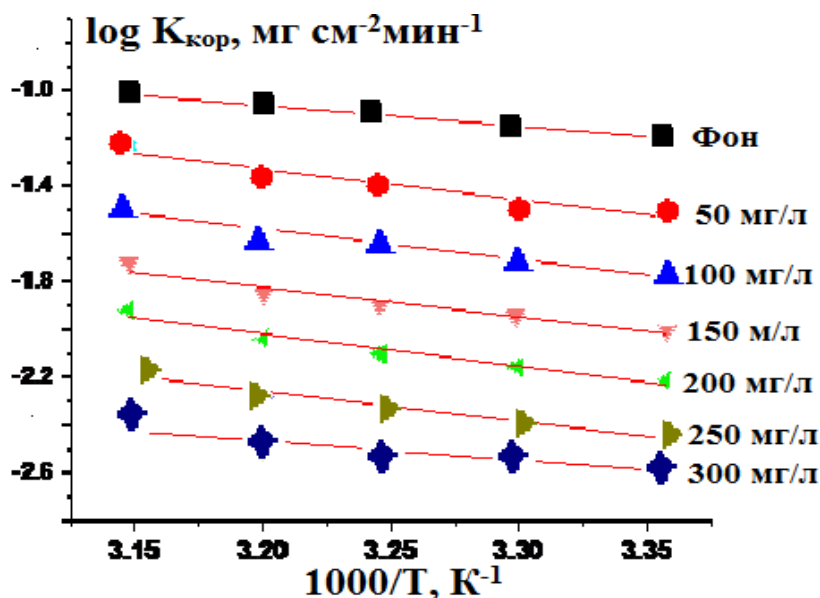


Рисунок 4. Зависимости Аррениуса для Al после 120 мин погружения в 1 М HCl без и в присутствии различных добавок СМЕ.

Энергии активации, рассчитанные по соотношению Аррениуса в Таблице 4 для различных концентраций ингибитора в HCl, определяются с помощью линейной регрессии (Рисунок 4).

Таблица 4. Параметры активации коррозии Al в отсутствие и в присутствии различных концентраций СМЕ в 1 М HCl.

$C_{инг}$, мг/л	E_a^* , кДж/моль	ΔH^* , кДж/моль	$-\Delta S^*$, Дж/моль · К
50	25,5	23,1	199,4
100	25,6	22,9	204,7
150	25,9	23,2	211,8
200	27,1	24,4	208,4
250	27,4	24,7	218,6
300	27,7	25,0	250,4

Эти результаты показывают увеличение энергий активации для различных концентраций ИК по сравнению с чистой HCl. Увеличение может быть вызвано либо физической адсорбцией, которая происходит на первом этапе [25], либо уменьшением адсорбции молекул ингибитора на поверхности Al с ростом температуры. Кроме того, согласно уравнению переходного состояния (уравнение 6), ΔH^* и ΔS^* активации были рассчитаны через наклон и отсекаемый отрезок прямых линий, полученных из $\log CR/T$ против $1/T$, соответственно (Рисунок 5), либо уменьшением адсорбции молекул ингибитора на поверхности Al с ростом температуры.

$$K_{кор} = (RT/Nh) \exp(\Delta S^*/R) \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (6)$$

Величины ΔH^* ведут себя так же, как и величины E_a^* . Увеличение значений энтальпии в ингибированном растворе по сравнению с эталонным электролитом указывает на более высокую эффективность защиты и бурное растворение Al в неингибированном растворе [31, 32]. Кроме того, положительные значения ΔH^* в ингибированных и неингибированных растворах иллюстрируют эндотермическую природу процесса растворения Al. Все величины результатов E_a^* были выше соответствующих величин ΔH_a , доказывая, что газообразная реакция, такая как выделение водорода, должна вносить вклад в процесс коррозии. Положительный знак энтальпии (ΔH^*) отражает эндотермическую природу процесса растворения Al. Значения энтропий (ΔS^*) подразумевают, что активированный комплекс на этапе определения скорости представляет собой этап ассоциации, а не диссоциации. Это

означает, что при переходе от реагентов к активированному комплексу уменьшается разупорядоченность [33, 34].

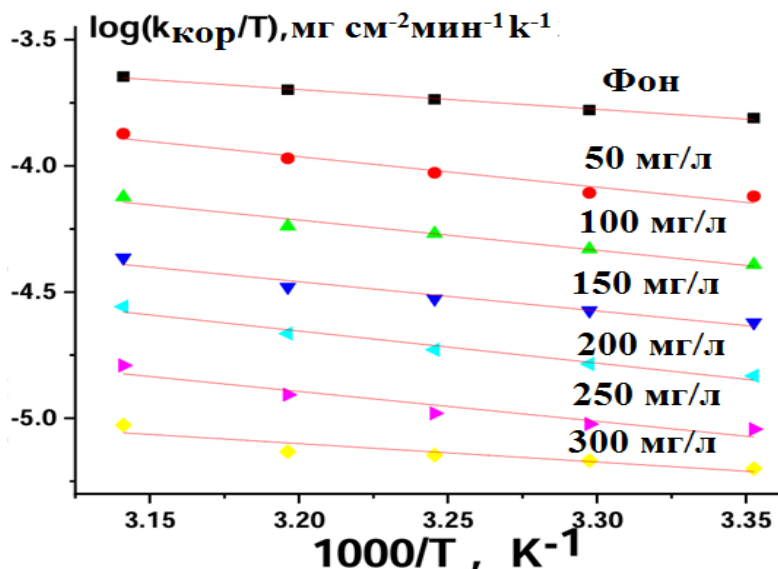


Рисунок 5. Изменение переходного состояния для Al после 120 минут погружения его образца в 1 М НСl при отсутствии и наличии измененной дозы СМЕ.

Измерения ПДП

На Рисунке 6 показаны потенциодинамические поляризационные кривые Al в 1 М НСl при различных концентрациях при 25°C с экстрактом и без него. В Таблице 5 перечислены параметры коррозионного процесса, такие как эффективность ингибирования (%IE), катодный (β_c) и анодный (β_a) наклоны Тафеля, плотности тока коррозии ($i_{\text{кор}}$) и потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$).

Из Рисунка 6 видно, что при добавлении экстракта поляризационные кривые изменяются в сторону более отрицательных потенциалов и более низких плотностей тока. Этот результат демонстрирует способность экстракта предотвращать кислотную коррозию алюминия [35]. На анодное растворение Al и процессы катодного восстановления влияют добавки экстракта, что позволяет предположить, что экстракт можно отнести к категории ИК смешанного типа. Кроме того, линии Тафеля выходят из кривых катодного тока – потенциала, указывая на то, что реакция выделения водорода регулируется активацией. Можно сделать вывод, что экстракт изменяет механизм процесса восстановления, поскольку значения катодного наклона Тафеля в его присутствии отличаются от значений в его отсутствие [36]. При 300 мг/л эффективность ингибирования достигает 83,7%.

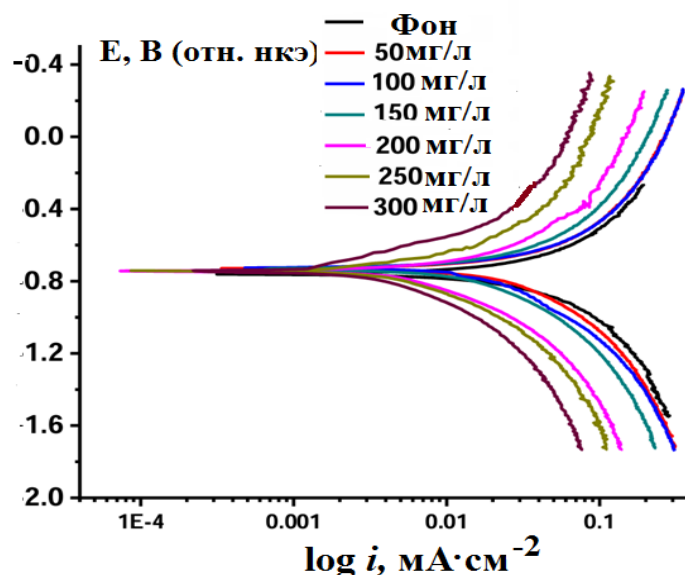


Рисунок 6. Кривые ПДП при растворения Al в 1 М HCl при отсутствии и присутствии разных доз СМЕ при 25°C.

Таким образом, экстракт является хорошим ИК. По мере добавления экстракта значение $i_{кор}$ упало, увеличив %IE. Когда сравниваются значения $E_{кор}$ фонового раствора, они изменяются одновременно с добавлением экстракта, т. е. $< \pm 85$ мВ, указывая на то, что экстракт является ИК смешанного типа при защите Al от коррозии.

Таблица 5. ПДП ($E_{кор}$, $i_{кор}$, наклоны Тафеля (β_a , β_c), Θ и %IE) Al в 1 М HCl при 25°C для экстракта кипариса макрокарпы.

$C_{инь}$, мг/л	$-E_{кор}$, мВ отн. н.к.э.	$i_{кор}$, мА/см ²	β_a , мВ дек ⁻¹	$-\beta_c$, мВ дек ⁻¹	$K_{кор} \cdot 10^3$, мм/год	Θ	%IE
0	761	276	251	221	163	–	–
50	727	130	155	205	69	0,529	52,9
100	735	115	145	125	57	0,583	58,3
150	721	95	66	118	47	0,656	65,6
200	743	65	61	115	21	0,764	76,4
250	731	55	65	105	12	0,801	80,1
300	751	45	64	100	9	0,837	83,7

Измерения ЭИС

ЭИС хорошо зарекомендовал себя и является мощным методом изучения процесса коррозии. Методом ЭИС исследовано ингибирующее действие СМЕ на коррозию в 1,0 М НСl. Диаграмма Найквиста и Боде (Рисунок 7) показывает одну емкостную цепь, что указывает на то, что перенос заряда в первую очередь стимулирует коррозию Al. Спектры импеданса оставались постоянными, что свидетельствует о том, что процесс коррозии не был затронут ингибиторами [37–41].

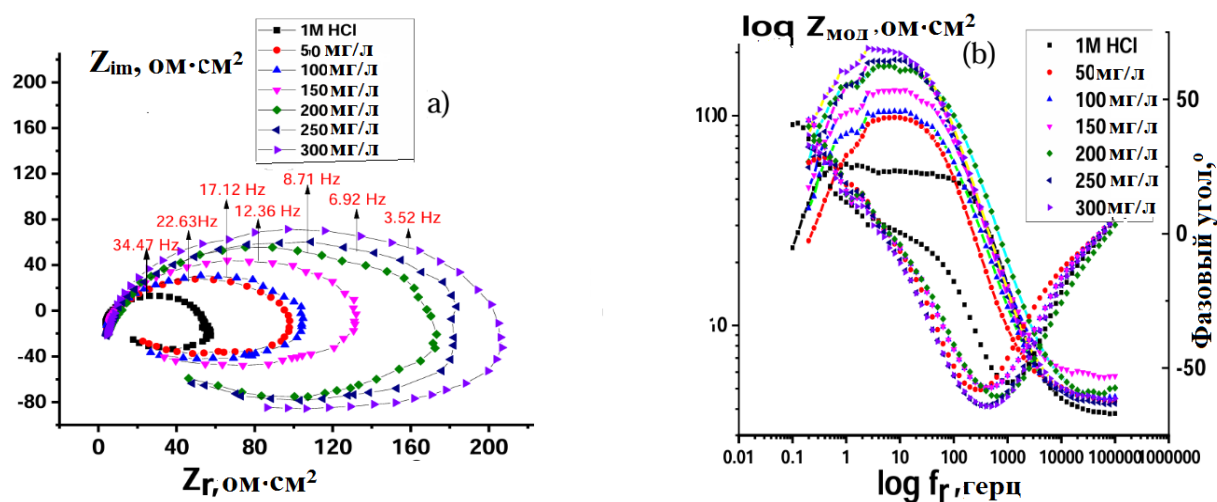


Рисунок 7. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), полученные при коррозии Al в 1 М НСl с различными концентрациями СМЕ и без них при 25°C.

Без ингибитора образец показывает полукруг с наименьшим радиусом (Рисунок 7). Более высокие концентрации ингибитора приводят к большему диаметру полукруга. Присутствие СМЕ в кислой среде повышает сопротивление переносу заряда, препятствуя возникновению и развитию коррозии [42]. Повышенная концентрация ингибитора приводит к большему диаметру полукруга из-за более высоких доз СМЕ. Их адгезия образует защитный слой на поверхности Al, повышая устойчивость к коррозии. Модель электрической эквивалентной цепи представлена на Рисунке 8.

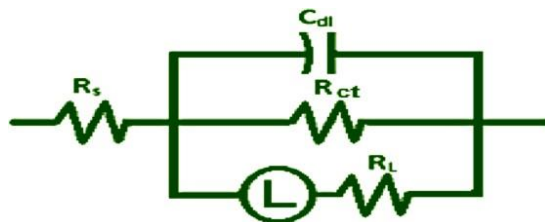


Рисунок 8. Электрическая эквивалентная схема, используемая для подгонки информации об импедансе.

Она использовалась для отображения полученной информации об импедансе, которая содержит сопротивление раствора (R_s), сопротивление переноса заряда реакции межфазной коррозии (R_{ct}), индуктивность (L), индуктивное сопротивление (R_L) и емкость двойного слоя (C_{dl}). Хорошее соответствие этой демонстрации было достигнуто с помощью информации о результатах. Когда появляется индуктивный круг, сопротивление поляризации (R_p) можно вычислить из уравнения 7 [43]:

$$R_p = (R_{ct} \cdot R_L) / (R_{ct} + R_L) \quad (7)$$

Данные ЭИС показывают, что величины R_p увеличиваются, а величины C_{dl} уменьшаются с увеличением $C_{ин}$ экстракта (Таблица 6). Кроме того, емкость двойного слоя значительно уменьшается. Согласно этому объяснению, диэлектрическая проницаемость двойного слоя уменьшилась, и/или его толщина увеличилась [44]. СМЕ адсорбируется на поверхности Al в 1,0 М HCl, заменяя молекулы воды и приводя к снижению емкости [45].

Таблица 6. Данные ЭИС при коррозии Al в 1 М соляной кислоте без и в присутствии измененной дозы СМЕ при 25°C.

$C_{ин}$, мг/л	R_{ct} , Ом·см ²	R_L , Ом·см ²	R_p , Ом·см ²	C_{dl} , мкФ см ⁻²	Θ	%IE	Качество посадки, (χ^2)
–	51,84	17,30	12,97	177,00	–	–	$19,34 \cdot 10^{-3}$
50	72	39,14	25,36	62,42	0,489	48,9	$18,56 \cdot 10^{-3}$
100	80	41,07	27,14	49,42	0,522	52,2	$22,17 \cdot 10^{-3}$
150	107	62,23	39,35	40,22	0,670	67,0	$23,74 \cdot 10^{-3}$
200	147	89,26	55,54	35,36	0,766	76,6	$17,63 \cdot 10^{-3}$
250	159	97,13	60,30	29,02	0,785	78,5	$16,21 \cdot 10^{-3}$
300	182	103,89	66,25	26,40	0,804	80,4	$14,47 \cdot 10^{-3}$

Наивысшее значение R_p (66,25 Ом·см²) экстракта было обнаружено при 300 мг/л. Мы вывели из данных импеданса (Таблица 6), что при повышении $C_{ин}$ значения R_{ct} и %IE повышаются. Падение локальной диэлектрической проницаемости и увеличение толщины двойного слоя приводит к снижению C_{dl} , указывая на то, что СЕМ предотвращает коррозию Al, адсорбируясь на границе раздела металл/кислота [46] рассчитывался из результатов по сопротивлению переноса заряда из уравнения 8 [47]:

$$\%IE = \frac{1 - R_{ct}^0}{R_{ct}^0} \cdot 100 \quad (8)$$

где R_{ct}^0 и R_{ct} — значения сопротивления переноса заряда без и с извлечением, соответственно.

Измерения ЭЧМ

ЭЧМ — это неразрушающий метод измерения коррозионного процесса, который может напрямую и быстро определять значения тока коррозии без предварительного знания наклонов Тафеля и только с небольшим поляризующим сигналом. Подход ЭЧМ является отличным вариантом для онлайн-мониторинга коррозии из-за этих преимуществ [48]. Элементы причинности, которые действуют как внутренняя проверка достоверности измерения ЭЧМ, являются самой сильной стороной этого метода. Спектры интермодуляции Al (ток в зависимости от частоты) в растворе HCl с экстрактом 300 мг/л и без него показаны на Рисунке 9.

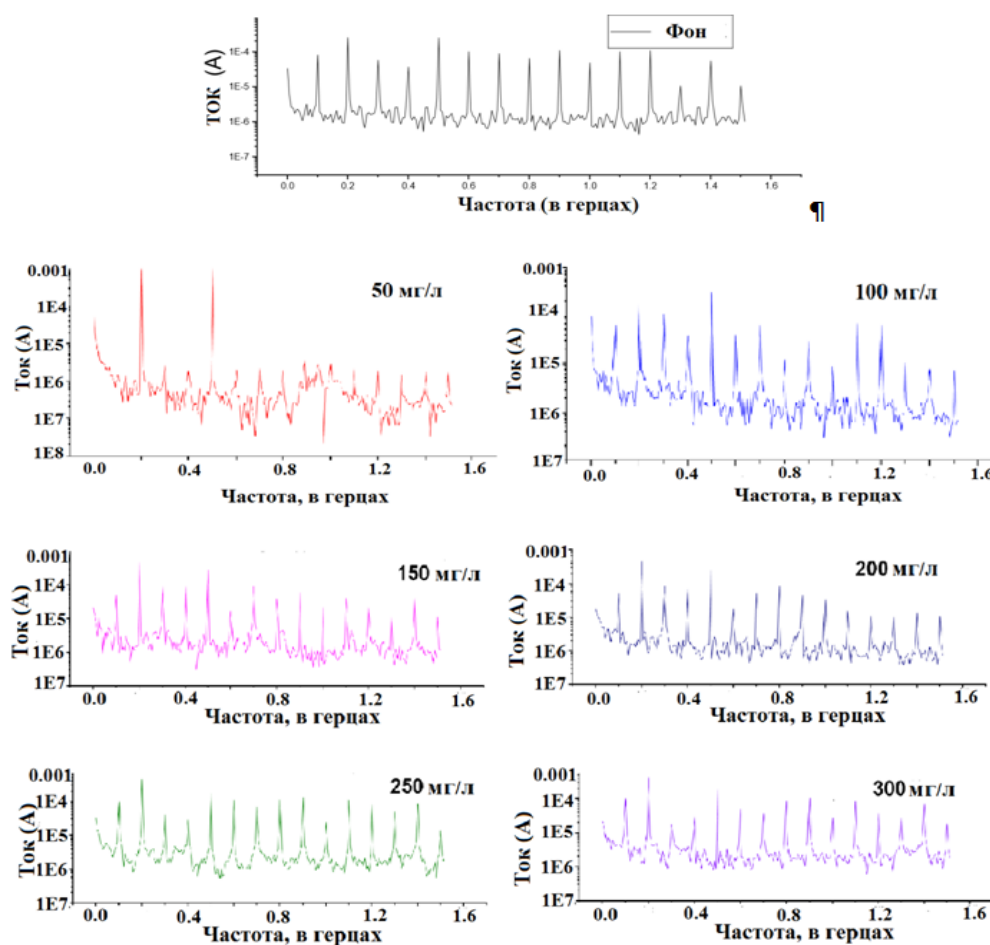


Рисунок 9. Спектры ЭЧМ для растворения Al в 1 М HCl без и в присутствии разных концентраций СМЕ при 25°C.

Информация в Таблице 7 показывает, что добавление СМЕ в кислый раствор при определенной концентрации снижает плотность тока активного растворения, что позволяет предположить, что СМЕ предотвращает коррозию Al в 1 М HCl путем адсорбции [49]. Наблюдаемые результаты проверены и имеют высокое качество, поскольку факторы причинности, полученные в различных экспериментальных условиях, примерно соответствуют теоретическим значениям (2 и 3) [50].

Таблица 7. Данные ЭФМ по растворению Al в 1 М HCl в отсутствие и при наличии определенных концентраций СМЕ при 25°C.

$C_{ин},$ мг/л	$i_{кор},$ $\mu A\ cm^{-2}$	$\beta_a,$ мВ дек ⁻¹	$-\beta_c,$ мВ дек ⁻¹	CF-2	CF-3	$K_{кор} \cdot 10^3$ мм/год	Θ	%IE
–	1250	185	196	1,4	2,2	670	–	–
50	445	60	135	1,9	2,6	265	0,644	64,4
100	385	53	69	1,9	2,9	235	0,692	69,2
150	375	50	73	1,6	3,5	227	0,700	70,0
200	355	51	68	1,9	2,8	175	0,716	71,6
250	305	58	87	2,1	3,1	171	0,756	75,6
300	255	62	98	2,0	2,8	148	0,796	79,6

Осмотр поверхности

СЭМ-анализ

Анализ СЭМ был проведен для подтверждения того, действительно ли молекулы СМЕ адсорбируются на поверхности Al. На Рисунках 10 а–в показаны микрофотографии СЭМ поверхности Al как без, так и с добавлением 300 мг/л СМЕ, а также после 48 ч погружения в 1 М HCl.

Как и ожидалось, на Рисунке 10а показана чистая металлическая поверхность, но на Рисунке 10б показано, как HCl повреждает поверхность Al, когда экстракт отсутствует. Напротив, металлическая поверхность, по-видимому, практически не подвержена коррозии, когда исследуемый экстракт присутствует (Рисунок 10в). На микрофотографии СЭМ показано образование тонкого слоя экстракта, который предотвращает коррозию на поверхности.

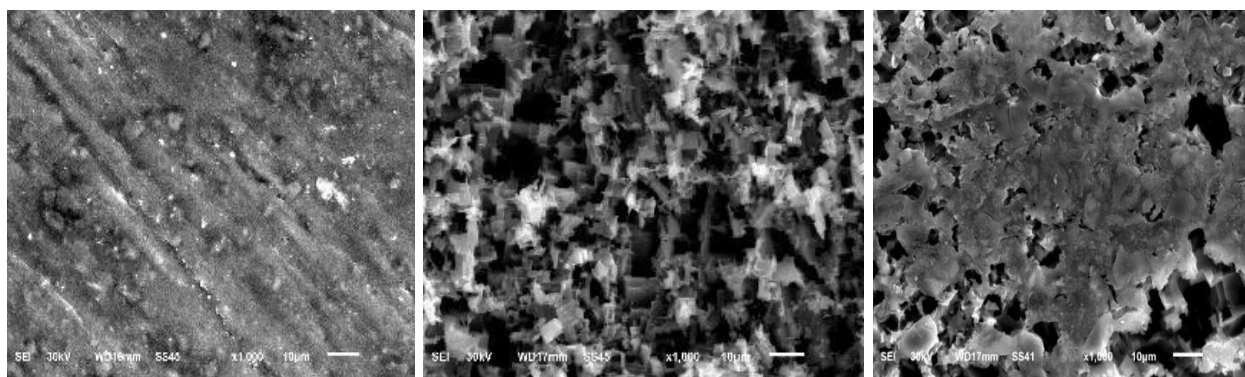


Рисунок 10. Микрофотографии поверхности Al, полученные с помощью СЭМ (а) до погружения в 1 М HCl, (б) после 48 ч погружения в 1 М HCl, (в) после 48 ч погружения в 1 М HCl + 300 мг/л СМЕ при 25°C.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Была предпринята попытка проанализировать поверхность Al, выполнив энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭРС) в отсутствие используемых растительных экстрактов. СЭМ-изображение образца Al, погруженного в 1,0 М раствор HCl + 300 мг/л ИК, хранящегося при комнатной температуре, показано на Рисунках 11а–в, а соответствующие спектры ЭРС показаны на Рисунках 11 а–в, соответственно.

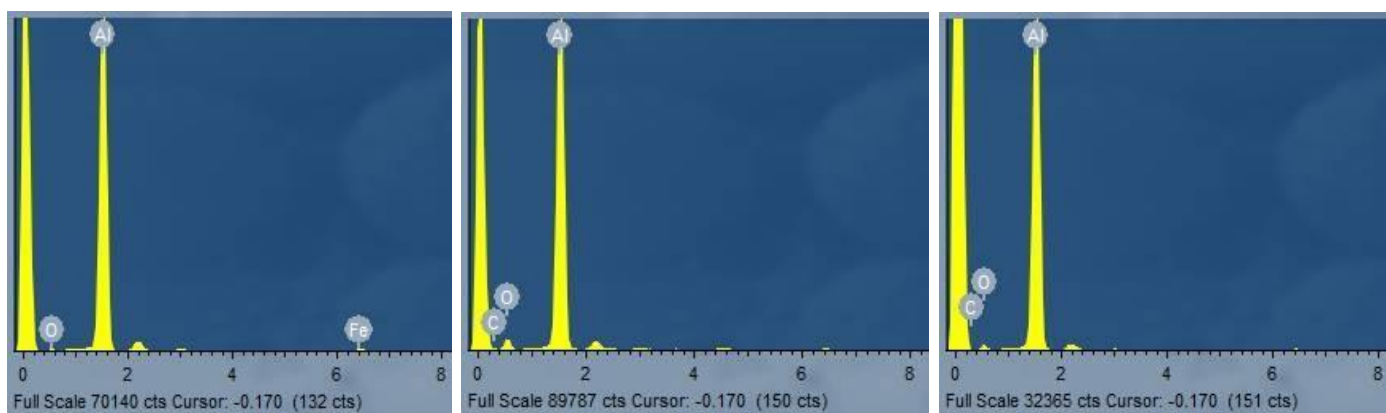


Рисунок 11. Спектры ЭРС (а) свободной, (б) пустой поверхности Al в 1,0 М HCl, (в) Al в 1,0 М HCl + 300 мг/л СМЕ.

На спектре Рисунка 11а есть пики алюминия и кислорода, что указывает на образование оксида/гидроксида алюминия на поверхности образца Al. Все остальные данные указывают на то, что присутствие молекул ИК значительно снижается образование оксида Al, что приводит к более низкому содержанию кислорода на поверхности Al, и этот экстракт действует как ИК Al. Имеются пики

высокой интенсивности из-за наличия сопряженного гетероциклического кольца, углерода и кислорода, что четко показывает адсорбционную способность молекул экстракта на образце Al [51].

Анализ АСМ

АСМ является важнейшим методом определения шероховатости поверхности образца с максимальным разрешением в долях нанометра [52]. Исследования в области коррозионной науки могут извлечь пользу из информации, которую измерения АСМ могут предоставить относительно формы поверхности металла Al. На Рисунке 12 а–в показаны АСМ изображения в трех измерениях. Изображение АСМ можно использовать для расчёта средней шероховатости. Результаты Таблицы 8 показывают, что поверхность металла была сглажена перед погружением в кислоту HCl, но что она была разрушена и стала более шероховатой после погружения в 1 М HCl. Напротив, образец Al, обработанный 300 мг/л экстракта, имел более гладкую поверхность и меньшую шероховатость, чем чистый образец, потому что экстракт адсорбировался на поверхности металла Al и образовал защитную пленку.

Таблица 8. Результаты шероховатости АСМ исследованных экстракта при 300 мг/л в течение 24 часов при 25°C.

Al-образец	Средняя шероховатость (R_a)·10 ⁻⁹
Al поверхность (чистая)	4,30
Al в 1 М HCl (фон)	10,40
Al в 1 М HCl + <i>Cupressus macrocarpa</i>	8,18

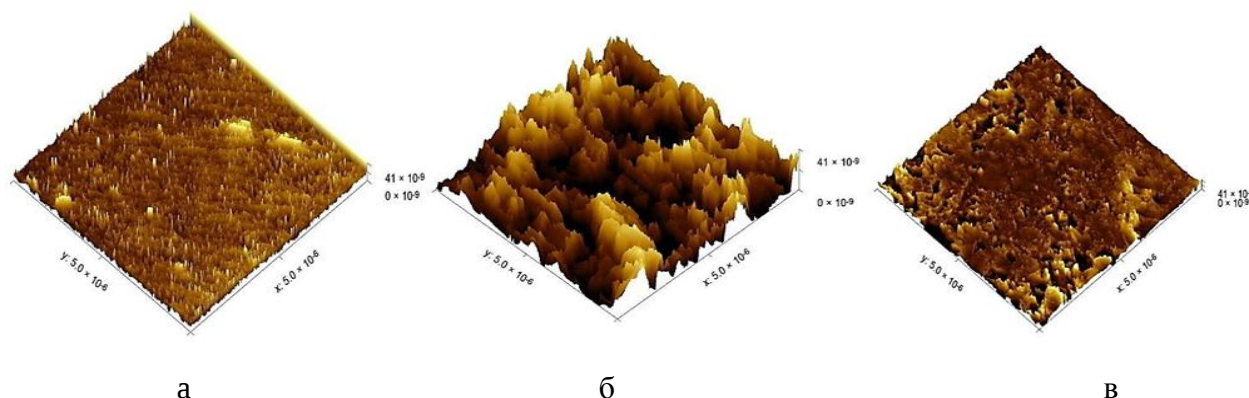


Рисунок 12. 3D АСМ-изображения Al-металла перед погружением в чистую кислоту (а), Al-металл, погруженный в 1 М HCl (б) и Al-металл, погруженный в 1 М HCl + 300 мг/л исследуемого экстракта (в) на 24 часа.

Механизм ингибирования коррозии

Результаты настоящего исследования показали, что адсорбция СМЕ на поверхности Al препятствует его кислотной коррозии. Адсорбционные возможности ингибитора, которые в значительной степени зависят от количества адсорбционных мест, а также от металла, концентрации экстракта и температуры, влияют на процесс ингибирования. Поскольку СМЕ содержит широкий набор химических соединений, некоторые из которых могут адсорбироваться химически, а другие могут адсорбироваться физически. Наблюдаемые режимы адсорбции (физическая адсорбция и хемосорбция) могут быть объяснены этим предположением. Таким образом, метод, с помощью которого СМЕ ингибирует коррозию, связан со сложными физическими и химическими взаимодействиями, в основном через процесс адсорбции. Чтобы понять, как СМЕ успешно снижает скорость коррозии в кислотном растворе, необходимо понять этот механизм. Скорее всего, силы Ван-дер-Ваальса – форма физической адсорбции – отвечают за адсорбцию молекул СМЕ на поверхности Al. В результате образуется защитный слой, снижающий скорость коррозии, служа барьером между коррозионной кислотой и металлической поверхностью [53]. Кроме того, экстракт из СМЕ проявляет некоторую химическую реактивность с побочными продуктами коррозии металла, что еще более замедляет скорость коррозии. СМЕ, например, реагирует с оксидами металла, которые накапливаются на его поверхности, создавая защитный слой, который останавливает дальнейшую коррозию [54]. Это наблюдение можно отнести к тому факту, что адсорбированные органические молекулы могут влиять на поведение электрохимических реакций, участвующих в процессах коррозии, несколькими способами.

Выводы

1. СМЕ является хорошим ингибитором коррозии для Al в 1 М растворе HCl. Все измерения и анализы поверхности показывают, что экстракт обладает замечательной ингибирующей эффективностью; при концентрации 300 мг/л и температуре 25°C скорость ингибирования достигает 86,16%.
2. Результаты, полученные с помощью потенциодинамической поляризации, показали, что СМЕ является ингибитором смешанного типа. Ингибирующая эффективность СМЕ снижается при повышении температуры, что подтверждает физическую адсорбцию. Вычисленные значения свободной энергии адсорбции составляют от –28,7 до –32,4 кДж/моль. Отрицательный знак указывает на то, что адсорбция происходит спонтанно, и адсорбированный слой на поверхности Al стабилен. Эти значения также указывают на смешанный тип адсорбции (химический и физический).
3. Общие выводы этого исследования вносят вклад в совокупность знаний о механизме, с помощью которого СМЕ предотвращает коррозию, и его

возможном использовании в качестве ингибитора коррозии для алюминия в кислых средах. Таким образом, могут быть проведены дополнительные исследования для получения долгосрочной стабильности и полезных применений в отраслях, связанных со стратегиями предотвращения коррозии на основе экстракта *Cupressus macrocarpa*.

Список литературы

1. M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no. 10, 3953–3968. doi: [10.1016/j.corsci.2007.03.037](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.037)
2. M. Dupra, T.N. Bui and F. Dabosi, Corrosion Inhibition of a Carbon Steel by 2Ethylamino-Ethanol in Aerated 3% NaCl Solutions – Effect of pH, *Corrosion*, 1979, **35**, no. 9, 392–397. doi: [10.5006/0010-9312-35.9.392](https://doi.org/10.5006/0010-9312-35.9.392)
3. J.M. Costa and J.M. Lluch, The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 1984, **24**, no. 11–12, 929–933. doi: [10.1016/0010938X\(84\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0010938X(84)90113-6)
4. B. Dus and Z. Szklarska-Smialowska, Effect of some phosphoroorganic compounds on the corrosion rate of various metals in acid solutions, *Corrosion*, 1972, **28**, no. 3, 105–114. doi: [10.5006/0010-9312-28.3.105](https://doi.org/10.5006/0010-9312-28.3.105)
5. A. Akiyama and K. Nobe, Electrochemical Characteristics of Iron in Acidic Solutions Containing Ring-Substituted Benzoic Acids, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**, no. 8, 999–1003. doi: [10.1149/1.2407746](https://doi.org/10.1149/1.2407746)
6. I.H. Farooqui, A. Hussain, M.A. Saini and P.A. Quarishi, Study of low cost eco-friendly compounds as corrosion inhibitors for cooling systems, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 1999, **46**, no. 5, 328–335. doi: [10.1108/00035599910295508](https://doi.org/10.1108/00035599910295508)
7. A.Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, no. 6, 1031–1039. doi: [10.1016/S0010-938X\(00\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00127-X)
8. A.Y. El-Etre, Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, no. 11, 2485–2495. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00066-0)
9. M. Znini, Application of Essential Oils as green corrosion inhibitors for metals and alloys in different aggressive mediums, *Arab. J. Med. Aromat. Plants*, 2019, **5**, no. 3, 1–34. doi: [10.48347/IMIST.PRSM/ajmap-v5i3.18664](https://doi.org/10.48347/IMIST.PRSM/ajmap-v5i3.18664)
10. I. Elmiziani, S. Houbairi, M. Essahli, S. Lhaloui and A. Lamiri, Lead corrosion inhibition by Cedrus atlantica as a green inhibitor in 0.1 M Na₂CO₃ solution, *Int. J. Adv. Chem.*, 2017, **5**, 1–7. doi: [10.14419/ijac.v5i1.7115](https://doi.org/10.14419/ijac.v5i1.7115)
11. F. Bensabah, S. Houbairi, M. Essahli, A. Lamiri and J. Naja, Chemical composition and inhibitory effect of the essential oil from Mentha Spicata irrigated by wastewater on the corrosion of aluminum in 1 molar hydrochloric acid, *Port. Electrochim. Acta*, 2013, **31**, 195–206. doi: [10.4152/pea.201304195](https://doi.org/10.4152/pea.201304195)

-
12. O.K. Abiola, N.C. Oforka, E.E. Ebenso and N.M. Nwinuka, Eco-friendly corrosion inhibitors: the inhibitive action of Delonix Regia extract for the corrosion of aluminium in acidic media, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2007, **54**, no. 4, 219–224. doi: [10.1108/00035590710762357](https://doi.org/10.1108/00035590710762357)
 13. B. Tan, W. Lan, Sh. Zhang, H. Deng, Y. Qiang, A. Fu, Y. Ran, J. Xiong, R. Marzouki and W. Li, Passiflora edulia Sims leaves Extract as renewable and degradable inhibitor for copper in sulfuric acid solution, *Colloids Surf., A*, 2022, **645**, 128892–128899. doi: [10.1016/j.colsurfa.2022.128892](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128892)
 14. B. Tan, A. Fu, L. Guo, Y. Ran, J. Xiong, R. Marzouki and W. Li, Insight into anticorrosion mechanism of Dalbergia odorifera leaves extract as a biodegradable inhibitor for X70 steel in sulfuric acid medium, *Ind. Crops Prod.*, 2023, **194**, 116106–116110. doi: [10.1016/j.indcrop.2022.116106](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116106)
 15. B. Tan, Sh. Zhang, X. Cao, A. Fu, L. Guo and W. Li, Insight into the anti-corrosion performance of two food flavors as eco-friendly and ultra-high performance inhibitors for copper in sulfuric acid medium, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **609**, 838–851. doi: [10.1016/j.jcis.2021.11.085](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.085)
 16. O.S. Shehata, L.A. Korshed, and A. Attia, Green corrosion inhibitors, past, present, and future, *Corros. Inhib., Princ. Recent Appl.*, 2018, 121–141. doi: [10.5772/intechopen.72753](https://doi.org/10.5772/intechopen.72753)
 17. O.K. Abiola and J.O.E. Otaigbe, The effects of Phyllanthus amarus extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no. 11, 2790–2793. doi: [10.1016/j.corsci.2009.07.006](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.006)
 18. O.K. Abiola, J.O.E. Otaigbe and O.J. Kio, Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no. 8, 1879–1881. doi: [10.1016/j.corsci.2009.04.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.016)
 19. A.M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-ElDahab and S. Adeel, Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **109**, no. 2–3, 297–305. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.11.038](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.11.038)
 20. A.S. Fouda, A.F. Molouk, M.F. Atia, A. El-Hossiany and M.S. Almahdy, Verbena officinalis (VO) leaf extract as an anti-corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment, *Sci. Rep.*, 2024, **14**, 16112. doi: [10.1038/s41598-024-65266-z](https://doi.org/10.1038/s41598-024-65266-z)
 21. U.J. Timothy, N.K. Ankah, P.S. Umoren, M.M. Solomon, I.O. Igwe and S.A. Umoren, Assessment of Berlinia grandiflora and cashew natural exudate gums as sustainable corrosion inhibitors for mild steel in an acidic environment, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, **11**, no. 6, 111578–11582. doi: [10.1016/j.jece.2023.111578](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111578)
 22. A.S. Fouda, S.E.H. Etaiw, A.M. Ibrahim and A.A. El-Hossiany, Insights into the use of two novel supramolecular compounds as corrosion inhibitors for stainless steel in a chloride environment: experimental as well as theoretical investigation, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 35305–35320. doi: [10.1039/D3RA07397A](https://doi.org/10.1039/D3RA07397A)

-
23. M.M. Solomon and S.A. Umoren, Performance evaluation of poly (methacrylic acid) as corrosion inhibitor in the presence of iodide ions for mild steel in H_2SO_4 solution, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2015, **29**, no. 11, 1060–1080. doi: [10.1080/01694243.2015.1017436](https://doi.org/10.1080/01694243.2015.1017436)
24. N.A. Ibrahim, H.R. El-Seedi and M.M.D. Mohammed, Constituents and biological activity of the chloroform extract and essential oil of *Cupressus sempervirens*, *Chem. Nat. Compd.*, 2009, **45**, 309–313. doi: [10.1007/s10600-009-9356-4](https://doi.org/10.1007/s10600-009-9356-4)
25. A. Rottenberg and D. Zohary, The wild ancestry of the cultivated artichoke, *Genet. Resour. Crop Evol.*, 1996, **43**, 53–58. doi: [10.1007/BF00126940](https://doi.org/10.1007/BF00126940)
26. F.M. Harraz, H.M. Hammoda, A. El-Hawiet, M.M. Radwan, A.S. Wanas, A.M. Eid and M.A. ElSohly, Chemical constituents, Antibacterial and Acetylcholine esterase inhibitory activity of *Cupressus macrocarpa* leaves, *Nat. Prod. Res.*, 2020, **34**, no. 6, 816–822. doi: [10.1080/14786419.2018.1508140](https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1508140)
27. A. Rizi, A. Sedik, A. Acidi, K.O. Rachedi, H. Ferkous, M. Berredjem, A. Delimi, A. Abdenouri, M. Alam, B. Ernst and B. Ernst, Sustainable and Green Corrosion Inhibition of Mild Steel: Insights from Electrochemical and Computational Approaches, *ACS Omega*, 2023, **8**, no. 49, 47224–47238. doi: [10.1021/acsomega.3c06548](https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06548)
28. J.S. Ye, X. Liu, H.F. Cui, W.-D. Zhang, F.-S. Sheu and T.M. Lim, Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors, *Electrochem. commun.*, 2005, **7**, no. 3, 249–255. doi: [10.1016/j.elecom.2005.01.008](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.01.008)
29. M.E. Eissa, S.H. Etaiw, E.S. El-Hussieny, A.A. El-Hossiany and A.S. Fouda, Sweet Orange Peel Extract as green sustainable corrosion inhibitor for Al in 1 M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2025, **20**, no. 1, 100882–100893. doi: [10.1016/j.ijoes.2024.100882](https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100882)
30. T.P. Hoar and R.D. Holliday, The inhibition by quinolines and thioureas of the acid dissolution of mild steel, *J. Appl. Chem.*, 1953, **3**, no. 11, 502–513. doi: [10.1002/jctb.5010031105](https://doi.org/10.1002/jctb.5010031105)
31. A.S. Fouda, S.M. Rashwan, M.M. Kamel, M. Atef and A. El-Hossiany, Eco-friendly impact of a novel green *Melilotus officinalis* extract as a sustainable inhibitor to reduce acid corrosion of copper, *RSC Adv.*, 2024, **14**, 37240–37251. doi: [10.1039/D4RA05391E](https://doi.org/10.1039/D4RA05391E)
32. G.M. Schmid and H.J. Huang, Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel, *Corros. Sci.*, 1980, **20**, no. 8–9, 1041–1057. doi: [10.1016/0010-938X\(80\)90083-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90083-9)
33. F. Bentiss, M. Lebrini, and M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, no. 12, 2915–2931. doi: [10.1016/j.corsci.2005.05.034](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.034)

-
34. M.A. Ali, A.A. El-Hossiany, A.M. Ouf, M.E. Elgamil and A. Fouda, Green Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Expired Sulfaquinoxaline Drug in 1 M HCl Medium: A Comprehensive Study, *Egypt. J. Chem.*, 2024, 1–12. doi: [10.21608/ejchem.2024.324472.10535](https://doi.org/10.21608/ejchem.2024.324472.10535)
35. A.Y. El-Etre, Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108**, no. 2–3, 278–282. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.09.037](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.037)
36. S. Kertit and B. Hammouti, Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole, *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **93**, no. 1, 59–66. doi: [10.1016/01694332\(95\)00189-1](https://doi.org/10.1016/01694332(95)00189-1)
37. D.C. Silverman and J.E. Carrico, Electrochemical impedance technique—a practical tool for corrosion prediction, *Corrosion*, 1988, **44**, no. 5, 280–287. doi: [10.5006/1.3583938](https://doi.org/10.5006/1.3583938)
38. A.S. Fouda, M. Nageeb, G.A. Gaber, A.S. Ahmed, A.A. El-Hossiany and M.F. Atia, Carob fruit extract as naturally products corrosion inhibitor for copper-nickel alloys in brine solutions, *Sci. Rep.*, 2024, **14**, 29290. doi: [10.1038/s41598-024-80589-7](https://doi.org/10.1038/s41598-024-80589-7)
39. F. Mansfeld, Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies, *Corrosion*, 1981, **37**, no. 5, 301–307. doi: [10.5006/1.3621688](https://doi.org/10.5006/1.3621688)
40. N. Ramdane, Z. Marsa, A. Delimi, A. Sedik, A. Boublia, G.Sh. Albakri, M. Abbas, K.K. Yadav, M. Gabsi, A. Djedouani, Kh.O. Rachedi, L. Toukal, H. Benzouid, M. Berredjem, H. Ferkous and Y. Benguerba, Synergistic shielding of copper from nitric acid corrosion: Unveiling the mechanisms through electrochemical, characterization, and computational insights with 2-Hydroxybenzaldehyde oxime, *Inorg. Chem. Commun.*, 2024, **165**, no. 3, 12479. doi: [10.1016/j.inoche.2024.112479](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112479)
41. M. El Achouri, S. Kertit, H.M. Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M.R. Infante and K. Elkacemi, Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- α,ω -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide), *Prog. Org. Coat.*, 2001, **43**, no. 4, 267–273. doi: [10.1016/S0300-9440\(01\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00208-9)
42. H.A. Ali, A.A. El-Hossiany, A.S. Abousalem, M.A. Ismail, A.S. Fouda and E.A. Ghaith, Synthesis of new binary trimethoxyphenylfuran pyrimidinones as proficient and sustainable corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium: experimental, surface morphology analysis, and theoretical studies, *BMC Chem.*, 2024, **18**, 182. doi: [10.1186/s13065-024-01280-6](https://doi.org/10.1186/s13065-024-01280-6)
43. M. Lagrene, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel and F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 3, 573–588. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00075-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00075-0)
44. M.M. Motawea, A. El-Hossiany, and A.S. Fouda, Corrosion control of copper in nitric acid solution using chenopodium extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, no. 2, 1372–1387. doi: [10.20964/2019.02.29](https://doi.org/10.20964/2019.02.29)

-
45. S.E.H. Etaiw, G.S. Hassan, A.A. El-Hossiany and A.S. Fouda, Nano-metal–organic frameworks as corrosion inhibitors for strengthening anti-corrosion behavior of carbon steel in a sulfuric acid environment: from synthesis to applications, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 15222–15235. doi: [10.1039/D3RA01644G](https://doi.org/10.1039/D3RA01644G)
46. S. Brioua, A. Delimi, H. Ferkous, S. Boukerche, H. Allal, A. Boubli, A. Djedouani, M. Berredjem, A. Kahlouche, Kh.O. Rachedi, A. Abdennouri, M. Alam, B. Ernst and Y. Benguerba, Enhancing corrosion resistance of XC38 steel using sulfur and nitrogencontaining phenyl thiosemicarbazone: A comprehensive experimental and computational analysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2024, **165**, 105718. doi: [10.1016/j.jtice.2024.105718](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105718)
47. E. Kuş and F. Mansfeld, An evaluation of the electrochemical frequency modulation (EFM) technique, *Corros. Sci.*, 2006, **48**, no. 4, 965–979. doi: [10.1016/j.corsci.2005.02.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.02.023)
48. G.A. Caigan, S.K. Metcalf and E.M. Holt, Thiophene substituted dihydropyridines, *J. Chem. Crystallogr.*, 2000, **48**, 415–422. doi: [10.1023/A:1009538107356](https://doi.org/10.1023/A:1009538107356)
49. M.M. Özcan and J.-C. Chalchat, Chemical composition and antifungal activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) oil from Turkey, *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2008, **59**, no. 7–8, 691–698. doi: [10.1080/09637480701777944](https://doi.org/10.1080/09637480701777944)
50. X. Li, S. Deng, and X. Xie, Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.*, 2014, **81**, 162–175. doi: [10.1016/j.corsci.2013.12.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.021)
51. O.O. Ajibola, D.T. Oloruntoba and B.O. Adewuyi, Metallurgical study of cast aluminium alloy used in hydraulic brake calliper, *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 2014, **8**, no. 2, 324–333.
52. M.J. Goldberg, J.G. Clabes and C.A. Kovac, Metal-polymer chemistry. II. Chromium–polyimide interface reactions and related organometallic chemistry, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1988, **6**, 991–996. doi: [10.1116/1.575006](https://doi.org/10.1116/1.575006)
53. I.A.A. Aziz, I.A. Annon, M.H. Abdulkareem, M.M. Hanoon, M.H. Alkaabi, L.M. Shaker, A.A. Alamiery, W.N.R.W. Isahak and M.S. Takriff, Insights into corrosion inhibition behavior of a 5-mercapto-1,2,4-triazole derivative for mild steel in hydrochloric acid solution: experimental and DFT studies, *Lubricants*, 2021, **9**, no. 12, 122–131. doi: [10.3390/lubricants9120122](https://doi.org/10.3390/lubricants9120122)
54. D.V. Lyapun, A.A. Kruzhilin, D.S. Shevtsov and K.S. Shikhaliev, Investigation of the inhibitory activity of some 3-aryl(hetaryl)-5-amino-1H-1,2,4-triazoles on copper chloride corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 2, 874–891. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-2-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-12)

Potential of aqueous *Cupressus macrocarpa* extract (CME) as ecofriendly corrosion inhibitor against aluminum in HCl environment

M.E. Eissa,¹ E.E. El-Katori,^{2,3} A. El-Hossainy,⁴ E.M. El-Hossainy⁴ and A.S. Fouda^{4*}

¹Chemistry Department, College of Science, Imam Mohammad Ibn Saud Islamic University (IMSIU), Riyadh 11623, Kingdom of Saudi Arabia

²Chemistry Department, Faculty of Science, New Valley University, El Kharga-72511, Egypt

³Al-Ayen Iraqi University, Thi-qar, 64001, Iraq

⁴Chemistry Department, Faculty of Science, Mansoura University, Mansoura-35516, Egypt

*E-mail: asfouda@hotmail.com

Abstract

Cupressus is one of several genera of evergreen conifers within the family Cupressaceae that have the common name cypress. The efficiency of *Cupressus macrocarpa* extract (CME) as corrosion inhibitor for Al in 1 M HCl medium was carried out using weight loss, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical frequency modulation techniques. The results prove that the chemical content of CME can inhibit the corrosion rate of Al and exhibit high inhibition efficiency. Also, the results showed variation in inhibition performance of the extract with varying concentrations, immersion time and temperature. Temkin was tested to describe the adsorption behavior of the extract on the Al surface. Potentiodynamic polarization study clearly revealed that extract acts as a mixed type of inhibitor. According to the EIS study's findings, the charge transfer resistance (R_{ct}) increased while the double layer capacitance (C_{dl}) decreased. The extract is adsorbed on the Al surface, covering larger area from the surface of Al and hence, %IE increases. The adsorption of the extract on the Al surface is spontaneous, according to kinetic and thermodynamic characteristics and stable. CME inhibits corrosion on the Al surface through physical and chemical adsorption. According to the findings, CME may be useful as a corrosion inhibitor for Al in 1 M HCl.

Keywords: corrosion inhibition, aluminum, HCl, *Cupressus macrocarpa* extract, Temkin isotherm.

УДК 620.193.2

Коррозионная агрессивность атмосферы на испытательных станциях Тропического центра Вьетнама. Ч. 1. Определение коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к типовым металлам

**Ю.М. Панченко,¹ Т.Н. Игонин,^{1,*} Л.Н. Кудрявцева,¹ Т.Т. Чанг,²
Д.Д. Чунг,² Н.В. Тханг,² К.Н. Линь,² М.В. Минь,² Н.Х. Чанг,² Ф.Н. Ту²
и В.В. Хуи²**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Институт Тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр, Кау Жай, ул. Нгуен Ван Хуен, 63, Ханой, 100000 Вьетнам

*E-mail: igonintd@gmail.com

Аннотация

Получены результаты четырех одногодových испытаний типовых металлов на 3-х коррозионных станциях Вьетнама с сельской, городской и морской атмосферой. На каждой коррозионной станции образцы устанавливали в двух направлениях: в не морской атмосфере на юг и на север, в морской атмосфере к морю и от моря. Начало каждой экспозиции соответствовало началу сезона года. Показано отличие одногодových коррозионных потерь металлов в зависимости от ориентации образцов и начала экспозиции. Для каждой коррозионной станции определены категории коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к каждому металлу. Показано, что коррозионная агрессивность атмосферы в каждом месте не является однозначной по отношению ко всем металлам.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, типовые металлы, коррозионные потери, коррозионная агрессивность атмосферы, ориентация образцов.

Поступила в редакцию 16.04.2025 г.; После доработки 05.05.2025 г.; Принята к публикации 05.05.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-51-69](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-51-69)

Введение

На коррозионную стойкость основных технически важных металлов оказывают существенное влияние натурные условия эксплуатации изделий, значительно отличающиеся в различных регионах мира. Зона тропиков и субтропиков занимает обширную территорию на планете и находится в интервале географических широт от -45° до $+45^\circ$. Для исследования коррозионной стойкости в странах с тропическим и субтропическим климатом в конце прошлого века проводились натурные испытания металлов, например, в Аргентине [1], Венесуэле [2], Бразилии [3–5], Колумбии [6], Новой Зеландии [7, 8], Папуа – Новой Гвинее [9], Китае с участием ИФХЭ РАН [10–12], Австралии [13], Кубе [14–21], в том числе с участием ИФХЭ РАН [22, 23], Тайване [24, 25], Таиланде [26] и других странах.

В Вьетнаме научные исследования проводились при участии ИФХЭ РАН (1984–1989) и Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра. Результаты исследований опубликованы, например, в работах [27–38]. Полученная обширная информация обобщена в работе Ву Динь Вуя [39].

Обстоятельный анализ имевшихся до 1987 г. экспериментальных результатов по коррозии металлов, сплавов и средств противокоррозионной защиты в тропиках дан в обзорной статье [40]. В ней обсуждены данные, полученные за 35 лет в тропических и субтропических районах Европы, Америки, Азии, Африки, Австралии, Новой Зеландии, Папуа – Новой Гвинее и на Филиппинах. Коррозионные и метеорологические факторы тропического климата детально рассматривались в [41].

В период 1995–2022 гг. в различных местах Вьетнама проведены коррозионные испытания различной продолжительности. Основные результаты исследований представлены в ряде работ [42–48].

Металлические конструкции, длительное время эксплуатирующиеся, транспортирующиеся или хранящиеся на открытом воздухе в природных условиях (первая категория размещения по ГОСТу 1510-69), имеют поверхности, направленные под различным углом к горизонту, что приводит к отличиям агрессивности среды для отдельных участков конструкций. По этой причине необходимы сведения о коррозионном поведении металлов в зависимости от ориентации металлической поверхности. Исследования, проведенные Ву Динь Вуем во влажном тропическом климате Вьетнама [39], показали, что во всех без исключения типах атмосферной коррозии стали Ст3 выше на нижней поверхности образцов, чем на верхней. В отличие от сталей цинк во Вьетнаме быстрее корродирует на верхней стороне образца, чем на нижней. При этом хлориды наблюдались в большем количестве на верхней стороне образца, чем на нижней. Такое противоречие данных для стали и цинка приводит к необходимости пересмотра данного вопроса. Формирование на металлах фазовых пленок влаги, обуславливающих коррозию, происходит при выпадении жидкофазных осадков. Режим выпадения дождей во влажных тропиках неравномерен и, например,

для восточных берегов континентов он часто связан с муссонами, приносящими воздушные массы, насыщенные влагой, и вызывающими сильные, в большинстве ливневые дожди. Согласно наблюдениям, влажный период (летний моонзун) характеризуется сильными ливнями, которые приносят 85–90% годового количества осадков. На севере есть 4 сезона, когда средняя температура зимой и летом значительно различается (около 17–30°C), на юге всего 2 сезона, сухой и влажный (дождливый) с температурой 25–30°C [39, 48]. Такое отличие климатических параметров в разные сезоны года может привести к отличию коррозионных потерь металлов.

Результаты коррозионных испытаний и исследований, ранее проведенных во Вьетнаме, несомненно, имеют огромное практическое и научное значение. Однако отдельные практически значимые результаты при исследованиях во Вьетнаме не были получены. Это относится, например, к исследованию коррозионной стойкости металлов при постановке образцов в морской атмосфере, обращенных верхней стороной к морю и от моря, а в не морской атмосфере верхней стороной на юг и на север. Кроме того, необходимы исследования влияния на коррозию начальных условий постановки образцов.

Необходимо также отметить, что за последние десятилетия произошло существенное изменение климата на планете. Так, за счет глобального потепления среднегодовая температура воздуха увеличилась приблизительно на 0.6°C на всем Земном шаре [49]. Количество осадков также увеличилось приблизительно на 2 мм в месяц. Это приводит к необходимости оценить изменение климата на территории Вьетнама и определить коррозионную стойкость металлов в условиях изменившегося климата.

Цель работы: дать оценку изменения климата на территории Вьетнама, определить коррозионную стойкость металлов в условиях изменившегося климата, оценить влияние начальных условий постановки образцов на первогодовые коррозионные потери металлов.

Методика эксперимента

Исследования коррозионной стойкости металлов были проведены на 3-х коррозионных станциях (КС) с сельской (Хоа Лак), городской (Кон Зо) и морской (Дам Бай) атмосферой. Испытательные площадки Хоа Лак и Кон Зо – в пригородных зонах г. Ханой и г. Хошимина, Дам Бай – на острове Че, вблизи г. Нячанг (Рисунок 1).



Рисунок 1. Расположение КС во Вьетнаме.

На всех КС осуществлены по 4 одногодových экспозиций металлов (углеродистая сталь Ст3, цинк Ц0, медь М1, алюминий А5М) по 3 образца. Образцы устанавливали в двух направлениях: верхней стороной на континентальных КС на юг и к морскому берегу на морской КС (1-е направление) и верхней стороной на север и от морского берега соответственно (2-е направление). Начало каждой постановки приблизительно соответствовало зимнему, весеннему, летнему и осеннему периодам. Сроки экспозиции и продолжительности каждой экспозиции представлены в Таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Сроки начала и окончания испытаний на каждой КС.

КС	1 постановка		2 постановка		3 постановка		4 постановка	
	начало	окон- чание	начало	окон- чание	начало	окон- чание	начало	окон- чание
Хоа Лак	12.11.21	07.12.22	22.02.22	05.02.23	16.05.22	25.05.23	29.08.22	28.08.23
Кон Зо	22.11.21	20.12.22	23.02.22	08.02.23	23.05.22	25.05.23	29.08.22	29.08.23
Дам Бай	18.11.21	14.12.22	28.02.22	18.02.23	30.05.22	25.05.23	29.08.22	30.08.23

Таблица 2. Сроки начала и окончания испытаний на каждой КС.

Название КС	Номер постановки образцов			
	1	2	3	4
Хоа Лак	391	348	374	364
Кон Зо	394	350	367	365
Дам Бай	392	361	360	366

Для первой постановки размещение образцов в 2-х направлениях на коррозионных стендах представлено на Рисунках 2–4.

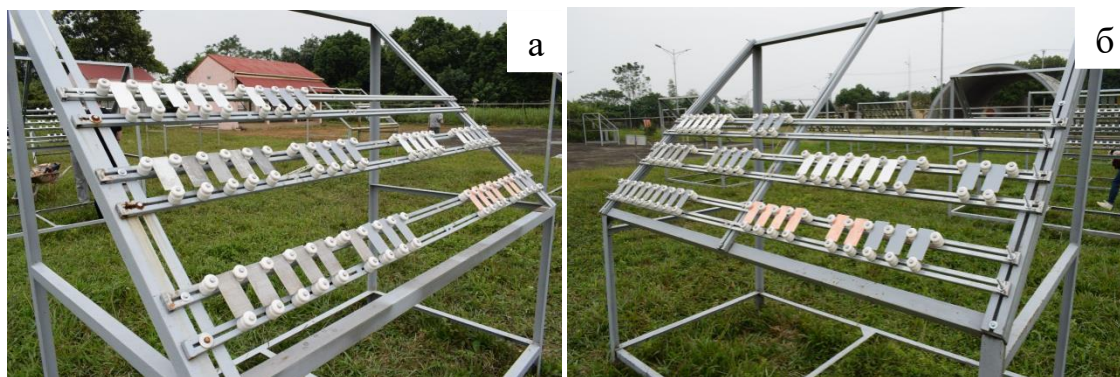


Рисунок 2. Хоа Лак. Расположение на стендах образцов верхней стороной на юг (а) и на север (б).

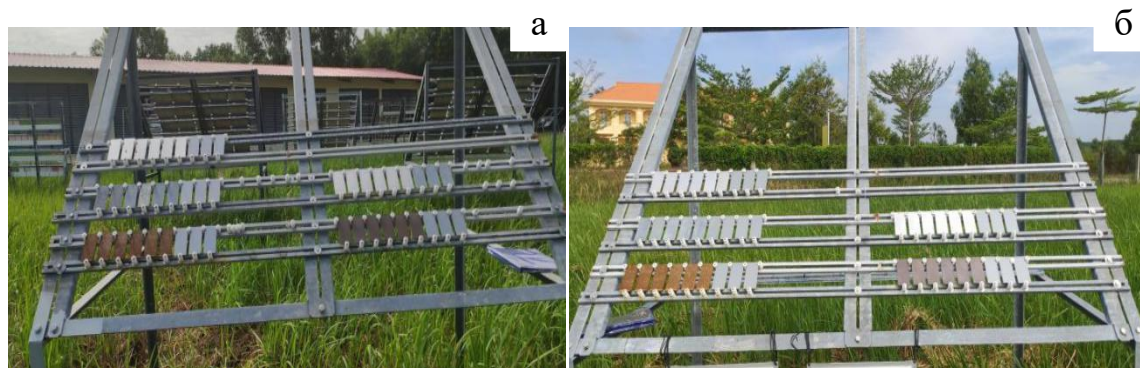


Рисунок 3. Кон Зо. Расположение на стендах образцов верхней стороной на юг (а) и на север (б).



Рисунок 4. Дам Бай. Расположение на стендах образцов верхней стороной от моря и к морю.

В период проведения испытаний регистрировали метеорологические параметры атмосферы: температуру (T , °C), относительную влажность (RH, %) воздуха, количество осадков (Rain, мм) и солнечную радиацию (SR, МДж/м²). Аэрохимические параметры атмосферы определяли в соответствии с стандартом [50]. Загрязненность атмосферы диоксидом серы ($[SO_2]$, мг/(м²·сут)) оценивали с использованием сульфатных пластин, время экспозиции которых составляло 3 месяца. На приморской станции Дам Бай скорость осаждения хлоридов ($[Cl]$, мг/(м²·сут)) определяли методом влажной свечи, продолжительность экспозиции – 1 месяц.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Особенности климата КС в период настоящих испытаний

Атмосфера характеризуется большим числом параметров, за которыми во всем мире ведутся регулярные наблюдения и регистрируются соответствующими службами. На основе обобщения множества наблюдений и исследований, проведенных во многих местах мира, основными параметрами, влияющими на коррозию металлов, приняты: в [51] среднегодовая температура (T , °C), относительная влажность (RH, %) воздуха, и в работе [52], кроме того, суммарное за год количество осадков (Rain, мм). Эти параметры для мест испытаний приведены в Таблице 3.

При настоящих испытаниях регистрировалась также солнечная радиация (SR, МДж/м²). Это связано с тем, что продолжительность существования пленок влаги на металлах существенно зависит от длительности и интенсивности солнечной радиации, влияющих на температуру поверхности металла в сравнении с воздухом и на процесс испарения пленки влаги. Следовательно, нужно ожидать уменьшения коррозии с увеличением интенсивности солнечной радиации, поскольку время существования влажной пленки на металле уменьшается.

Анализ метеопараметров свидетельствует, что для всех постановок на континентальных КС температура выше на Кон Зо при меньшей относительной влажности, чем на Хоа Лак. На Дам Бай температура и относительная влажность имеют промежуточные значения. Наибольшее количество осадков в Хоа Лак. В целом на всех КС все метеопараметры имели значения в широком диапазоне. Так, среднегодовая температура воздуха имела интервал 24.6–30.4°C, относительная влажность – 74.8–89.0%, годовое количество осадков – 1035.3–3237.4 мм и солнечная радиация – 4197.8–7437.0 МДж/м².

На КС Вьетнама ранее проводились пятилетние коррозионные испытания с 1984 по 1987 г. (Ханой, Кон Зо и Нячанг) [35] и восьмилетние испытания с 2012 г. (Хоа Лак, Кон Зо и Дам Бай) [53]. Среднегодовые параметры этих лет испытаний представлены на Рисунке 5. Для настоящих испытаний (2023 г.) использованы средние метеопараметры для 4-х однолетних экспозиций (Рисунок 3). Оценим изменение

климатических параметров за 40-летний период времени, учитывая близкое расположение Хоа Лак к Ханюю и Дам Бай к Нячангу.

Таблица 3. Среднегодовые и суммарные за год метеорологические параметры атмосферы за 4 годовые постановки для каждой КС.

КС	№ постановки	T , °C	RH, %	Rain, мм	SR, МДж/м ²
Хоа Лак	1	24.6	89.0	3237	4337
	2	25.0	88.0	3051	4204
	3	25.9	87.9	2721	4344
	4	25.7	87.4	1404	4198
	среднее	25.3	88.0	2603	4271
Кон Зо	1	29.7	75.1	1953	6573
	2	29.9	74.8	1949	5635
	3	30.1	75.2	1767	5765
	4	30.4	75.4	2259	5745
	среднее	30.0	75.0	1982	5930
Дам Бай	1	27.2	81.0	2083	7437
	2	26.7	79.6	1066	6769
	3	27.1	80.1	1035	6713
	4	27.1	80.0	1092	6988
	среднее	27.0	80.0	1319	6977

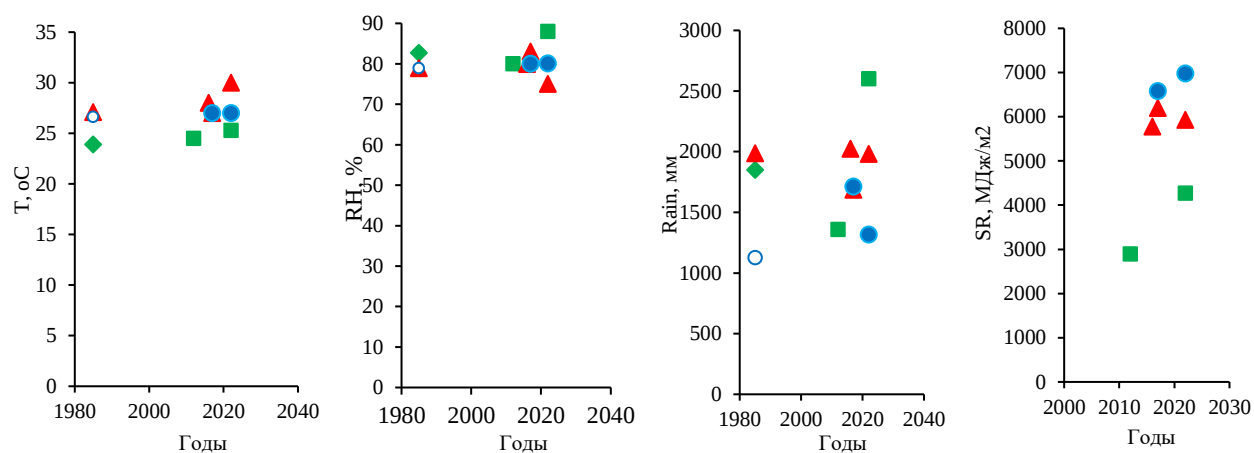


Рисунок 3. Метеорологических параметры на КС Вьетнама в разные годы: Ханюй (◆), Хоа Лак (■), Хошимин/Кон Зо (▲), Нячанг (○) и Дам Бай (●).

В соответствии с потеплением климата температура воздуха за этот период увеличилась на всех КС, особенно заметно в Хошимин/Кон Зо (городская атмосфера) и Хоа Лак (сельская атмосфера). Незначительное увеличение температуры наблюдается в Дам Бай (приморская атмосфера), по сравнению с Нячанг в 1984 году. Относительная влажность воздуха в Хоа Лак в 2023 г. имеет более высокое значение, напротив, в Кон Зо более низкое значение, чем в предыдущие годы, а в Дам Бай практически без изменений. При этом наблюдается: чем больше температура на КС, тем меньше относительная влажность. Количество осадков в Кон Зо практически не изменилось, но значительно увеличилось в Хоа Лак, а в Дам Бай – уменьшилось. Солнечная радиация за период с 2012 г. увеличилась в Хоа Лак и Дам Бай, но в Кон Зо практически без изменений. При этом на всех КС отмечено, что чем больше количество осадков, тем меньше солнечная радиация.

Коррозия металлов зависит от совместного влияния метеорологических факторов. Изменение значений параметров атмосферы, несомненно, должно сказаться на коррозии металлов. Однако трудно предсказать совместное влияние этих факторов при увеличении одних параметров, но уменьшении других.

Аэрохимические параметры атмосферы

Загрязненность атмосферы диоксидом серы в Кон Зо за месячные периоды с 02.01.2021–12.05.2022 приблизительно одинаковая, в среднем за год величина $[SO_2]$ составила 11.1 мг/(м²·сут), а в Хоа Лак – 2.7 мг/(м²·сут) и Дам Бай – 2.3 мг/(м²·сут) (Таблица 4).

Таблица 4. Средняя скорость осаждения SO_2 на КС Вьетнама.

КС	02.01.2021–07.01.2022	07.01.2022–12.05.2022	Средн. для постановок
Хоа Лак	не определяли	2.7	2.7
Кон Зо	10.2	12.0	11.1
Дам Бай	не определяли	2.6	2.6

Скорость осаждения хлоридов ($[Cl^-]$, мг/(м²·сут)) в Дам Бай для месячных периодов экспозиций для 4-х годовых постановок образцов представлена в Таблице 5. В среднем $[Cl^-]$ составила от 17.9 мг/(м²·сут) для 1-ой постановки до 28.4 мг/(м²·сут) для 4-ой постановки. В Кон Зо и Хоа Лак согласно методике выполнения работ скорость осаждения хлоридов не определялась, считая эти КС континентальными.

Таблица 5. Скорость осаждения хлоридов на влажную свечу ($[Cl^-]$, мг/(м²·сут)) на КС Дам Бай.

№ месяца испытаний	Постановка			
	1	2	3	4
1	21.4	19.2	11.7	11.9
2	21.4	23.5	11.7	11.9
3	19.2	21.2	14.4	11.9
4	23.5	11.7	11.9	34.0
5	21.2	11.7	11.9	34.0
6	11.7	14.4	11.9	33.7
7	11.7	11.9	34.0	35.7
8	14.4	11.9	34.0	36.0
9	11.9	11.9	33.7	37.5
10	11.9	34.0	35.7	31.0
11	11.9	34.0	36.0	33.3
12	34.0	33.7	37.5	30.3
Среднее	17.9	19.9	22.4	28.4

Коррозионные потери металлов за первый год экспозиции

Продолжительность экспозиции образцов на КС не всегда соответствовала годовому периоду. Расчет величин годовых коррозионных потерь металлов (K , г/м²) осуществлен с учетом годового периода. Величины K 4-х постановок образцов в 2-х направлениях представлены в Таблице 6. Полученные результаты свидетельствуют о большом интервале величин K на каждой КС.

Минимальные и максимальные значения величин K в зависимости от времени постановок образцов и их ориентации имеют существенные отличия (Таблица 7). Эти отличия можно выразить коэффициентом $k = K_{\text{макс}}/K_{\text{мин}}$. Наибольшие значения k для каждого металла имеют значения: 1.4 – для стали (Хоа Лак и Кон Зо), 2.3 – для цинка (Дам Бай), 1.4 – для меди (Кон Зо и Дам Бай) и 4.0 – для алюминия (Хоа Лак). Это свидетельствует о существенном влиянии на коррозию металлов начальных условий постановок и ориентации образцов.

Таблица 6. Первогодовые коррозионные потери металлов K , г/м².

КС	Металл	Постановка 1		Постановка 2		Постановка 3		Постановка 4	
		Направление		Направление		Направление		Направление	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Хоа Лак	Ст3	192.7	200.6	172.4	174.2	141.7	146.2	158.8	160.6
Кон Зо		152.3	185.9	175.7	179	145	189.4	190.4	204.0
Дам Бай		166.9	178.7	197.7	205.5	201.2	216	194.8	208.5
Хоа Лак	Zn	13.34	12.25	13.48	14.53	10.1	9.27	10.87	11.81
Кон Зо		11.77	12.6	12.98	13.29	9.86	9.39	11.48	11.73
Дам Бай		12.44	13.1	11.19	11.81	5.92	5.71	8.82	7.85
Хоа Лак	Cu	17.61	17.34	20.05	20.28	18.62	17.38	17.33	16.88
Кон Зо		24.83	24.3	27.15	25.94	35.03	32.22	33.61	33.09
Дам Бай		29.33	31.02	31.63	34.51	30.93	26.42	36.13	30.03
Хоа Лак	Al	0.12	0.1	0.15	0.16	0.04	0.09	0.11	0.1
Кон Зо		0.33	0.42	0.23	0.26	0.29	0.29	0.32	0.25
Дам Бай		0.29	0.32	0.35	0.34	0.31	0.35	0.26	0.29

Таблица 7. Наименьшие и наибольшие величины K и их отличие (k).

Место	Металл	K , г/м ²		k
		$K_{\text{мин}}$	$K_{\text{макс}}$	
Хоа Лак	Ст3	141.7	200.6	1.4
Кон Зо		145.0	204.0	1.4
Дам Бай		166.9	216.0	1.3
Хоа Лак	Zn	9.27	14.53	1.6
Кон Зо		9.39	13.29	1.4
Дам Бай		5.71	13.31	2.3
Хоа Лак	Cu	16.88	20.28	1.2
Кон Зо		24.30	35.03	1.4
Дам Бай		26.42	36.13	1.4
Хоа Лак	Al	0.04	0.16	4.0
Кон Зо		0.23	0.42	1.8
Дам Бай		0.26	0.35	1.3

Влияние условий начала экспозиции и ориентации образцов на коррозию металлов

Среднегодовые метеорологические параметры атмосферы для всех постановок на каждой КС приблизительно одинаковые (Таблица 4). Исключение – Хоа Лак, где для 4-х постановок годовое количество осадков составило от 1367 мм/год (4-я постановка) до 3219 мм/год (1-я постановка). Среднегодовые аэрологические параметры для каждого годового периода экспозиции также имели приблизительно равные значения. Поэтому следует ожидать примерно равные величины K . Полученные результаты свидетельствуют об отличиях величин K в зависимости от постановок и ориентации образцов (Рисунки 4–7). Однако отличия K в каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы для каждого металла существенные. При этом однозначного влияния времени начала постановок и ориентации образцов нет.

Сталь. В Хоа Лак и Дам Бай ориентация образцов практически не оказала влияния на величину K , но в Кан Зо коррозия образцов, ориентированных верхней стороной на север, больше. Условия начала установки оказали большее влияние на коррозию, чем ориентация. Наибольшие коррозия в Хоа Лак при постановке зимой, а наименьшая – при постановке летом. В Кан Зо величины K наибольшие при постановке осенью; для 1-го направления наблюдается различие K для постановок, а для 2-го направления – отличия незначительные. В морской атмосфере Дам Бай наименьшая K при постановке зимой, для остальных постановок величины K приблизительно одинаковые.

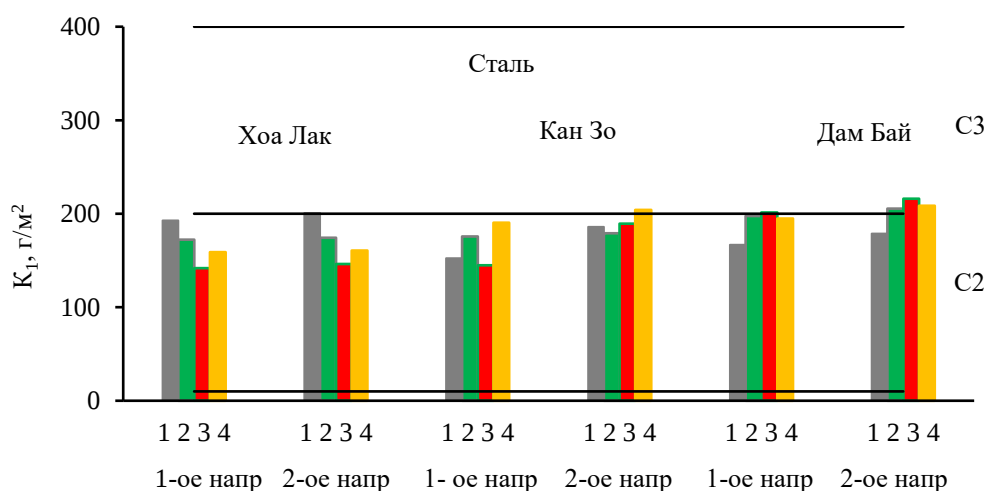


Рисунок 4. Сталь. Категории коррозионной агрессивности атмосферы КС для 4-х годовых периодов в зависимости от ориентации образцов (1-е и 2-е направление) и их постановки: зимой (1), весной (2), летом (3), осенью (4).

Цинк. Для всех КС направление образцов сказалось незначительно на величине K , кроме Хоа Лак. Наибольшие K получены при постановках зимой и весной, наименьшие K – при постановке летом.

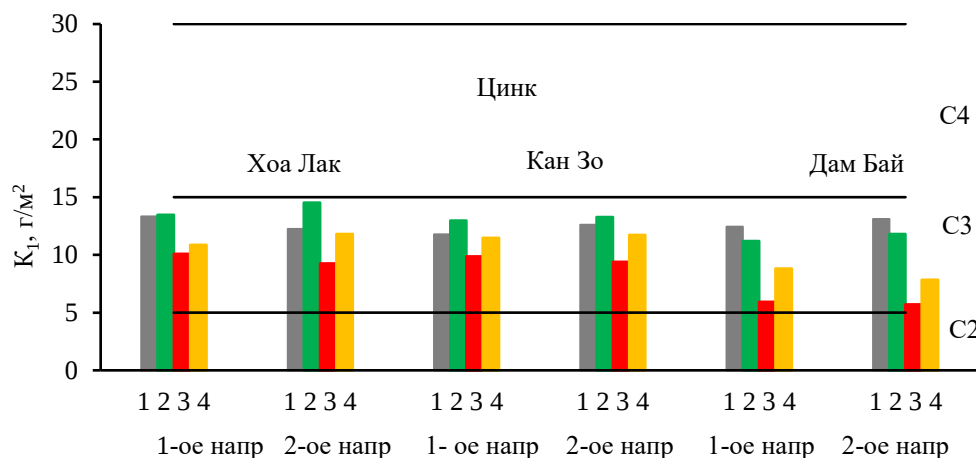


Рисунок 5. Цинк. Категории коррозионной агрессивности атмосферы КС для 4-х годовых периодов в зависимости от ориентации образцов (1-е и 2-е направление) и их постановки: зимой (1 ■), весной (2 ■), летом (3 ■), осенью (4 ■).

Медь. В Хоа Лак величины K существенно меньше, чем в Кан Зо и Дам Бай. Величины K не зависят от направления образцов, но наибольшая величина K при постановке весной. При постановках в другие сезоны K практически одинаковая. В Кан Зо и Дам Бай на K существенно повлияла ориентация образцов. Для 1-го направления наибольшая K при постановке осенью, при остальных постановках K приблизительно равные. Для второго направления наиболее агрессивным оказался весенний сезон начала экспозиции, наименее агрессивный – летний сезон.

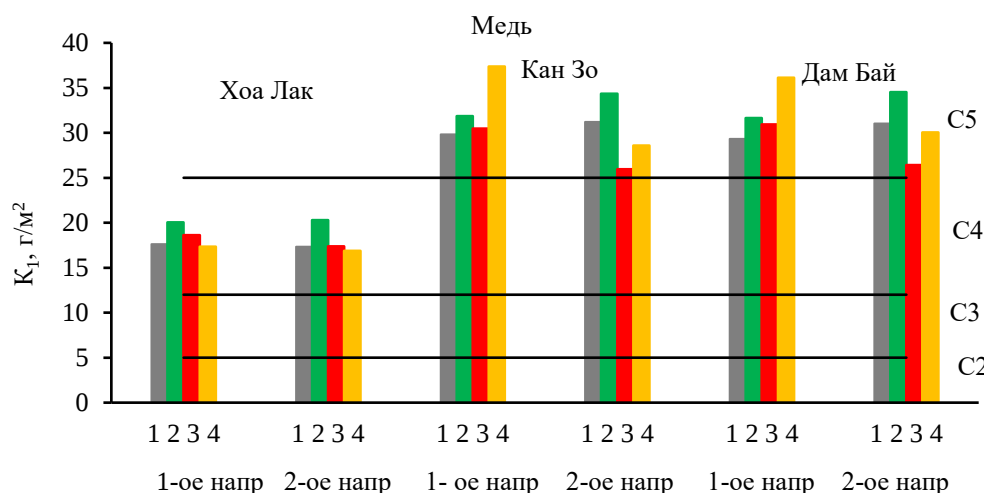


Рисунок 6. Медь. Категории коррозионной агрессивности атмосферы КС для 4-х годовых периодов в зависимости от ориентации образцов (1-е и 2-е направление) и их постановки: зимой (1 ■), весной (2 ■), летом (3 ■), осенью (4 ■).

Алюминий. Отличие K от направлений образцов и сезонно постановок для всех КС незначительное, исключение постановка зимой в Кан Зо для 2-го направления и летом в Хоа Лак для первого направления.

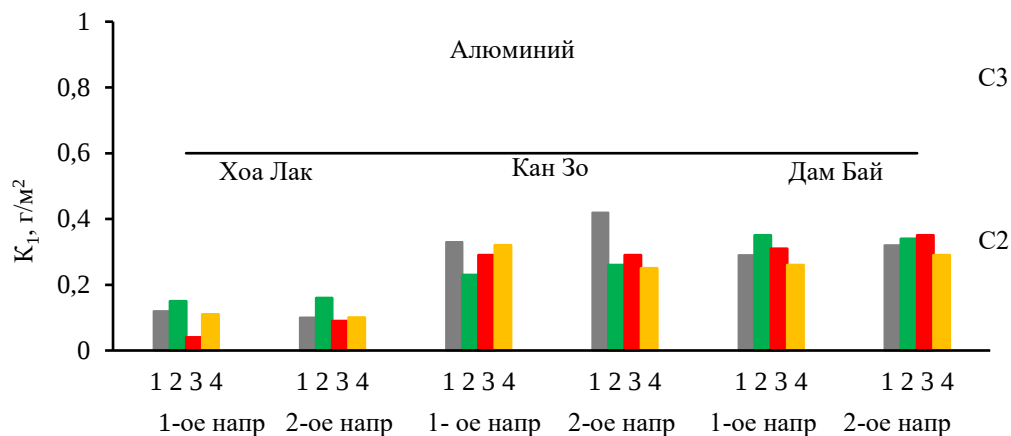


Рисунок 7. Алюминий. Категории коррозионной агрессивности атмосферы КС для 4-х годовых периодов в зависимости от ориентации образцов (1-е и 2-е направление) и их постановки: зимой (1 ■), весной (2 ■), летом (3 ■), осенью (4 ■).

Полученные результаты свидетельствуют, что на величины K оказывают влияние не только параметры агрессивности атмосферы, но и ориентация образцов и сезон года их постановки при практически равных среднегодовых параметрах агрессивности атмосферы.

Показано, что ориентация образцов и сезон постановки неоднозначно влияют на коррозию разных металлов в каждой КС и каждого металла в разных КС. Аналогичные выводы получены при испытаниях металлов в 3-х местах России с холодным и умеренным климатом [54], а возможные причины влияния сезонов постановки представлены в работе [55].

Категории коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к металлам на каждой КС

Коррозия металлов, подвергаясь воздействию атмосферы, может варьироваться в больших интервалах в зависимости от агрессивности окружающей среды. Для практических целей большой интерес представляет корректная оценка категории коррозионной агрессивности атмосферы. Категории коррозионной агрессивности атмосферы являются технической характеристикой, которая обеспечивает правильный выбор металлических материалов и защитных мер в зависимости от конкретного применения. Для каждой категории проектировщики предусматривают толщину металла изделий, методы и средства защиты, консервации, оценивают их долговечность и т.д. Для различных климатических регионов мира представлена классификация коррозионной агрессивности атмосферы для каждого металла [51].

Категории коррозионной агрессивности атмосферы на КС представлены на Рисунках 4–7. Несмотря на отличия величин K для постановок и ориентации образцов на каждой КС, величины K находятся в пределах одной категории коррозионной агрессивности атмосферы. Это связано с большим интервалом величин K в каждой категории.

Для стали на всех КС категория С2. Исключение для образцов 2-го направления в Кон Зо при постановке осенью и в Дам Бай при постановке летом и осенью (категории С3). Для цинка на всех КС категория С3, при этом в Хоа Лак для второго направления при постановке весной величина K близка к категории С4. По отношению к меди агрессивность атмосферы составляет категорию С4 в Хоа Лак, но категорию С5 в Кон Зо и Дам Бай. Для алюминия на всех КС категория агрессивности С2.

Согласно стандарту [51] в каждом месте категория коррозионной агрессивности атмосферы по отношению ко всем металлам должна быть одинаковой. То есть по годовым испытаниям одного типа металла можно установить категории для других металлов. Однако многочисленные испытания авторов настоящей статьи и других исследователей, например, [54, 56, 57] свидетельствуют об отсутствии единой категории по отношению к конструкционным металлам в конкретном месте.

Выводы

1. Исследована коррозионная стойкость металлов на КС Вьетнама в современных условиях изменения климата.
2. Показано, что во всех КС на коррозионные потери металлов оказывают неоднозначные влияния ориентация образцов и начальные условия сезонов постановки образцов на испытания.
3. Категории коррозионной агрессивности атмосферы на всех КС по отношению к стали и алюминию – С2, к цинку – С3, к меди в сельской атмосфере (Хоа Лак) – С4, а городской и морской атмосферах (Кон Зо и Дам Бай) – С5.

Список литературы

1. A. Fernandez, Maria del Carmen Leiro, B.M. Rosales, E.S. Ayllon, F.E. Varele, C.A. Gervasi and J.R. Vilche, *Proc. of the 12th International Corrosion Congress*. Published by NACE International, Houston, Texas, USA, 1993, 2, 574.
2. M. del R. Arias, M. Fernandez and A. Rincon, *Int. Congr. Met. Corros.*, Toronto, 1984, 1, 402.
3. De Oliveira Vianna Ruth, Dutra A.C., *Bol. Tecn. PETROBRAS*, 1982, 25, no. 1, 52.
4. De Oliveira Vianna Ruth and M.F.P. Cunha, *Int. Congr. Met. Corros.*, Toronto, 1984, 3, 211.
5. De Oliveira Vianna Ruth, Maria Francinette Pereira de Cunha and Aldo Cordeiro Dutra, *Bol. Tecn. PETROBRAS*, 1985, 28, no. 2, 129.

-
6. C. Arroyave, F.A. Lopez and M. Morcillo, The early atmospheric corrosion stages of carbon steel in acidic fogs, *Corros. Sci.*, 1995, **37**, 1751–1761. doi: [10.1016/0010-938x\(95\)00071-q](https://doi.org/10.1016/0010-938x(95)00071-q)
 7. J.R. Duncan, *Corrosion Australasia*, 1984, **9**, no. 5. 4.
 8. R.J. Cordner, J.R. Duncan and D.P. Krouse, *Corrosion Australasia*, 1990, **15**, no. 1, 11.
 9. F.W. Fahy, *Corrosion Australasia*, 1983, **8**, no. 2, 4.
 10. *Коррозия металлов в различных климатических районах СССР и КНР*. Отчет ИФХ АН СССР, Москва, 1963.
 11. J. Tidblad and V. Kucera, *Corrosion Costs in China due to Acid Deposition. An Initial Assessment*, Report of Swedish Corrosion Inst. Prepared for the World Bank, 1999.
 12. J. Tidblad, V. Kucera and A.A. Mikhailov, Mapping of Acid Deposition Effects and Calculation of Corrosion Costs on Zinc in China, *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, **130**, 1469–1474.
 13. K.G. Martin and G.A. King, Corrosivity measurements at some Australian cities, *Corrosion Australasia*, 1981, **6**, № 4, 10–15.
 14. Perez F. Corvo, Atmospheric corrosion of steel in humid tropical climate. Influence of pollution, humidity, temperature, solar radiation and rainfall, *Corrosion*, 1984, **40**, № 4, 170–175.
 15. C. Haces and F. Corvo, *Revista Iberoamericana de corrosión y protección*, 1982, **13**, no. 3, 11.
 16. Silva Gil and Wilfredo Franciso, *Pint. y acabados ind. Recumbr. org. y metal*. 1982, **24**, no. 120, 85.
 17. S.G. Fundora, W.F. Martin and J.C. Alarez, *Pint. y acabados ind. Recumbr. org. y metal*, 1986, **28**, no. 145, 31.
 18. Перес Ф. Корво, Атмосферная коррозия углеродистой стали Ст3 во влажном тропическом климате Кубы, *Защита металлов*, 1982, **18**, № 4, 583–588.
 19. Диас К. Асес, Перес Ф. Корво, Перес А. Рейес и Массора Х. Альварес, Вклад в изучение продуктов коррозии сталей в условиях влажного тропического климата, *Защита металлов*, 1982, **18**, № 4, 589–594.
 20. Санс А. Абреу, Перес Ф. Корво и Диас К. Асес, Об оценке скорости атмосферной коррозии и защитных свойств продуктов коррозии с помощью анодных поляризационных кривых, *Защита металлов*, 1982, **18**, № 4, 595–599.
 21. F. Corvo, *Rev.ibroam. corros. y prot*, 1984, **15**, no. 3, 21.
 22. П.В. Стрекалов, Атмосферная коррозия цинковых и кадмиевых покрытий в тропическом и субтропическом климате, *Защита металлов*, 1968, **4**, № 5, 590–593.
 23. П.В. Стрекалов, Атмосферная коррозия гальванических покрытий в различных климатах, *Защита металлов*, 1969, **5**, № 6, 671–673.
 24. I.W. Feng, Atmospheric corrosion of carbon steels and weathering steels in Taiwan, *British corrosion journal*, 1991, **26**, no. 1, 209–214. doi: [10.1179/000705991798269215](https://doi.org/10.1179/000705991798269215)

-
25. Fu Tien Jeng and Yuen-Yuan Tu, *Proc. 8th World Clean Air Congr.*, 1989, Amsterdam, 329.
 26. L. Chotimongkol, C. Bharmornsut, R. Nakkuntod and P. Jeenkhajohn, *1st Asia Pacific Conference on Harmonisation of Durability Standards and Performance Tests*, 1999.
 27. П.В. Стрекалов, В.Д. Вуй, Роса в тропическом районе и ее влияние на атмосферную коррозию стали, *Защита металлов*, 1982, **18**, № 6, 881–888.
 28. П.В. Стрекалов, В.Д. Вуй и Ю.Н. Михайловский, Кинетика атмосферной коррозии стали и цинка в тропическом климате, *Защита металлов*, 1983, **19**, № 2, 220–230.
 29. П.В. Стрекалов и В.Д. Вуй, Математическая модель и расчет вероятной скорости атмосферной коррозии металлов в тропическом и умеренном климате, *Защита металлов*, 1985, **21**, № 4, 525–534.
 30. В.Д. Вуй, А.А. Михайлов, Г.М. Плавник и Г.Н. Трошкин, Идентификация продуктов атмосферной коррозии, образующихся на цинковых и кадмиевых покрытиях в тропических условиях Вьетнама, *Защита Металлов*, 1988, **24**, № 4, 643–647.
 31. В.Д. Вуй, А.А. Михайлов и Ф.Т. Шан, Атмосферная коррозия цинковых и кадмиевых покрытий в тропическом климате Вьетнама, *Защита металлов*, 1990, **26**, № 2, 306–310.
 32. В.Д. Вуй, А.А. Михайлов и Ю.Н. Михайловский, Прогнозирование годовой скорости атмосферной коррозии стали на основе результатов месячных коррозионных испытаний, *Защита металлов*, 1991, **27**, № 1, 83–91.
 33. D.T. Bing, V.D. Huy, P.V. Strekalov and C. Haces, *Progr. Understand. and Prev. Corros.*, in *Proceedings of 10th Eur. Corros. Congr.*, Barcelona, July, 1993, **1**, 126–130.
 34. V.D. Huy, A.A. Mikhailov and Yu.N. Mikhailovski, *Bull. Electrochem.*, 1994, **10**, nos. 2–3, 79–82.
 35. В.Д. Вуй, П.В. Стрекалов, Ю.Н. Михайловский, Д.Т. Бинь и А.А. Михайлов, Коррозионная стойкость сталей, цинка, меди, алюминия и сплавов во влажных тропиках Вьетнама. Результаты пятилетних испытаний, *Защита Металлов*, 1994, **30**, № 5, 502–509.
 36. В.Д. Вуй, А.А. Михайлов, Ю.Н. Михайловский, П.В. Стрекалов и Д.Т. Бинь, Состав и микроструктура продуктов коррозии меди и латуни Л62 во влажных тропиках Вьетнама, *Защита металлов*, 1994, **30**, № 5, 510–513.
 37. В.Д. Вуй, А.А. Михайлов, Ю.Н. Михайловский, П.В. Стрекалов и Д.Т. Бинь, *Защита металлов*, 1994, **30**, № 6, 578–581.
 38. П.В. Стрекалов и Д.Т. Бинь, Моделирование атмосферной коррозии углеродистой стали во влажных тропиках по результатам трехмесячных и годовых испытаний, *Защита металлов*, 2005, **41**, № 3, 302–315.
 39. В.Д. Вуй. *Атмосферная коррозия металлов в тропиках*, Москва, Наука, 1994, 240 с.

-
40. П.В. Стрекалов, Атмосферная коррозия металлов в тропиках и субтропиках. II. Коррозионная устойчивость различных металлов и сплавов, *Защита металлов*, 1993, **29**, № 6, 819–856.
 41. П.В. Стрекалов, Атмосферная коррозия металлов в тропиках и субтропиках. I. Коррозиологическая климатология, *Защита металлов*, 1993, **29**, № 5, 675–692.
 42. L.T.H. Lien, P.T. San and H.L. Hong, Results of studying atmospheric corrosion in Vietnam 1995–2005, *Sci. Technol. Adv. Mate.*, 2007, **8**, nos. 7–8, 552–558. doi: [10.1016/j.stam.2007.08.011](https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.08.011)
 43. T.N.L. Tran, T.P.T. Nguyen, R. Nishimura, Y. Tsujino, M. Yokoi and Y. Maeda, Atmospheric corrosion of carbon steel under field exposure in the southern part of Vietnam, *Corrosion Science*, 2006, no. 48, **1**, 179–192. doi: [10.1016/j.corsci.2004.11.018](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.018)
 44. В.А. Карпов, В.Н. Ивонин, Т.М. Тиен, В.А. Тимонин, О.Л. Михайлова, Ю.Л. Ковальчук, Ф.З. Нам и Х.Х. Шон, Определение коррозивности атмосферы на испытательных станциях Тропического центра и в некоторых районах Вьетнама, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, № 9, 1–7.
 45. Ю.И. Кузнецов, В.А. Карпов, Н.Н. Андреев, С.В. Олейник, О.А. Гончарова, А.А. Чиркунов, Ю.А. Кузенков, А.Ю. Лучкин, А.М. Семилетов, Н.Г. Ануфриев, В.Н. Серeda, Д.С. Микуров, В.Т. Нгуен и Б.Т. Фан, Новые способы антикоррозионной защиты металлов в условиях тропического климата. Ч. 1. Лабораторный отбор средств и постановка образцов, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, № 5, 1–12. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-5-1-12](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-5-1-12)
 46. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, Х.Ч. Данг, В.Н. Серeda и В.А. Карпов, Натурные испытания бесхроматных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах в условиях тропического климата, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, № 12, 38–45. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-11-38-45](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-11-38-45)
 47. В.А. Карпов, А.Г. Лапига, Э.В. Калинина, О.Л. Михайлова и Ю.Л. Ковальчук, Моделирование атмосферной коррозии в тропическом климате Вьетнама, *Коррозия: материалы, защита*, 2016, № 8, 1–10.
 48. Н.Г. Ануфриев и Ю.А. Кузенков, Коррозивность тропической атмосферы Южного Вьетнама, *Практика противокоррозионной защиты*, 2022, **27**, № 4, 7–18. doi: [10.31615/j.corros.prot.2022.106.4-1](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2022.106.4-1)
 49. *Изменения климата 2016 год (декабрь 2015 – ноябрь 2016). Обзор состояния и тенденций изменения климата России*, Москва, ФГБУ «Институт Глобального климата и экологии», 2017, 42 с.
 50. ISO 9225:2012(E). Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres.
 51. ISO 9223:2012(E). Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation.

-
52. I. Cole, P. Corrigan and V.H. Nguyen, Steel Corrosion Map of Vietnam, *Corrosion Science and Technology*, 2012, **11**, no. 4, 103–107. doi: [10.14773/cst.2012.11.4.103](https://doi.org/10.14773/cst.2012.11.4.103)
53. В.А. Карпов, О.Л. Михайлова, Ю.Л. Ковальчук и Ю.П. Авдеев, Определение коррозионности атмосферы на испытательных станциях Тропического центра и в некоторых районах Вьетнама, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, № 9, 2–8.
54. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.A. Nikolaeva and T.N. Igonin, Corrosion resistance of structural metals depending on the sample orientation and initial exposure conditions in coastal and rural atmospheres. Part 1. Corrosivity toward structural metals at coastal and rural test sites under various exposure conditions, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2023, **58**, no. 7, 645–658. doi: [10.1080/1478422X.2023.2245642](https://doi.org/10.1080/1478422X.2023.2245642)
55. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.A. Kudryavtseva, V.V. Kovtanyuk and T.A. Nenasheva, A chloride deposition model for predicting the categories of atmospheric corrosivity in coastal areas, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2024. doi: [10.1177/1478422X241298181](https://doi.org/10.1177/1478422X241298181)
56. A. Castaneda, F. Corvo, D. Fernandez, and C. Valdes, Outdoor-Indoor Atmospheric Corrosion in a Coastal Wind Farm Located in a Tropical Island, *Engineering Journal*, 2017, **21**, no. 2, 43–62. doi: [10.4186/ej.2017.21.2.43](https://doi.org/10.4186/ej.2017.21.2.43)
57. L.T.H. Lien, P.T. San and H.L. Hong, Results of studying atmospheric corrosion in Vietnam 1995–2005, *Sci. Technol. Adv. Mate.*, 2007, **8**, nos. 7–8, 552–558. doi: [10.1016/j.stam.2007.08.011](https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.08.011)

Corrosivity of the atmosphere on corrosion test stations of Vietnam tropical center. Part 1. Atmospheric corrosivity determination towards typical metals

**Yu.M. Panchenko,¹ T.N. Igonin,^{1,*} L.N. Kudryavtseva,¹ T.T. Trang,²
D.D. Trung,² N.V. Thang,² C.N. Linh,² M.V. Minh,² N.H. Trang,² P.N. Tu²
and V.V. Huy²**

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia*

²*Institute of Tropical Durability, Joint Vietnam-Russian Tropical science and Technology research center, 63 Nguyen Van Huyen Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, 100000 Hanoi, Vietnam*

*E-mail: igonintd@gmail.com

Abstract

The results of four one-year exposures of typical metals at three Vietnam corrosion test stations in rural, urban and marine atmospheres are obtained. At each corrosion test station, the samples were installed in two directions: in a non-marine atmosphere to the south and to the north, in a marine atmosphere to the sea and from the sea. The beginning of each exposure corresponded to the beginning of the season of the year. The difference in one-year corrosion losses of metals depending on the orientation of the samples and the beginning of exposure is shown. For each corrosion test station, the atmospheric corrosivity categories are determined in relation to each metal. It is shown that atmospheric corrosivity in each place is not definitely in relation to all metals.

Keywords: *atmospheric corrosion, typical metals, corrosion losses, atmosphere corrosive aggressiveness, sample orientation.*

УДК 620.197.3

Влияние добавок бензоата натрия на защитные свойства медного сплава МНЖ 5-1 в водных хлоридных растворах

М.О. Агафонкина* и Н.П. Андреева

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*

Абстракт

В работе рассмотрено влияние добавок бензоата натрия (БН) к известным ингибиторам коррозии меди – 1,2,3-бензотриазолу (БТА) и лаурату натрия (ЛН) в нейтральных хлоридных растворах. Показано, что добавление БН к этим соединениям повышает защитные свойства БТА и ЛН на медном сплаве МНЖ5-1. Из результатов поляризационных измерений следует резкое смещение потенциала локальной депассивации в положительную сторону при совместном применении БТА с БН при их эквимольарном соотношении. По результатам коррозионных испытаний обе изучаемые эквимольарные композиции с БН защищают медный сплав от коррозии в 3%-ном растворе хлорида натрия.

Ключевые слова: *коррозия, ингибирование, локальная депассивация, медный сплав, бензотриазол, бензоат натрия, лаурат натрия, свободная энергия адсорбции, степень защиты.*

Поступила в редакцию 07.06.2025 г.; После доработки 09.06.2025 г.; Принята к публикации 24.06.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-70-79](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-70-79)

Введение

Медь и медные сплавы относятся к конструкционным материалам и активно используются во многих отраслях промышленности. Благодаря высокой тепло- и электропроводимости медь применяется в системах возобновляемых источников энергии. Широкое применение сплавов меди можно отметить в производстве труб, судостроении, электротехнических изделиях и теплообменных аппаратах. Несмотря на высокую коррозионную стойкость меди во многих средах, в том числе во влажной атмосфере, она корродирует, покрываясь патиной.

В связи с этим остаётся актуальной задача совершенствования защиты меди и ее сплавов от коррозии. Одним из простых и доступных способов защиты металла от коррозии является внесение в среду, в которой он находится, органических ингибиторов коррозии (ИК). Для этой цели часто применяют вещества класса азолов, например, 1,2,3-бензотриазол (БТА) и другие [1–10].

В работе [11] изучена эффективность и адсорбционное поведение 4-амино-3-метил-1,2,4-триазол-5-тион (АМТТ) и 3-метил-1,2,4-триазол-5-тион (МТТ) в качестве ИК для Cu-30Ni в 3% растворе NaCl. Оба триазола можно считать ИК смешанного типа с анодным контролем для процесса ингибирования коррозии медно-никелевого сплава. Эффективность ингибирования этих ИК увеличивалась с концентрацией, достигая максимума 96,8% для АМТТ и 94,9% для МТТ при 1 ммоль/л. Было обнаружено, что АМТТ более эффективен в качестве ИК, чем МТТ, из-за наличия аминогруппы внутри его молекулы. Оба соединения адсорбируются на медно-никелевой поверхности, полученный результат можно описать изотермой Ленгмюра. Эти результаты доказывают, что триазолы способны предотвращать коррозионное разрушение в нейтральных средах.

Кроме азолов и их производных, в качестве ИК меди и её сплавов широко известны соли карбоновых кислот [11–14]. В сравнении с азолами эти соединения более экономически выгодны и менее токсичны. В работе [15] изучена соль фолиевой кислоты (фолат натрия) как экологически чистый и нетоксичный ИК меди в 3,5% растворе NaCl. Электрохимическая импедансная спектроскопия, поляризационное сопротивление и измерения потери веса показывают, что эффективность ИК увеличивается с ростом концентрации (наивысшее значение – 96% было зарегистрировано для 16 ммоль/л раствора фолата натрия через 24 часа). Стандартная свободная энергия адсорбции, полученная с использованием модели Ленгмюра (–27,5 кДж/моль), предполагает, что может иметь место физическая адсорбция. Поверхность меди после погружения в присутствии и в отсутствии ИК была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и микроскопических фотографий. Защита меди с помощью фолата натрия оказалась перспективным методом, который заслуживает дальнейшего развития.

Известно, что нитриты и бензоаты обладают свойством замедлять анодные реакции. Определённые соединения – соли аминов и защищённые бензойной кислотой эфиры хромовой кислоты – способны значительно замедлить кинетику катодных реакций. Исследования подтверждают существенное понижение скорости анодных реакций при нахождении с ними аминов и их солей. Стоит отметить, что эффект от применения чистых аминов значительно выше, чем от применения их солей [16].

Наиболее известным ИК среди ароматических карбоновых кислот является бензоат натрия (БН), способный замедлять коррозию железа, меди и алюминия [17].

БН хотя и стимулирует растворение железа из активного состояния, способен адсорбироваться на окисленной поверхности, замедляя коррозию. При этом толщина адсорбированного БН может не превышать 0,1 молекулярного слоя.

Усилить защитную способность ИК, например, силана можно небольшими добавками БН, созданная композиция способна пассивировать низкоуглеродистую сталь и усилить ингибирование депассивации её хлоридом [18].

В нашей работе изучались добавки БН к известным ИК меди и ее сплавов в нейтральных растворах. Исследования проводили гравиметрическими и поляризационными методами. В работе были созданы ингибирующие композиции БТА и БН, лаурата натрия (ЛН) и БН в разных соотношениях и изучена их защитная способность в 3%-ном растворе хлорида натрия на пластинах сплава МНЖ 5-1.

Материалы и методы

Работа проводилась на электродах из медно-никелевого сплава МНЖ5-1 состава в %: 90,6 – 93,7 Cu; 5,0 – 6,5 Ni + Co; 1,0 – 1,4 Fe; 0,3 – 0,8 Mn; $\leq 0,5$ Zn; $\leq 0,15$ Si; $\leq 0,1$ Sn; $\leq 0,04$ P; $\leq 0,01$ S [19].

В исследованиях использовали коммерческие соединения – лаурат натрия (додеcanoат натрия) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$, толилбензотриазол $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$, бензотриазол $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, бензоат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.

Все соединения хорошо растворимы в водных растворах до 50 ммоль/л. Значения pH рабочих растворов находятся в пределах 6,1 – 7,2.

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с 0,01 М NaCl и определенных концентраций ИК. Эти кривые получали на электродах из МНЖ5-1 в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 400–1000 и обезжиривали ацетоном. После удаления воздушнообразованной плёнки оксидов металлов выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E = -0,65$ В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор органических молекул ИК, снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с.

Потенциал локальной депассивации металла – $E_{\text{пт}}$ определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ составляет 0,01 В. Защитный эффект ИК оценивали по величине возрастания $E_{\text{пт}}$, вызванного введением его в фоновый раствор, т.е. $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$.

Коррозионные исследования пластин металла проводили в дистиллированной воде, содержащей 3% NaCl и разные $C_{ин}$. Пластины медного сплава размерами 50×30×3 мм перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 180 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Погрешность при взвешивании составляла 0,0005 г. Затем образцы помещали в хлоридный раствор с добавками ИК различной $C_{ин}$ при комнатной температуре $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ и естественной аэрации раствора. По истечении 10 суток 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 металла Z по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{ин}}{K_0} \cdot 100\%$$

Для проведения коррозионных испытаний металлов были приготовлены смеси БН с БТА и БН с ЛН в соотношении 1 : 1 и 1 : 3, соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Защита металла от разрушения в агрессивном растворе может быть предотвращена формированием на поверхности металла адсорбционных пленок. Этот процесс был нами рассмотрен с помощью оптического метода измерения адсорбции – эллипсометрии.

Ранее в работах было изучено адсорбционное поведение БТА и ЛН на окисленной поверхности медного сплава в нейтральном боратном буферном растворе [20]. Эти исследования проводили при постоянном наложении потенциала $E = 0,0$ В (Рисунок 1). Результаты адсорбционных измерений описаны по уравнению Темкина с величинами свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_a^0) = 72,3$ и 64 кДж/моль для ЛН и БТА, соответственно. Такие высокие значения свободных энергий адсорбции доказывают хемосорбционное взаимодействие аниона ИК с металлической поверхностью электрода [20].

На следующем этапе исследования проводились поляризационные измерения в нейтральном боратном буферном растворе рН 7,4 с 0,01 моль/л хлорида натрия. При введении 1 ммоль/л БТА на анодной поляризационной кривой сплава МНЖ5-1 отсутствуют оба анодных пика, характерные для фоновой поляризационной кривой (Рисунок 2). Токи активного растворения не превышают значения 2 мкА/см². При этом $E_{пт}$ на 50 мВ меньше, чем в случае отсутствия БТА. При 1 ммоль/л БН на анодной поляризационной кривой присутствуют оба пика активного растворения, но их значения плотности тока ниже, чем у фоновой кривой. Необходимо отметить, что $E_{пт}$ у БН практически сопоставим с $E_{пт}$ фона.

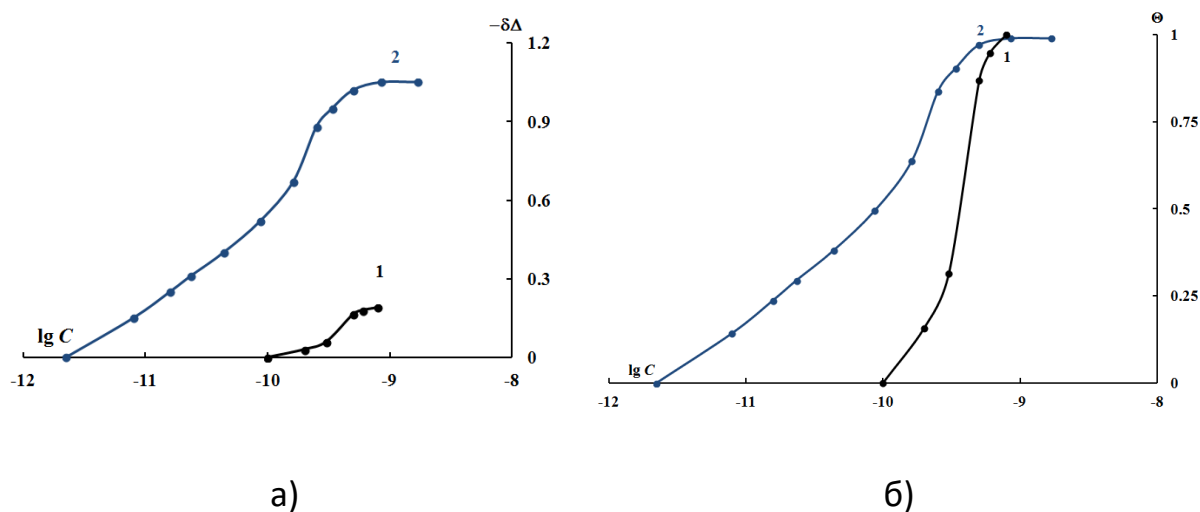


Рисунок 1. Зависимость изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) (а) и степени заполнения Θ (б) от логарифма концентрации БТА (1) и ЛН (2) на окисленной поверхности МНЖ5-1 при $E = 0,0$ В в боратном буферном растворе рН 7,4.

Совместное введение БТА и БН в эквимольном соотношении значительно облагораживает как $E_{\text{кор}}$, так и $E_{\text{пт}}$. Потенциал свободной коррозии в этом случае изменяется с 0,08 В (для БН), 0,11 В (для БТА) до 0,17 В (БТА+БН эквимольная смесь). В таком случае можно с уверенностью сказать о взаимном усилении одного компонента другим.

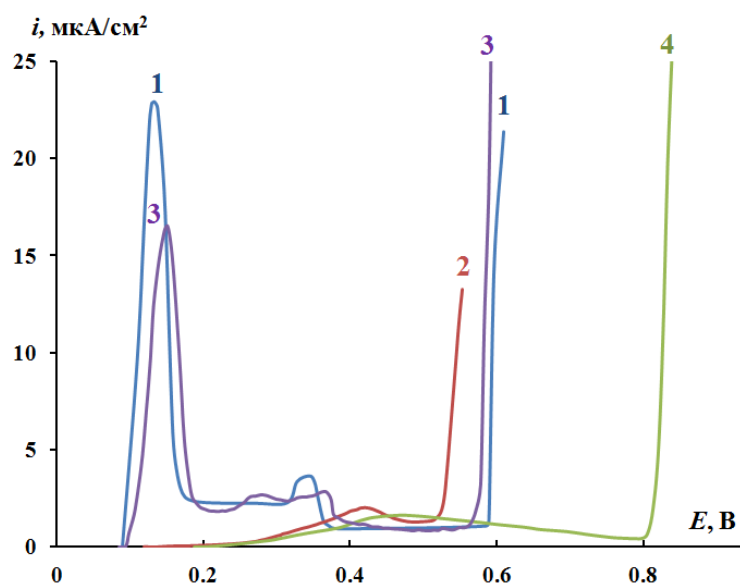


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые МНЖ5-1 в боратном буферном растворе рН 7,4 с 0,01 М хлорида натрия (1), 1 ммоль/л БТА (2), 1 ммоль/л БН (3) и 1 ммоль/л БТА + БН (1 : 1) (4).

В присутствии 1 ммоль/л ЛН сплав МНЖ5-1 самопроизвольно пассивируется, отсутствуют оба анодных пика, характерные для поляризационной кривой в отсутствие ИК (Рисунок 3). Токи активного растворения в этом случае не превышают $1,1 \text{ мкА/см}^2$. При этом $E_{\text{пт}}$ на 20 мВ меньше, чем в случае фона. Совместное применение ЛН и БН в эквимольном соотношении значительно облагораживает как $E_{\text{кор}}$ без сдвига $E_{\text{пт}}$. Потенциал свободной коррозии в этом случае изменяется с 0,10 В (для ЛН) до 0,16 В для эквимольной композиции ЛН + БН.

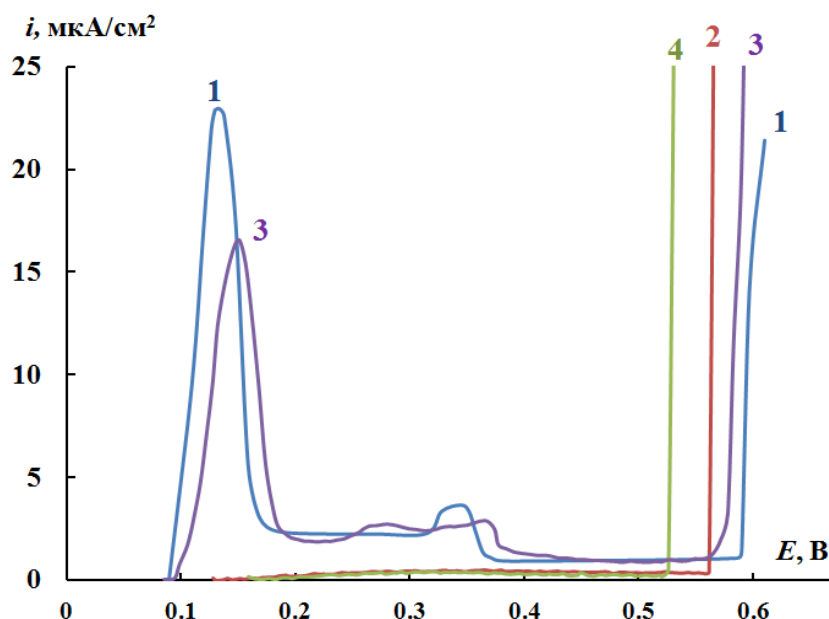


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые МНЖ5-1 в боратном буферном растворе рН 7,4 с 0,01 М хлорида натрия (1), 1 ммоль/л ЛН (2), 1 ммоль/л БН (3) и 1 ммоль/л ЛН + БН (1:1) (4).

Из сравнения анодных поляризационных кривых сплава с БТА и ЛН, можно прийти к выводу, что ИК комплексобразующего типа – БТА обладает лучшим защитным действием при использовании с БН, чем более гидрофобный ЛН. Вероятно, это вызвано тем, что образующиеся поверхностные комплексы катионов меди с бензотриазолят-анионами имеют более прочную связь с поверхностью, чем в случае ЛН.

Завершающим этапом работы явилось проведение коррозионных испытаний в 3%-ном водном хлоридном растворе в течение 10 суток. Как видно из таблицы введение 5 ммоль/л БТА приводит к степени защиты МНЖ5-1 57%, а увеличение $C_{\text{ин}}$ вдвое приводит к незначительному улучшению защиты $Z = 63\%$. Применение толилБТА сопоставимо с применением самого БТА, их степени защиты при аналогичных концентрациях практически равны. Создание ингибирующей композиции БТА с БН при разных соотношениях компонентов показало в обоих случаях гораздо более высокую защиту медного сплава, чем самим БТА. Так, при

введении 10 ммоль/л эквимольной смеси БТА+БН степень защиты сплава составляет 97%. Присутствие БТА в большем количестве в композиции повышает степень защиты до 98%.

Изучение более гидрофобного соединения ЛН показало, как и ожидалось в условиях более длительного проведения эксперимента, более высокий защитный эффект, чем у БТА. При $C_{\text{ин}} = 5$ ммоль/л степень защиты $Z = 85\%$, при повышении до 10 ммоль/л Z увеличивается до 91%. При ингибировании ЛН совместно с БН в эквимольном соотношении степень защиты сплава вырастает до 97% при 10 ммоль/л.

Таблица. Значения коэффициента гидрофобности $\lg P$, потеря массы образца, скорость коррозии и степень защиты МНЖ 5-1 в 3 %-ном растворе хлорида натрия с различными концентрациями ИК при продолжительности эксперимента 10 суток.

Ингибитор	$\lg P$	$C_{\text{ин}}, \text{ммоль/л}$	$\Delta m, \text{г}$	$K, \text{г/м}^2 \cdot \text{сут}$	$Z, \%$
Фон	–	0	–0,0142	0,68	–
БТА	1,34	5	–0,0060	0,29	57
		10	–0,0053	0,25	63
ТолилБТА		5	–0,0065	0,31	54
		10	–0,0054	0,26	62
БТА + БН (1:1)		10	–0,0005	0,02	97
БТА + БН (3:1)		10	–0,0003	0,015	98
ЛН	5,03	5	–0,0022	0,10	85
		10	–0,0012	0,06	91
ЛН + БН (1:1)		5	–0,0011	0,05	93
		10	–0,0005	0,02	97
ЛН + БН (3:1)		10	–0,0011	0,05	93

Выводы

1. Введение бензоата натрия к бензотриазолу и лаурату натрия повышает пассивирующую и защитную способность последних на медном сплаве МНЖ 5-1 в нейтральном хлоридном буферном растворе. Изменяется не только потенциал локальной депассивации, но и потенциал свободной коррозии.
2. Практически полной защиты сплава от коррозионного разрушения можно добиться введением эквимольной композиции бензотриазола с бензоатом

натрия или лаурата натрия с бензоатом натрия при $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л в 3%-ном водном растворе хлорида натрия в течение 10 суток.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Список литературы

1. N. Kovačević, I. Milošev and A. Kokalj, How relevant is the adsorption bonding of imidazoles and triazoles for their corrosion inhibition of copper, *Corros. Sci.*, 2017, **124**, 25–34. doi: [10.1016/j.corsci.2017.04.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.021)
2. N.K. Allam, A.A. Nazeer and E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 961–969. doi: [10.1007/s10800-009-9779-4](https://doi.org/10.1007/s10800-009-9779-4)
3. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
4. M. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, 1027–1053. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)
5. S.M. Milić, M.M. Antonijević and M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 1228–1237. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
6. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
7. H. Huang, Z. Wang, Y. Gong, F. Gao, Z. Luo, S. Zhang and H. Li, Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3.5wt% sodium chloride solution, *Corros. Sci.*, 2017, **123**, 339–350. doi: [10.1016/j.corsci.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.009)
8. H. Otmacic Curkovic, E. Stupnisek-Lisac and H. Takenouti, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 2, 398–405, doi: [10.1016/j.corsci.2009.09.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.026)
9. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin and J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **503**, 133–140. doi: [10.1016/S0022-0728\(01\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00384-9)
10. M. Ohsawaa and W. Suetaka, Spectro-electrochemical studies of the corrosion inhibition of copper by mercaptobenzothiazole, *Corros. Sci.*, 1979; **19**, no 10, 709–722. doi: [10.1016/S0010-938X\(79\)80142-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80142-0)
11. G. Rajkumar and M.G. Sethuraman, Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode, *Thin Solid Films*, 2014, **562**, 32–36. doi: [10.1016/j.tsf.2014.03.074](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.074)

-
12. G. Chan-Rosado and M.A. Pech-Canul, Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid, *Corros. Sci.*, 2019, **153**, 19–31. doi: [10.1016/j.corsci.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.033)
 13. F. Capriolim, A. Martinellim, V. DiCastrom and F. Decker, Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **693**, 86–94. doi: [10.1016/j.jelechem.2013.01.025](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.025)
 14. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Inhibitor Properties of Carboxylates and Their Adsorption on Copper from Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, **89**, no. 6, 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)
 15. H. Kwiatkowski, S. Krakowiak и Ł. Gawel, Vitamin B9 as a new eco-friendly corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution, *Ind. Eng. Chem.*, 2025, **142**, 282–292. doi: [10.1016/j.jiec.2024.07.035](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.07.035)
 16. Н.В. Данякин и А.А. Сигида, Способы и механизмы применения ингибиторов коррозии металлов и сплавов, Auditorium, 2017
 17. Yu.I. Kuznetsov, Organic inhibitors of Corrosion of Metals, New York and London: Plenum Press, 1996, 283P.
 18. А.М. Семилетов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов и Н.П. Андреева, Об усилении пассивации стали водными растворами [3–(2-аминоэтиламино)пропил]триметоксисилана, *Журнал физической химии*, 2015, **89**, no 12, 1915–1922. doi: [10.7868/S0044453715120262](https://doi.org/10.7868/S0044453715120262)
 19. ГОСТ 492–2006 Никель, сплавы никелевые и медно–никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.
 20. М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов и Н.П. Андреева, Адсорбция анионов карбоновых кислот на сплаве МНЖ5–1 из нейтральных водных растворов, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, no. 8, 29–35. doi: [10.31044/1813-7016-2019-0-8-29-34](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-8-29-34)

The effect of sodium benzoate additives on the protective properties of MNZh-5-1 copper alloy in aqueous chloride solutions

M.O. Agafonkina* and N.P. Andreeva

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

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

Abstract

The effect of sodium benzoate (BS) additives on known copper corrosion inhibitors 1,2,3-benzotriazole (BTA) and sodium laurate (LS) in neutral chloride solutions is considered. It has been shown that the addition of BTA to these compounds increases the protective properties of BTA and LS on the MNZh-5-1 copper alloy. According to polarization measurements, there is a sharp shift in the potential of local depassivation in the case of combined use of BTA with BS at their equimolar ratio. According to the results of corrosion tests, both studied equimolar compositions with BS protect the copper alloy from corrosion in a 3% NaCl solution.

Keywords: corrosion, inhibition, local depassivation, copper alloy, benzotriazole, sodium benzoate, sodium laurate, free energy of adsorption, degree of protection.

УДК 620.197

Импедансная спектроскопия бесхроматных конверсионных покрытий на медьсодержащих алюминиевых сплавах Д16 и В95Т3

Д.О. Чугунов и Ю.А. Кузенков

*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: osvpkz@outlook.com*

Аннотация

Спектроскопия электрохимического импеданса представляет собой метод исследования различных свойств покрытий, включая конверсионные покрытия на алюминиевых сплавах. Этот метод позволяет анализировать процессы коррозии и механизмы защиты, предоставляя информацию о структуре и свойствах покрытий. Бесхроматные технологии получения покрытия методом химического оксидирования продолжают развиваться, поэтому понимание того, какие характеристики будут иметь покрытия на различных алюминиевых сплавах в зависимости от состава конвертирующего раствора и модифицирующих добавок является актуальной задачей. В данной статье с помощью метода электрохимического импеданса были исследованы ингибированные и неингибированные бесхроматные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ-3, модифицированные 1,2,3 бензотриазолом и толилтриазолом (5-метилбензотриазолом). Было показано, что модифицирующие добавки по-разному влияют на покрытия на сплавах Д16 и В95Т3, что, вероятно, связано с различным содержанием легирующих элементов и, в первую очередь, с количеством меди в составе сплавов. При этом последующее наполнение покрытий в растворе ингибитора коррозии показывает наибольший эффект для модифицированных покрытий, если исходное покрытие обладало большей равномерности, согласно рассчитанным параметрам импеданса.

Ключевые слова: импеданс, спектроскопия электрохимического импеданса, алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, ингибиторы коррозии, бесхроматные технологии

Поступила в редакцию 29.05.2025 г.; После доработки 29.05.2025 г.; Принята к публикации 29.05.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-80-90](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-80-90)

Введение

Электрохимический импеданс является комплексной величиной, которая характеризует сопротивление системы к току при применении переменного

напряжения определенной частоты. Метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) основан на измерении реакции электродной поверхности на изменение потенциала и последующем построении диаграмм Боде или Найквиста для анализа полученных данных [1]. СЭИ особенно эффективен для оценки характеристик защитных покрытий, таких как их толщина, пористость, адгезия и устойчивость к коррозии. Для интерпретации результатов используются электрические эквивалентные цепи (ЭЭС), которые моделируют поведение системы через комбинацию резисторов, конденсаторов и элементов постоянной фазы [2].

Во многих работах метод СЭИ используют для исследования защитных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах [3–5], в том числе, бесхроматных [6–8], так как применение конверсионные покрытий на основе соединений хрома (VI) в большинстве стран ограничено по экологическим причинам [9]. Например, авторы [10] исследовали защитные свойства цериевого конверсионного покрытия на алюминиевом сплаве 6101, относящийся к системе сплавов Al-Mg-Si, в щелочной среде. В ходе исследований с помощью метода СЭИ они пришли к выводу, что адгезия покрытия снижается, но оно продолжает защищать поверхность сплава даже после 72 часов выдержки в растворе NaOH. В другой работе [11] рассматривалось влияние 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола на его способность защищать медьсодержащий алюминиевый сплав 2024. В своих исследованиях авторы выяснили максимальную эффективную концентрацию ингибитора в 1,5 г/л путем оценки размера ёмкостной петли, а также определили эффективность коррозионной защиты покрытия по сравнению с неингибированным образцом. При этом отмечается, что с ростом толщины оксидной плёнки увеличивается сопротивление покрытия, и уменьшаются его ёмкостные характеристики. В статье [12] методом СЭИ было показано, что защитное золь-гелевое покрытие на основе Si и Zr состоит из двух слоёв. При этом внешний слой таких покрытий является пористым и сопротивление пленки увеличивается от внешнего слоя к внутреннему, более плотному и, следовательно, имеющему более выраженные барьерные свойства. Эффективность метода СЭИ для оценки защитных свойств покрытий подтверждается в работе [13], в которой изучено влияние ингибитора на основе Li_2CO_3 на анодированном алюминии с эпоксидным покрытием. В ходе исследования было выявлено, что данный ингибитор позволяет залечивать повреждения покрытия, тем самым сохраняя его защитный эффект.

В наших работах [14–17] изучались бесхроматные ингибированные покрытия ИФХАНАЛ-3 и их модификации на различных алюминиевых сплавах разными методами, такими как микроскопия, рентгеноспектральный анализ, поляризационные измерения и коррозионные испытания. Для более полного понимания морфологии покрытий, электрохимических процессов на их поверхности и защитных свойств метод СЭИ может дать новые данные.

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на плоских образцах из алюминиевых сплавов Д16 и В95Т3 (20×100 мм). Состав сплавов приведён в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав исследуемых алюминиевых сплавов.

Сплав	Элементы, % масс.					
	Mg	Cu	Zn	Si	Mn	Fe
Д16	1,8	3,8–4,9	2,5	<0,5	0,9	<0,5
В95Т3	1,8–2,8	1,4–2	5–7	<0,5	0,2–0,6	<0,5

*остальное Al

Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ($t=65–67^{\circ}\text{C}$), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе HNO_3 , снова промывали водой и сушили. После предварительной обработки образцы погружали в конвертирующий раствор на 50 мин. Покрытия формировали в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 (на основе боратов) при температуре 80°C и pH 12 без и с добавлением модифицирующих добавок – 1,2,3-бензотриазол (БТА), 5-метилбензотриазол (5-мБТА) и Трилон Б. После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч и взвешивали.

Толщину покрытий оценивали по потере массы после 15 мин травления образцов в стандартном хроматно-фосфатном растворе (20 г/л CrO_3 и 50 г/л H_3PO_4 при $t=80^{\circ}\text{C}$). Далее образцы промывали дистиллированной водой, сушили и через сутки взвешивали. Толщину покрытий (мкм) рассчитывали по формуле (с учетом поправки на образцы–свидетели):

$$h = \frac{m_0 - m_n}{S_{\text{sample}} \cdot \rho} \cdot 10^7 \quad (1)$$

где m_0 – масса образца с покрытием, г; m_n – масса образца после снятия покрытия, г; ρ – плотность покрытия, г/см³; $S_{\text{обр}}$ – площадь покрытия на образце, см².

После оксидирования покрытия наполняли при погружении образцов на 1 ч в горячую дистиллированную воду ($98–100^{\circ}\text{C}$) с ингибитором коррозии (на основе карбоксилатов).

Спектроскопию электрохимического импеданса на образцах с покрытиями (рабочая поверхность 0,5 см²) снимали на приборе IPC-Pro MF с модулем FRA-2 (Россия) в диапазоне частот от 60 кГц до 0,1 Гц в боратном буферном растворе (pH 7,4), при $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$. Для обработки результатов СЭИ в терминах эквивалентных схем использовалась программа Dummy Circuits Solver.

Для расчетов использовали эквивалентную схему Мансфельда на рисунке 1. Схема содержит следующие элементы: R_s – сопротивление раствора; CPE_f – элемент постоянной фазы (CPE), описывающий емкость покрытия; R_f – сопротивление покрытия; CPE_{dl} – элемент постоянной фазы, описывающий

емкость двойного электрического слоя, очевидно связанного с процессами, происходящими в неоднородной по структуре поверхностной пленке, R_{ct} – сопротивление переноса заряда на границе раздела фаз электрод/электролит.

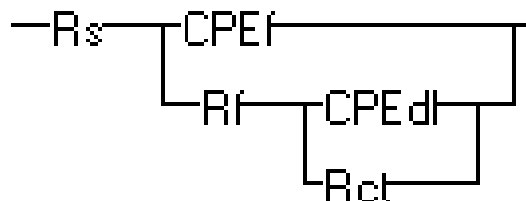


Рисунок 1. Электрическая эквивалентная схема Мансфельда (ЭЭС).

Результаты и обсуждение

Важными параметрами, которые используются при определении характеристик получаемых покрытий, являются сопротивление покрытия R_f , позволяющее определить защитную способность пленки, и параметр n , входящий в состав элемента постоянной фазы CPE_f , по значению которого можно оценить однородность покрытия и его отклонение от идеальной емкости (таблица 2).

Из результатов, представленных на рисунке 2 и в таблице 2, полученных с помощью СЭИ, видно, что наибольшим сопротивлением на сплаве Д16 обладают покрытия, полученные в конвертирующих составах ИФХАНАЛ-3 и ИФХАНАЛ-3+БТА. При этом толщина покрытий после добавления в раствор БТА практически не меняется. Однако стоит отметить рост параметра n , что говорит о снижении пористости покрытия с добавлением БТА в сравнении с немодифицированным покрытием. Напротив, добавление в конвертирующий состав 5-мБТА приводит к уменьшению значения параметра n , что свидетельствует об увеличении пористости и, соответственно, ухудшает его защитные свойства по сравнению с покрытием, полученным в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА.

Таблица 2. Результаты расчёта импедансных измерений и толщина для неингибированных покрытий на сплаве Д16 согласно ЭЭС Мансфельда.

Конвертирующий состав	$CPE_f Q_0$	$CPE_f n$	R_f , кОм·см ²	Толщина, мкм
ИФХАНАЛ-3	$6,19 \cdot 10^{-6}$	0,532	9,2	2,3
ИФХАНАЛ-3+БТА	$4,37 \cdot 10^{-5}$	0,723	10,0	2,1
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА	$9,76 \cdot 10^{-6}$	0,467	7,4	2

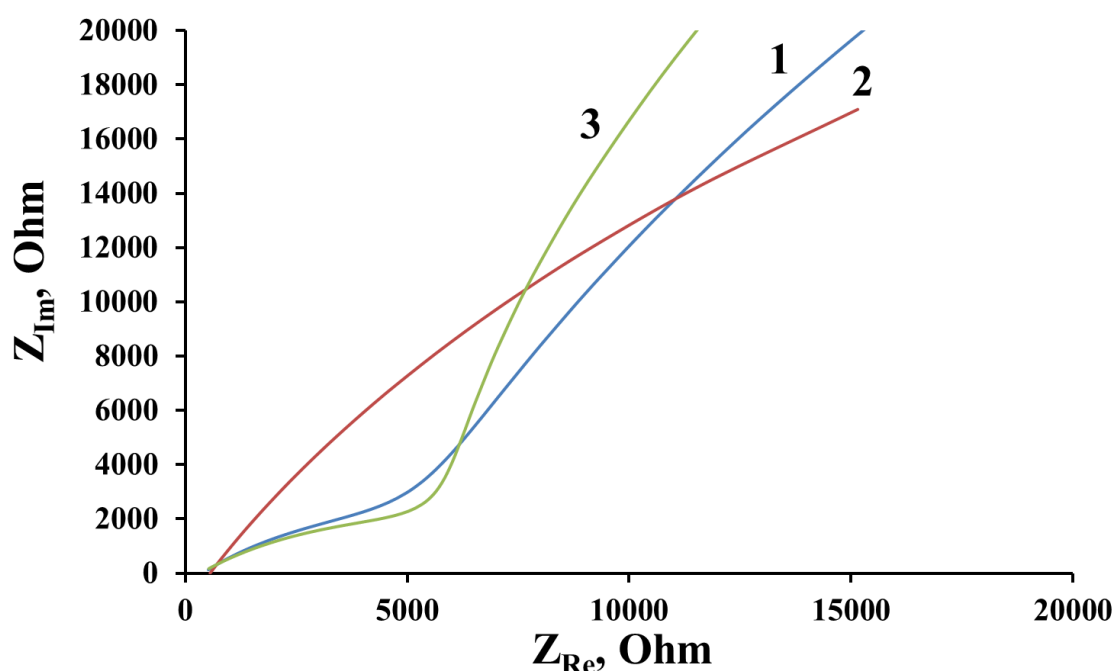


Рисунок 2. Диаграммы Найквиста неингибированных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве Д16: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3+БТА, 3 – ИФХАНАЛ-3+5-мБТА.

Наполнение покрытий на сплаве Д16 в растворе ингибитора коррозии (таблица 3, рисунок 3) способствует повышению их защитных свойств. При этом, чем выше изначальная однородность поверхность (параметр n), тем более эффективно работает модифицирующая добавка и тем более эффективно происходит адсорбция ингибитора коррозии. Так для исходного немодифицированного покрытия значение R_f после наполнения возрастает, примерно, в 6 раз, для покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+5-мБТА, где значение параметра n минимально – в 2,4 раза, а для покрытия с наибольшим значением параметра n , полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА, – в 27 раз.

Таблица 3. Результаты расчёта импедансных измерений и толщина для ингибированных покрытий на сплаве Д16 согласно ЭЭС Мансфельда

Сплав	$CPE_f Q_0$	$CPE_f n$	R_f , $\kappa\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	Толщина, $\mu\text{км}$
ИФХАНАЛ-3	$1,64 \cdot 10^{-7}$	0,714	55,1	2,3
ИФХАНАЛ-3+БТА	$2,84 \cdot 10^{-5}$	0,651	279,8	2,1
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА	$3,65 \cdot 10^{-7}$	0,696	17,7	2

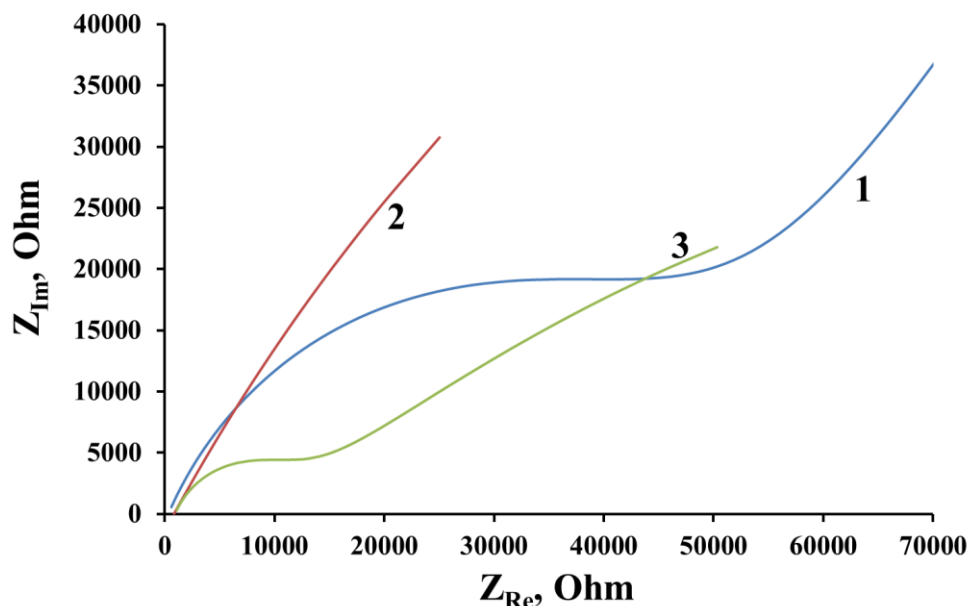


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста ингибированных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве Д16: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3+БТА, 3 – ИФХАНАЛ-3+5-мБТА, 4 – ИФХАНАЛ-3+Трилон Б.

В отличие от сплава Д16, содержание меди в сплаве В95 ниже, что уменьшает эффективность добавки БТА. Однако здесь следует отметить, что добавление 5-мБТА в конвертирующий состав при оксидировании сплава В95 работает иначе, чем для покрытий на сплаве Д16. В случае сплава В95 покрытие, полученное в растворе ИФХАНАЛ-3+5-мБТА, обладает несколько большим значением параметра n , чем немодифицированное покрытие и покрытие, полученное в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА, а также приводит к существенному снижению толщины оксидной плёнки (таблица 4, рисунок 4). Получается, что такое покрытие обладает большей однородностью и несколько большими защитными свойствами, что подтверждает значение параметра R_f .

Таблица 4. Результаты расчёта импедансных измерений и толщина для неингибированных покрытий на сплаве В95Т3 согласно ЭЭС Мансфельда

Сплав	$CPE_f Q_0$	$CPE_f n$	R_f , $\kappa\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	Толщина, $\mu\text{м}$
ИФХАНАЛ-3	$7,70\cdot 10^{-6}$	0,515	7,6	1,3
ИФХАНАЛ-3+БТА	$1,28\cdot 10^{-5}$	0,525	5,4	1,7
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА	$2,83\cdot 10^{-6}$	0,622	12,7	0,8

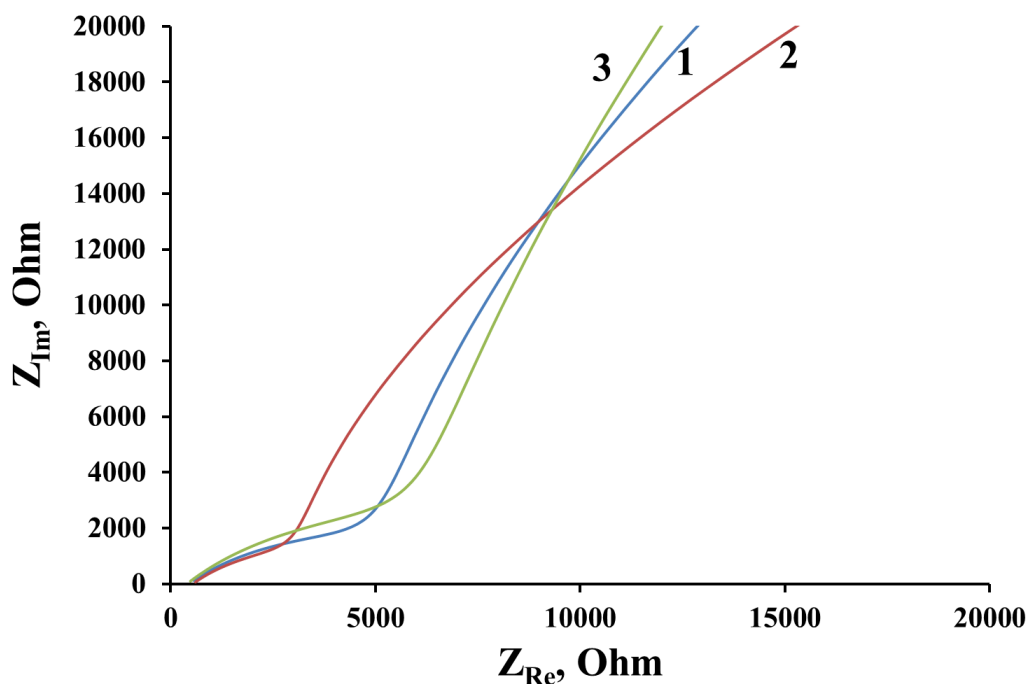


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста неингибированных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве В95ТЗ: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3+БТА, 3 – ИФХАНАЛ-3+5-мБТА, 4 – ИФХАНАЛ-3+Трилон Б.

Как видно из таблицы 5 и рисунка 5, наполнение покрытий на сплаве В95 также работает по-другому, нежели для покрытий на сплаве Д16. Наибольший эффект увеличения защитных свойств от обработки в растворе ингибитора коррозии наблюдается для немодифицированного покрытия – параметр R_f увеличивается в 15 раз. Изначальное покрытие, полученное в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА, обладает большой пористостью, что, как было показано на покрытиях на сплаве Д16, приводит к снижению эффективности взаимодействия БТА и ингибитора коррозии. Поэтому рост защитных свойств покрытий на сплаве В95 после наполнения в растворе ингибитора коррозии существенно ниже для модифицированных покрытий: параметр R_f увеличивается в 7 раз для покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА, и менее, чем в 2 раза, для покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+5-мБТА. В последнем случае важную роль в снижении эффективности ингибитора играет уменьшение толщины покрытия.

Таблица 5. Результаты расчёта импедансных измерений и толщина для ингибированных покрытий на сплаве В95ТЗ согласно ЭЭС Мансфельда

Сплав	$CPE_f Q_0$	$CPE_f n$	R_f , кОм·см ²	Толщина, мкм
ИФХАНАЛ-3	$2,57 \cdot 10^{-7}$	0,719	108,8	1,3
ИФХАНАЛ-3+БТА	$4,60 \cdot 10^{-7}$	0,699	34,4	1,7
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА	$8,6 \cdot 10^{-7}$	0,615	22,5	0,8

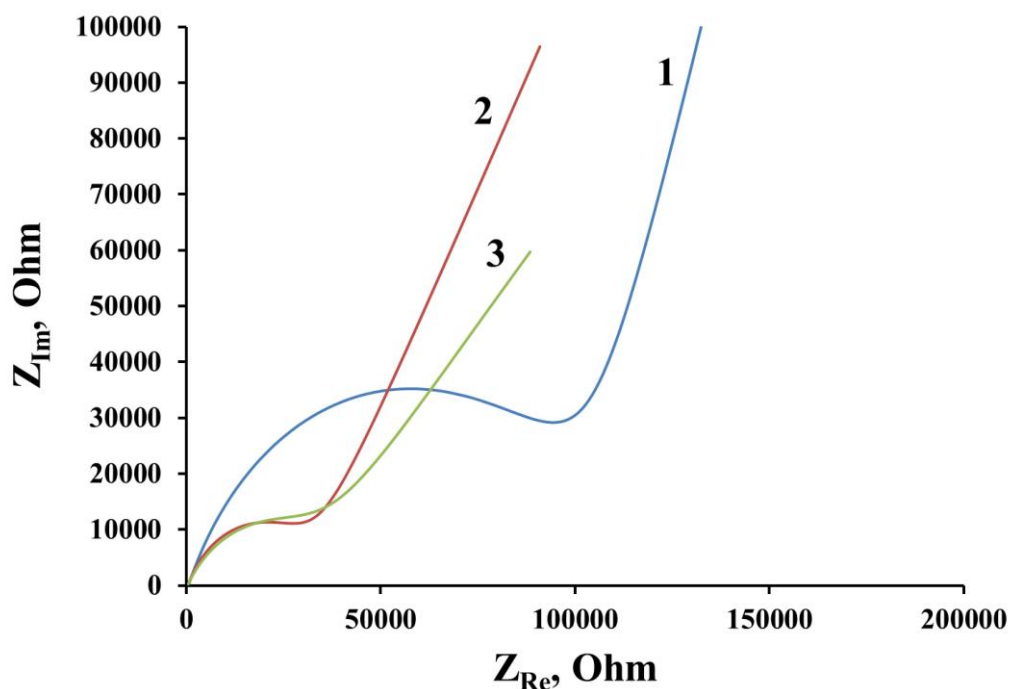


Рисунок 5. Диаграммы Найквиста ингибированных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве В95ТЗ: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3+БТА, 3 – ИФХАНАЛ-3+5-мБТА, 4 – ИФХАНАЛ-3+Трилон Б.

Выводы

1. Добавление БТА и 5-мБТА в бесхроматный конвертирующий состав ИФХАНАЛ-3 оказывает различное влияние на покрытия на сплавах Д16 и В95. На сплаве Д16 БТА значительно повышает эффективность покрытия ИФХАНАЛ-3, тогда как на сплаве В95ТЗ из-за меньшего содержания меди её эффективность снижается, и более предпочтительной становится модификация 5-мБТА.
2. Ингибитор коррозии тем лучше взаимодействуют с модифицирующими добавками БТА и 5-мБТА в составе покрытий, чем выше однородность покрытия (более высокое значение параметра n). Поэтому наибольшие защитные свойства среди исследованных покрытий демонстрирует покрытие, полученное на сплаве Д16 в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА и наполненное в растворе ингибитора коррозии.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, 2014, 367 p. doi: [10.1007/978-1-4614-8933-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7)
2. M.E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2008, 525 p. doi: [10.1002/9780470381588](https://doi.org/10.1002/9780470381588)

3. A.S. Nguyen and N. Pébère, A local electrochemical impedance study of the self-healing properties of waterborne coatings on 2024 aluminium alloy, *Electrochim. Acta*, 2016, **222**, 1806–1817. doi: [10.1016/j.electacta.2016.11.152](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.152)
4. E.V. Parfenov, A.L. Yerokhin and A. Matthews, Impedance spectroscopy characterisation of PEO process and coatings on aluminium, *Thin Solid Films*, 2007, **516**, no. 2–4, 428–432. doi: [10.1016/j.tsf.2007.06.169](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.169)
5. И.М. Медведев, А.Е. Кутырев и И.А. Волков, Исследование влияния наличия коррозионных повреждений на спектры импеданса анодно-оксидных покрытий, *Электрохимия*, 2022, **58**, № 6, 261–272. doi: [10.31857/S042485702206007X](https://doi.org/10.31857/S042485702206007X)
6. A.S. Nguyen, N. Causse, M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet, Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry, *Prog. Org. Coat.*, 2017, **112**, 93–100. doi: [10.1016/j.porgcoat.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.004)
7. T. Zhang, H. Wang, Y. Li, X. Qian, B. Li, W. Yu, X. Zhang, J. Lin and H. Tang, Investigation of the microstructure, growth mechanism, and corrosion behavior of a new Zr–Ti conversion coating on 6016 aluminum alloy, *J. Mater. Res. Technol.*, 2024, **30**, 7585–7596. doi: [10.1016/j.jmrt.2024.05.138](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.05.138)
8. H.H. Zhang, X. Zhang, H. Bian, L. Zhang, Y. Chen, Y. Yang and Z. Zhang, Superhydrophobic and self-healing silane-ceria composite coating implanted with 1,5-naphthalenediol inhibitor for corrosion protection of AA2024-T3 aluminum alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2024, **476**, 130256. doi: [10.1016/j.surfcoat.2023.130256](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130256)
9. Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001 Adapting to technical progress for the 28th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions concerning the classification, packaging and labeling of hazardous substances relation to the EEA). Official Journal L 225, 21/08/2001, p. 0001–0333.
10. A.R. Khan, H.-J. Zhang, Z. Jun, S.M. Eldin, N. S. Alsaieri and K.M. Katubi, Electrochemical corrosion resistance of aluminum alloy 6101 with cerium-based coatings in an alkaline environment, *Front. Chem.*, 2022, **10**, 1066958. doi: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1066958>
11. X. Guo, J. Wang, L. Huang, Y. Wang, L. Ma, D. Zhang and L. Ma, Corrosion inhibition and adsorption process of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on aluminium alloy: Experimental and Theoretical Studies, *Front. Mater.*, 2022, **9**, 874899 doi: <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.874899>
12. P. Rodič, S. Zanna, I. Milošev and P. Marcus, Degradation of sol-gel acrylic coatings based on Si and Zr investigated using electrochemical impedance, infrared and X-Ray Photoelectron Spectroscopies, *Front. Mater.*, 2021, **8**, 756447 doi: <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.756447>
13. B. Minhas, S. Dino, L. Huang and D. Wu, Active corrosion protection by epoxy coating on Li₂CO₃-pretreated anodized aluminum alloy 2024-T3, *Front. Mater.*, 2022, **8**, 804328 doi: <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.804328>

-
14. Yu.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, S.V. Oleynik and V.L. Voititsky, Protective chromate-free conversion coatings on AMg6 aluminum alloy with different types of surface treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 541–552. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-5)
 15. A.S. Koryakin, Yu.A. Kuzenkov, S.V. Oleinik and V.L. Voititsky, Chromium-free conversion protective coatings on 1424 aluminum alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, no. 7, 1305–1310. doi: [10.1134/s2070205120070096](https://doi.org/10.1134/s2070205120070096)
 16. Yu.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, V.A. Karpov, T.T. Trang, S.V. Bel'skii and N.V. Thang, Protective properties of chromate-free conversion coatings for copper-containing aluminum alloys in tropical climates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 3, 1664–1672. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-3-17](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-3-17)
 17. Ю.Б. Макарычев, Ю.А. Кузенков, Д.О. Чугунов, О.Ю. Графов и А.Д. Алиев, Комбинированное нанесение полимерных пленок на основе силанов для защиты алюминиевого сплава АМгЗ от коррозии, *Коррозия: защита материалов и методы исследования*, 2024, **2**, № 2, 108–121. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-108-121](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-108-121)

Impedance spectroscopy of chromate-free conversion coatings on copper-containing aluminum alloys D16 and B95T3

D.O. Chugunov and Yu.A. Kuzenkov

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

e-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

Electrochemical impedance spectroscopy is a method for studying various properties of coatings, including conversion coatings on aluminum alloys. This method allows to analyze corrosion processes and protection mechanisms, providing information about the structure and properties of coatings. Chromate-free coating technologies by chemical oxidation continue to evolve, so understanding what characteristics coatings on various aluminum alloys will have, depending on the composition of the converting solution and modifying additives, is an urgent task. In this article, inhibited and non-inhibited chromate-free conversion coatings of IFKHANAL-3 modified with 1,2,3-benzotriazole and tolyltriazole (5-methylbenzotriazole) were studied using the electrochemical impedance method. It has been shown that modifying additives have different effects on coatings on D16 and V95T3 alloys, which is probably due to the different content of alloying elements and, first of all, the amount of copper in the alloys. In this case, the subsequent filling of coatings in a corrosion inhibitor solution shows the greatest effect for modified coatings if the initial coating had greater uniformity, according to the calculated impedance parameters.

Keywords: *impedance, electrochemical impedance spectroscopy, aluminum alloys, conversion coatings, corrosion inhibitors, chromate-free technologies*

УДК 620.197

Люминесцентные микрофотоизображения для цифровизации проникновения диффузантов в эпоксидные биндеры и адаптивные композиты для антикоррозионных покрытий

В.А. Щелков и А.Б. Ильин*

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: ilinab@list.ru

Аннотация

Проведены диффузионные исследования проникновения растворов фосфорной кислоты, диметилсульфоксида и метилэтилкетона в модифицированные эпоксиды аминного отверждения. Обнаружена зона изменения флуоресценции полимера под действием внутренних напряжений возникающих при набухании в фосфорной кислоте. Показано, что при различных спектральных условиях наблюдения флуоресценции эпоксидных биндеров и адаптивных композитов при воздействии фосфорной кислоты или диметилсульфоксида возможно цифровизирование МФИ для проведения последующего мультифрактального анализа.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, адаптивный композит, антикоррозионное покрытие, внутренние напряжения, фосфорная кислота, диметилсульфоксид, спектр флуоресценции, время фосфоресценции, микрофотоизображения, цифровизация, мультифрактальный анализ

Поступила в редакцию 05.06.2025 г.; После доработки 05.06.2025 г.; Принята к публикации 05.06.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-91-108](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-91-108)

Введение

Одним из перспективных видов микрофотоизображений (МФИ), служащих основой цифровизации свойств эпоксидных композиционных материалов, являются изображения поверхностей композитов, как исходных внешних, так и получаемых в результате расколов, внутренних поверхностей, в лучах люминесцентного свечения [1].

Ранее были исследованы как быстрая флуоресценция [2], так и медленная фосфоресценция при комнатной температуре [3] эпоксидных композитов и антикоррозионных покрытий на их основе до и после воздействия агрессивных сред, что послужило основой выбора люминесцентного микроспектрозонда как одного из методов получения микрофотоизображений в разных спектральных и

временных областях наблюдения.

Для разработки алгоритма подбора систем образцов для физико-химических исследований систем эпоксидных композитов, как исходных эпоксидных биндеров ЭБ, так и модифицированных адаптивных композитов (МАК) с рядом активных добавок был проведён комплекс диффузионных исследований проникновения растворов фосфорной кислоты в модифицированный эпоксид аминного отверждения, служащий прототипом ЭБ и МАК.

Включение в алгоритм испытаний фосфорной кислоты обусловлено тем, что степень образования во внутреннем растворе в полимере гидратов кислот для фосфорной кислоты наибольшая [4] в ряду таких широко употребляемых в промышленности кислот как плавиковая, кремнефтористоводородная, соляная, серная, фосфоновые ОЭДФК, НТФК, гетерополикислоты ФВК, ФМК, моноклоруксусная и их технологические растворы, что делает проникновение фосфорной кислоты в полимеры экспериментально быстрым и хорошо наблюдаемым методически.

Кроме того, качественно профили проникновения фосфорной кислоты в эпоксидные композиты являются «резкими» или «обрывными» или «ступенчатыми», хорошо разрешаются индикаторными и зондовыми методами исследования диффузии и достоверно определяют скорость перемещения профиля по толщине образца, что позволяет строить прогноз проникновения фронта кислоты через слой покрытия, то есть определять срок службы антикоррозионного покрытия в реальных промышленных условиях.

Так же, в отличие от других кислот, профиль распределения в диффузионной зоне имеет двухступенчатую структуру, при этом перед резким ступенчатым фронтом проникновения кислоты отсутствует плавный фикианский предвестник.

Оптическая флуоресценция позволяет также предположить возникновение особенностей диффузионного поведения системы фосфорная кислота/аминный эпоксид под действием внутренних напряжений, возникающих в полимере при интенсивном набухании.

Поэтому, нестандартный двухступенчатый профиль и выраженные особенности набухания эпоксидных композитов в фосфорной кислоте дают дополнительные возможности для обучения нейросетей для создания неординарных композитов и покрытий на их основе.

Таким образом, анализируя представленные результаты, можно говорить о том, что цифровизированный анализ МФИ композитов и покрытий на основе мультифрактальных алгоритмов и программных средств позволяет получить новые, и часто неожиданные, результаты физико-химического и материаловедческого спектра, а современный уровень компьютерной техники и интернет-технологий позволяет обеспечивать насыщение нейросетей постоянным информационным потоком при их обучении.

В настоящем исследовании будут представлены результаты методических подходов к комплексу исследовательских методов и программных средств для цифровизированного анализа и управление защитными свойствами специальных функциональных композиционных материалов и «умных» полимерных покрытий

для техногенно-природных сред.

Объекты и методы

В качестве объектов исследования в работе использовали модельный эпоксидный состав биндера ЭБ0 на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (ТУ 2225-114-07510508-2013) (100 масс. ч.) с алифатическим отвердителем – триэтилентетрамин ТЭТА (ТУ 6-02-1099-83) (10 масс. ч.) и пластификатором на основе бутадиенакрилонитрильного карбоксилированного каучука СКН-26-1А (ТУ 38.303-01-41-92) (5 масс. ч.). Использовали ступенчатое отверждение с шагом 20°С/час подъём/спуск от +20°С до +120°С и выдержкой при максимальной температуре 12 часов.

Диффузаны – 60% H_3PO_4 , диметилсульфоксид (ДМСО), метилэтилкетон (МЭК).

Сопоставлялось проникновение диффузантов методом регистрации оптической флуоресценции в люминесцентном микроскопе и методом регистрации рентгеновской флуоресценции в электронном микроскопе.

Оптические флуоресцентные исследования проводились в диапазонах возбуждения/наблюдения *UV* (ультрафиолет) 250–290 нм/330–400 нм, *V* (фиолетово-синий) 395–415 нм/420–500 нм, *B* (синий) 420–485 нм/480–700 нм, *G* (зелёный) 460–550 нм/600–700 нм на микроскопе Альтами ЛЮМ-1-LED. Для управления окулярной видеокамерой Altami UCMOS-14000-KPA, а также для анализа и обработки изображений использовалась сертифицированная программа Altami Studio.

Наблюдение с помощью оптического люминесцентного метода позволило исследовать как прозрачные образцы «на просвет», так и наполненные и интенсивно окрашенные образцы «на отражение» в нормальных условиях без испарения летучих диффузантов в вакуум.

Метод локального рентгено-спектрального анализа (ЛРСА) позволяет провести количественное определение концентрационного распределения характеристических элементов, таких как хлор Cl, сера S и фосфор P, при этом сорбция кислот в эпоксидных образцах может оцениваться по максимальной концентрации характеристических элементов. Исследования ЛРСА проводили по известным методикам на электронном микроскопе JSM-6060 с рентгеновскими спектрометрами с энергетической дисперсией и приставкой для цифрового сканирования; компьютерная программа выполняет ZAF коррекцию для безэталонного расчёта содержания элементов.

Экспериментальные результаты

Диффузионный профиль фосфора, полученный методом ЛРСА, характеризующий проникновение фосфорной кислоты в ЭБ0 представлен на рисунке 1.

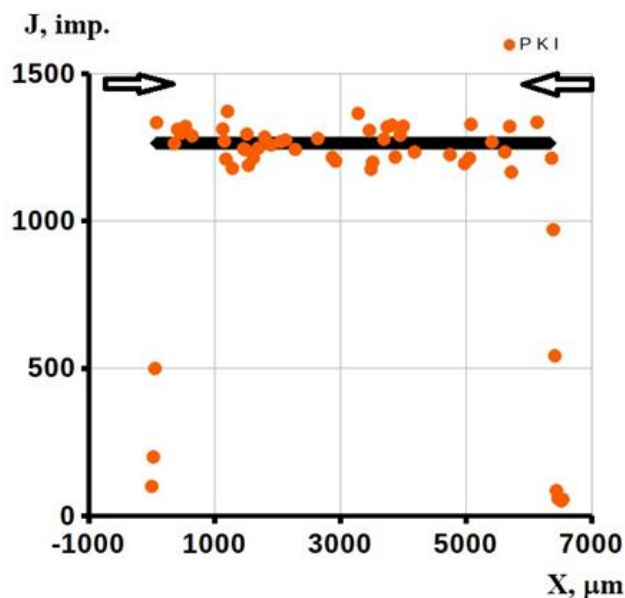


Рисунок 1. Проникновении 60 % H_3PO_4 (фосфор P, K α -линия) при +50°C в течение 11568 часов в ЭБ0; стрелки — направления диффузии

Наблюдается полное проникновение среды в полимерную матрицу при 11568 ч экспозиции, при этом распределение фосфора по образцу равномерно ($R^2 = 0,0845$). Глубины проникновения, определённые методами рентгеновского анализа, люминесцентного микроспектрозонда и методом люминесцентных капельных индикаторов [5] совпадают. Чувствительность индикатора люминор оранжево-красный 600 РТ достаточна для регистрации растворов фосфорной кислоты.

Столь значительный период наблюдения 11568 ч или около 1,5 лет для прототипа ЭБ0 обусловлен тем, что образцы биндера ЭБ0 являются объектами многолетнего эксперимента, проводимого для модельных биндеров и промышленных композитов, служащих основой эпоксидных антикоррозионных покрытий аминного отверждения имеющих длительный срок диффузионной непроницаемости.

Сравнение скоростей проникновения агрессивной среды в полимер для разных времён экспозиции приведено в таблице 1.

Скорости проникновения рассчитывали по формуле:

$$\lambda = X/\sqrt{t}, \quad (1)$$

где X — глубина проникновения кислоты в полимер, t — время проникновения кислоты в полимер.

Смыкание диффузионных фронтов при двухстороннем проникновении соответствует значению $2X/L = 1$, где L — толщина образца.

Содержание фосфорной кислоты $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ оценивалось по значениям содержания элементного фосфора на диффузионном профиле с пересчётом на молекулу фосфорной кислоты.

Таблица 1. Скорости проникновения λ и содержание фосфорной кислоты $C_{H_3PO_4}$ в полимере

Образец	Время экспозиции, час				
	1008		11568		
	λ , мкм/час ^{0,5}	$C_{H_3PO_4}$, % масс.	λ , мкм/час ^{0,5}	$C_{H_3PO_4}$, % масс.	2X/L
ЭБ0	24,8	88,4	>29,8	73,9	1

Отличие содержания кислоты в составе ЭБ0 для полного проникновения $C = 73,9$ масс. % от начального этапа сорбции $C = 88,4$ масс. % обусловлено видимо тем, что при полном насыщении образца кислотой ($2X/L = 1$) в полимере внутренние напряжения, увеличивающиеся при набухании, достигают максимального значения и уменьшают величину равновесной сорбции раствора кислоты.

Известно [6], что для системы полимер/диффузانت осмотическое давление в максимуме на ступенчатом фронте проникновения достигает 100 МПа.

При этом нефикианская диффузия характеризуется [7] индукционным периодом; образованием резкого диффузионного фронта, который отделяет набухший слой от исходной матрицы; существованием плавного фиккианского предшественника перед резким обрывным ступенчатым фронтом; линейным распространением фронта диффузии со временем. Но, в нашем случае, плавный фиккианский предшественник перед резким обрывным ступенчатым фронтом отсутствует, а распространение фронта диффузии со временем нелинейно и в координатах $X-t$.

Отличия в кинетике изменения свойств образцов эпоксидов при диффузии фосфорной кислоты проявляется, в сравнении с инертными диффузантами, и в изменении размеров образцов при набухании. Ранее нами было показано [8], что при диффузии диметилсульфоксида $(CH_3)_2S=O$ наблюдается резкий обрывной ступенчатый профиль и линейный рост относительного увеличения толщины образца $\Delta L = (L_t - L_0)/L_0$ в течение времени экспозиции.

В настоящем же эксперименте при диффузии кислоты изменение размеров нелинейно ни в координатах $\Delta L \sim \sqrt{t}$, ни в координатах $\Delta L \sim t$, что может быть обусловлено химическим взаимодействием полимера с кислотой с $pK_a = 2,148$ (I), 7,199 (II) и 12,35 (III), в то время как диметилсульфоксид $(CH_3)_2S=O$ хотя и обладает значительно бóльшим молярным объёмом $V^0 = 71,2-71,3$ см³/моль, создающим при диффузии в полимере значительные напряжения набухания, но имеет $pK_a = 35,1$ и, видимо, не проявляет выраженных, по сравнению с фосфорной кислотой, кислотных свойств по отношению к аминным центрам эпоксида.

Таким образом, процесс сорбции для сшитого эпоксида при диффузии фосфорной кислоты протекает значительно сложнее, чем в случае химически инертных диффузантов и обусловлен протеканием нескольких химических реакций анионов многоосновных кислот с аминными центрами отверждённой смолы с образованием двойного ступенчатого профиля [4, 9].

Концентрационные профили распределения фосфора (диффузанта) и углерода

(эпоксидная матрица), полученные методом ЛРСА представлены на рисунках 2 и 3.

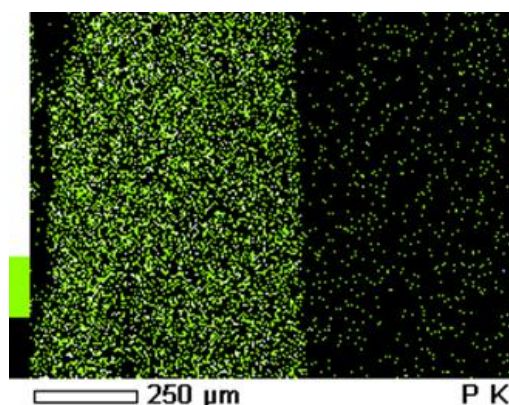


Рисунок 2. МФИ поверхности образца демонстрирует отсутствие плавного фикианского перехода от зоны проникновения (слева, зелёный цвет) кислоты (К α -линия фосфора Р) к зоне исходного полимера (справа, чёрный цвет)

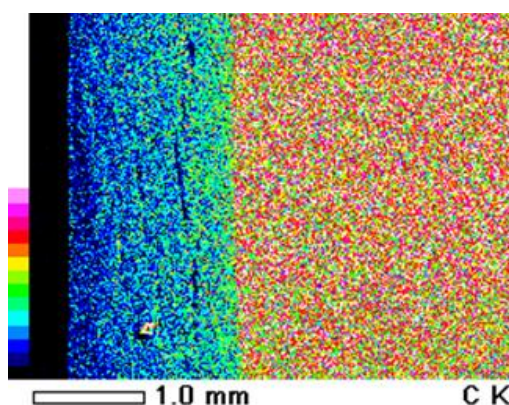


Рисунок 3. МФИ поверхности образца демонстрирует отсутствие плавного фикианского перехода от зоны проникновения (слева, сине-зелёный цвет) кислоты (К α -линия углерода С) к зоне исходного полимера (справа, красно-оранжевый цвет)

Как видно на концентрационных профилях отсутствует плавный фикианский предшественник перед фронтом проникновения кислоты в полимер.

Несмотря на отсутствие плавного фикианского предшественника перед фронтом проникновения кислоты в полимер можно наблюдать напряжённое состояние в полимерной матрице по изменению интенсивности и спектра люминесценции (флуоресценция и фосфоресценция) полимера, в нашем случае, в области исходного полимера, не затронутого кислотой, непосредственно перед фронтом диффузанта (рисунок 4).

Достоверность предположения о перераспределении энергии центров люминесценции исходного полимера под действием внутренних напряжений демонстрирует возникновение цветовой каймы, внутри исходного полимера, контрастной по отношению к цветам зоны 1 (рисунок 4); наблюдаемая кайма отстоит от фронта глубины проникновения примерно на 50 мкм и имеет ширину X_b около 20 мкм.

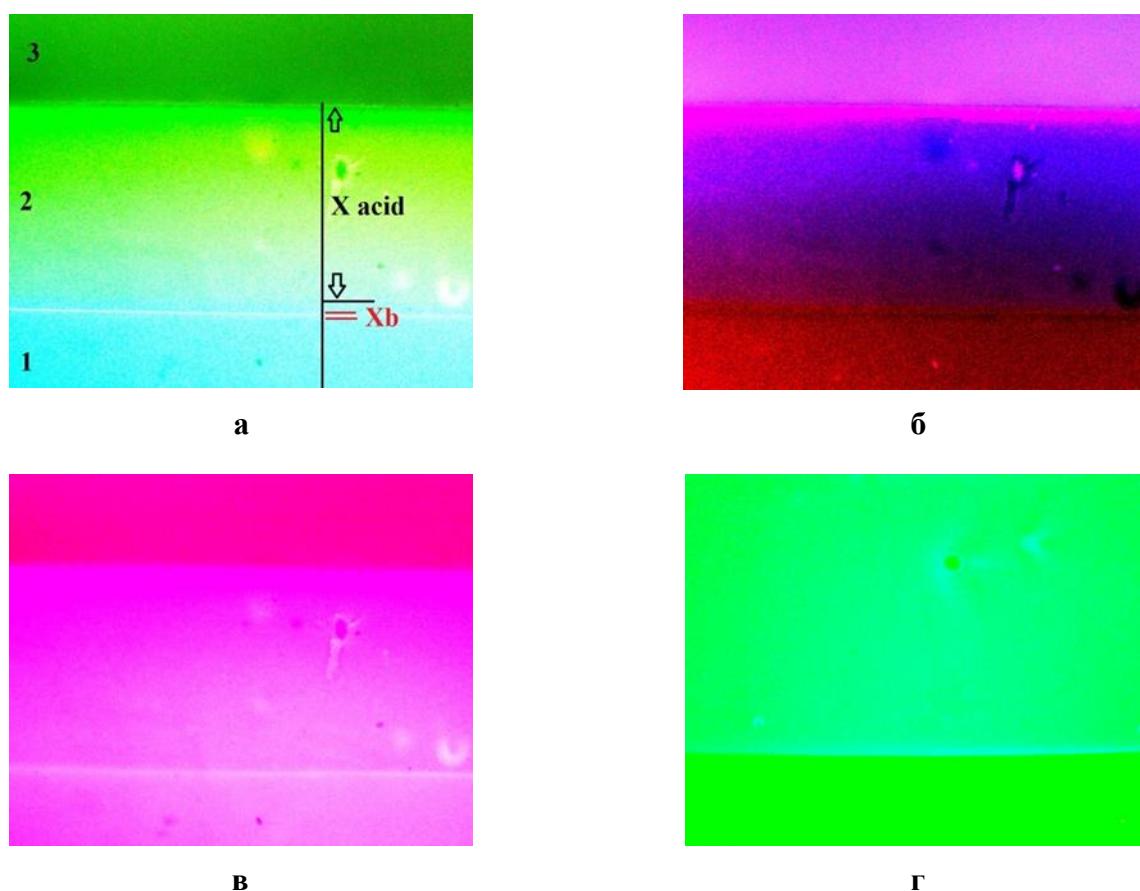


Рисунок 4. МФИ поверхности образца для диапазона UV : а – автоэкспозиция - белая полоса X_b на голубом фоне; б – негатив - чёрная полоса X_b на коричневом фоне; в – переэкспонирование - белая полоса X_b на сиреневом фоне; г – недоэкспонирование - голубая полоса X_b на зелёном фоне

Представленные данные иллюстрируют наличие цветовой каймы X_b в различных вариантах оптического экспонирования МФИ внутри области исходного полимера (зона 1) и вне области проникшей кислоты (зона 2). При этом зона 3 – это область внешнего раствора кислоты диффундирующей в полимер при экспонировании и воздух при наблюдении флуоресценция в люминесцентном микроскопе после экспонирования. Измерение глубины проникновения кислоты X_{acid} составило 1237 мкм (1235 мкм для ЛРСА).

Сканирование поверхности скола образца по координате диффузии в различных спектральных диапазонах позволяет построить распределение интенсивности флуоресценции полимерного образца в цветах колористической системы RGB – рисунок 5.

На рисунке по оси абсцисс – относительная глубина проникновения $X_a = X_{acid}/X_{acid}^{max}$; $X_a = 1$ – максимальная глубина проникновения; X_b – цветная кайма. Стрелка показывает направление диффузии.

Несмотря на условность компьютерных цветов RGB и отсутствие прямого соответствия цветов длинам волн оптического спектра, такое сканирование позволяет оперативно проанализировать взаимодействие кислоты с эпоксидом и выявить наиболее информативные области спектра для подробного анализа.

Аналогичные результаты показывает бимодальная видеоплатформа [9], которая сочетает в себе спектральную систему визуализации и стандартную видеокамеру RGB, которая в видимом спектре предсказывает 95% особенностей изображений.

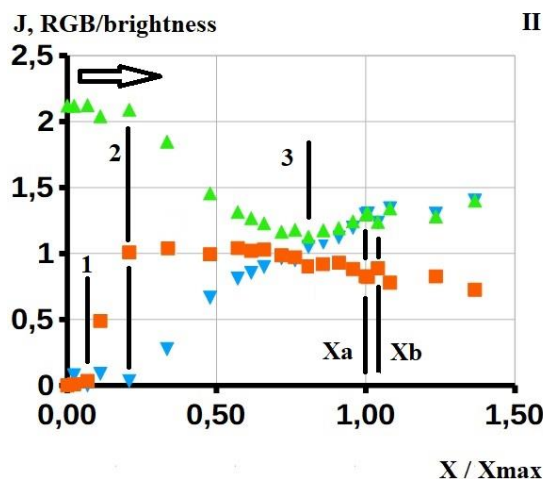


Рисунок 5. Профили изменения флуоресценции для образца ЭБ0 в цветах RGB, отнесённых к «Яркости» по координате диффузии 60 % H_3PO_4 при +50 °C в течение 11568 часов

В «зелёном» цветовом секторе системы RGB свечение хромофоров на границе образца яркое и почти вдвое интенсивнее, чем в исходном полимере при $X/X^{\max} > 1$; в контакте с кислотой свечение слабо меняется в области $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} < 0,21$ (линия 2); затем следует плавный спад «зелёного» свечения до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 0,86$ (линия 3); и затем плавный рост до значений исходного полимера ($X/X^{\max} > 1$).

В «синем» цветовом секторе, в противоположность «зелёному», свечение на границе образца и до области $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} < 0,21$ (линия 2) практически полностью подавлено; затем следует плавный рост «синего» свечения до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 0,86$ (линия 3); и затем плавный рост продолжается до значений исходного полимера ($X/X^{\max} > 1$), практически симбатно росту «зелёного» свечения.

В «красном» цветовом секторе в области до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} < 0,07$ (линия 1) свечение подавлено; далее в области до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} < 0,21$ (линия 2) быстрый скачкообразный рост; затем до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 0,86$ (линия 3) плато; после $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 0,86$ (линия 3) слабый спад до значений исходного полимера ($X/X^{\max} > 1$).

Во всех цветовых секторах в зоне расположения каймы $X_b = 1,04$ наблюдаются локальные экстремумы – пик максимум в «красном» цветовом секторе и пики минимумы в «зелёном» и «синем» секторах, причём для $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 1,01$, то есть между X_a и X_b , интенсивность флуоресценции соответствует значению для исходного полимера.

Пики при $X_b = 1,04$ малы, но появляются синхронно для всех цветовых секторов и, с учётом визуального наблюдения каймы на интегральном изображении, позволяют говорить о существовании в этой области полимера, не

содержащего кислоту, но изменившего свои флуоресцентные характеристики по сравнению с полимером в глубинных зонах образца.

Во всех цветовых секторах глубина проникновения резкого фронта кислоты $X_a = 1$ парциально не проявляется, хотя на интегральном цветном изображении и его негативе хорошо и контрастно разрешима, измерима и хорошо коррелирует со значениями регистрируемыми ЛРСА.

Следует отметить, что использование компьютерной обработки изображений, конечно не заменяет спектральные измерения, но позволяет выявить особенности оптической структуры зоны проникновения и соотнести её с рентгеновским профилем химических элементов. Например, переход к негативному изображению позволяет контрастно визуализировать, в частности, области $X_{acid}/X_{acid}^{max} < 0,07$, $X_{acid}/X_{acid}^{max} < 0,21$, $X_{acid}/X_{acid}^{max} = 0,86$, которые хорошо коррелируют с деталями двойного ступенчатого профиля фосфора и цветовыми переходами рентгеновских изображений поверхности шлифов образцов.

Наблюдение оптической флуоресценции существенно уточняет состояние зоны диффузии, выявляя в исходном полимере вблизи фронта кислоты существование цветовой каймы при $X_b = 1,04$, а также парциального цветового «зелёного» минимума в области $X_{acid}/X_{acid}^{max} = 0,86$, причём обе зоны рентгеновской флуоресценцией не выявляются.

Таким образом, сочетание методов наблюдения рентгеновской и оптической флуоресценции позволяет предположить возникновение особенностей диффузионного поведения системы фосфорная кислота/аминный эпоксид под действием внутренних напряжений возникающих в полимере при интенсивном набухании.

Использование фосфорной кислоты для проявления свойств полимерных композитов, формирования МФИ и обучения нейросетей на примере особенностей её диффузии создаёт предпосылки для внесения в физико-химический алгоритм выбора диффузантов и составов композитов новых активных сред и новых модифицирующих добавок.

Упомянутый выше ДМСО служит примером диффузанта, демонстрирующего резкий ступенчатый профиль, характерный для кислот [10], хотя и характеризующегося слабовыраженными кислотными свойствами $pK_a = 35,1$ [11], $pK_a(H1) = -2,78$ [12], $pK_a(H1) = -2,16$ [13].

Другой, широко применяемый для диффузионных исследований, диффузант МЭК характеризуется $pK_a = 14,70$ [14], $pK_a(H1^{25C}) = -7,2$ [15], что позволяет описывать его как более кислый диффузант, по сравнению с ДМСО.

Однако ни оптическая, ни рентгеновская флуоресценция эпоксидных композитов не позволяет наблюдать для МЭК ступенчатый профиль распределения, характерный для кислот; МЭК в анализируемом экспериментальном алгоритме проявляет свойства эпоксида как физически, а не химически активный диффузант.

Можно предположить, что столь существенные отличия МЭК от ДМСО и более сильных кислот обусловлены иной степенью диссоциации МЭК именно в полимерном композите аминного отверждения по сравнению с водой или

органическими растворителями.

Для нестандартного описания композитов и их цифровизации можно использовать быстро проникающие в эпоксиды кислоты и органические растворители, существенно изменяющие спектральные характеристики флуоресценции поверхностей и наблюдаемые на МФИ с их последующей обработкой.

Следует отметить важное отличие оптической флуоресценции от рентгеновской флуоресценции, а именно, регистрация оптической флуоресценции обусловлена испусканием излучения не атомами характеристических элементов диффузанта, например, серы S для ДМСО, а «быстрой» флуоресценцией или «медленной» фосфоресценцией хромофорных химических групп полимера.

Таким образом, текстура поверхности на МФИ соответствует особенностям физического или химического взаимодействия полимерной матрицы и диффузанта, то есть МФИ, полученные электронной микроскопией, и МФИ, полученные люминесцентной микроскопией, обеспечивают взаимодополняемость друг друга.

Далее представлена характерная выборка МФИ оптической флуоресценции поверхности торцевого скола полимерных образцов в различных спектральных условиях, кратностях увеличения и размерах кадров.

Конструирование МФИ, полученных наблюдение флуоресценции или фосфоресценции с помощью люминесцентного микроскопа, возможно при использовании микроскопа «на просвет» или «на отражение».

Одним из режимов конструирования МФИ является предварительная обработка изображения структуры композита программой Altami Studio 3.5.0 для наблюдения «на просвет».

На рисунке 6 представлено изображение на просвет исходного, без воздействия среды, образца ЭБ2 модифицированного микрокапсулированным ингибитором коррозии (МИК) в диапазоне возбуждения/наблюдения UV (ультрафиолет) 250–290 нм/330–400 нм; увеличение 4х (2,67 мкм/пкс); камера UCMOS 14000 КРА; режим 4096×3288; экспозиция 435 мкс.

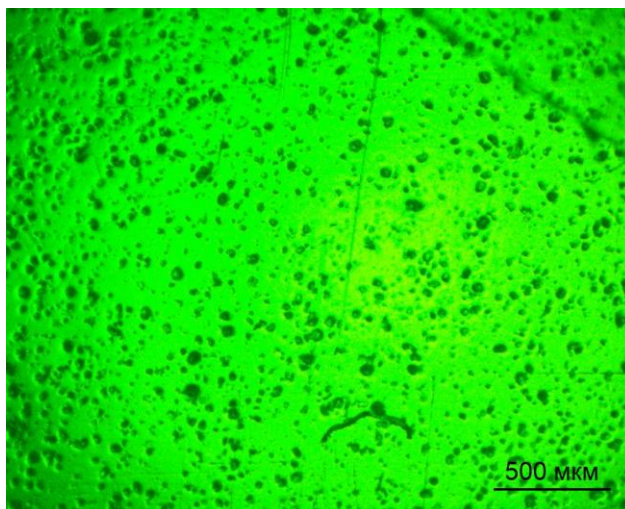


Рисунок 6. Микрофотоизображение распределения МИК в образце ЭБ2

Для обработки МФИ программой Altami Studio 3.5.0 был выбран Инструмент «Маркер»; Цвет выделения – Чёрный; Адаптивный; Размер блока 187; Константа 0; выделение объектов «Площадь, мкм²»; результаты представлены на рисунке 7.

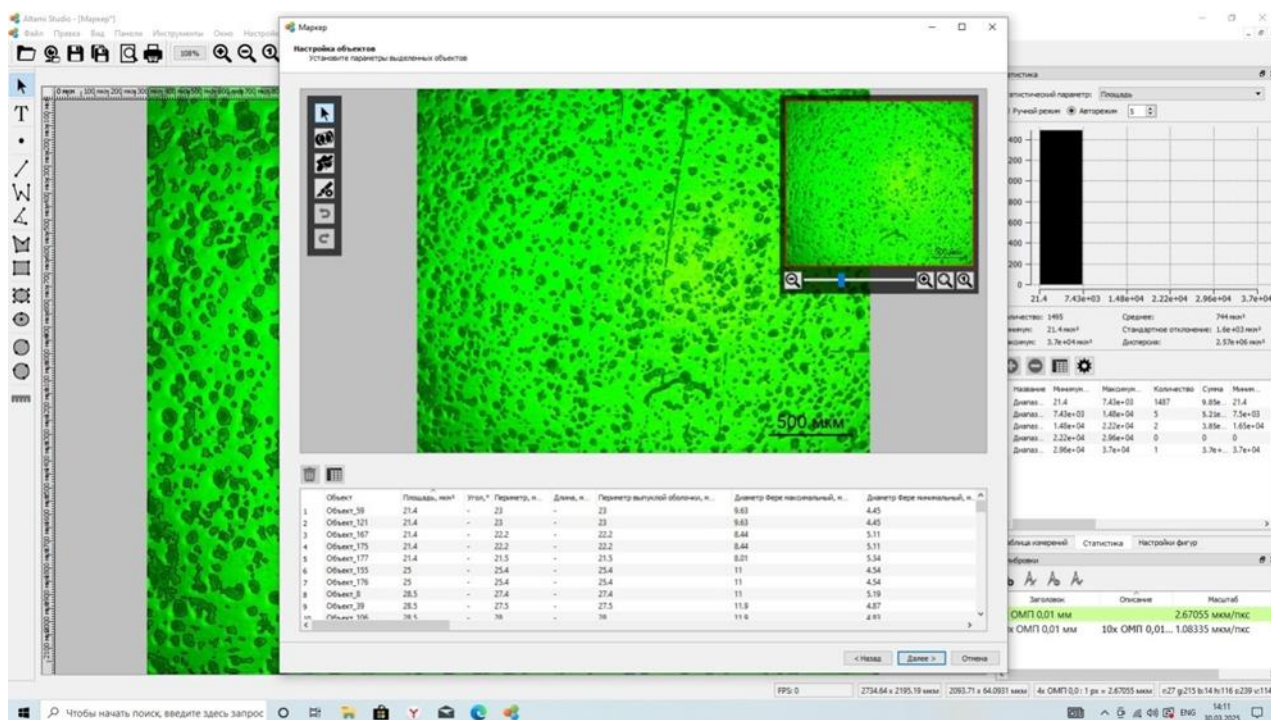


Рисунок 7. Окно результатов обработки МФИ программой Altami Studio 3.5.0; Инструмент «Маркер»

Результатом обработки МФИ является массив объектов «Площадь, мкм²», позволяющий построить распределения доли микрокапсул определённой площади (рисунки 8–10).

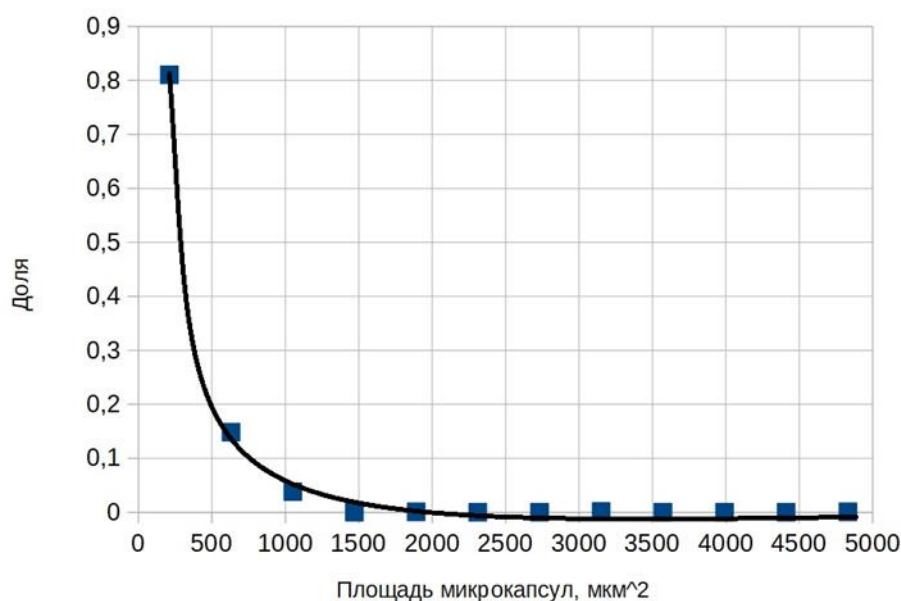


Рисунок 8. Гистограмма распределения доли микрокапсул в плёнке по площади для всех объектов

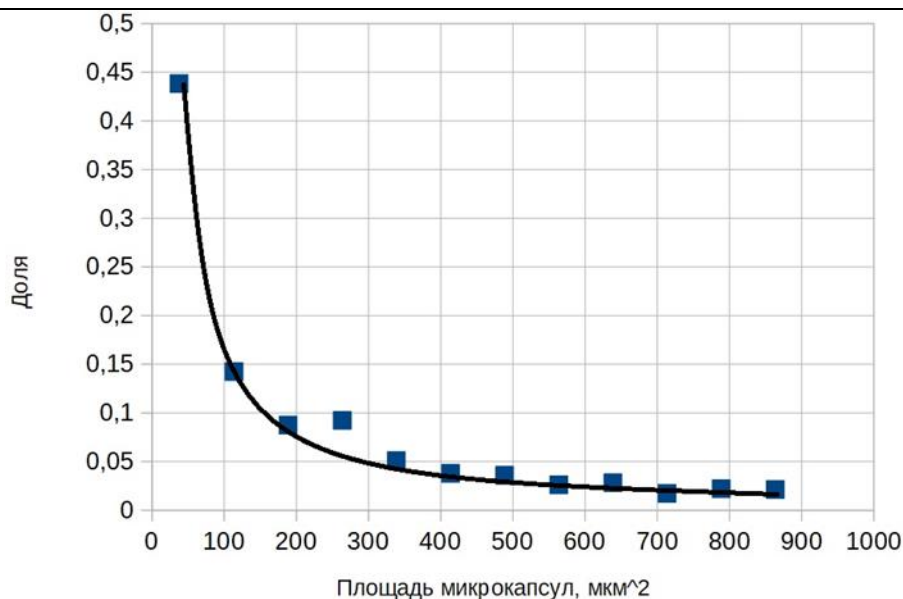


Рисунок 9. Гистограмма распределения доли микрокапсул в плёнке по площади для объектов площадью менее 900 мкм²

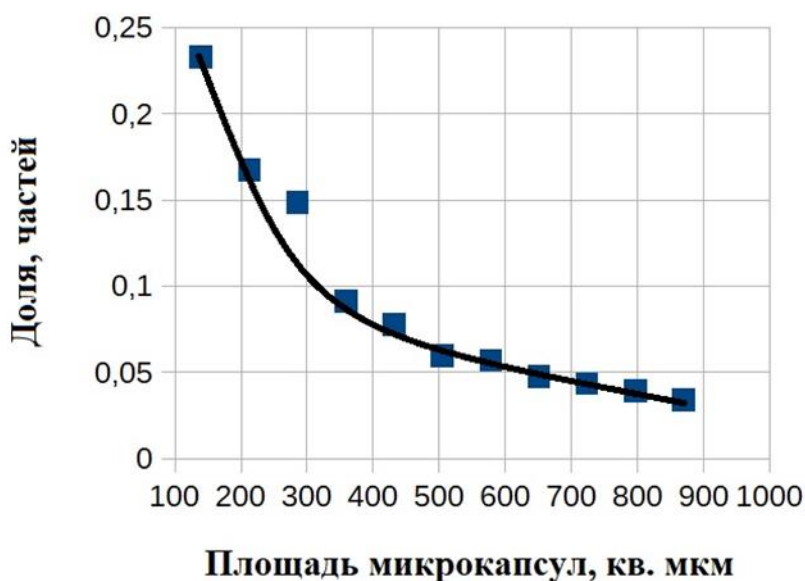


Рисунок 10. Гистограмма распределения доли микрокапсул в плёнке по площади для объектов площадью более 100 мкм² и менее 900 мкм²

Анализ гистограмм предварительной обработки МФИ с выделением микрокапсул и определение их площади позволяет говорить о том, что на графиках наблюдаются отклонения от монотонности в области 250–300 мкм² с долей частиц 0,08–0,16.

Таким образом, режим «на просвет» позволяет выявлять с помощью цифровизации МФИ особенности приготовления и последующего калибровочного просеивания МИК.

Режим конструирования МФИ при наблюдении «на отражение» рассмотрен далее.

На рисунке 11 представлены МФИ для адаптивных композитов МАК1

исходный образец и образец после воздействия ДМСО при +20°C в течение 4 часов; объектив PL 4x/0,10 ∞ /–; экспозиция E указана в мкс; автоэкспозиция AE составляет 350000; режим регистрации кадра – 2048×1644 пикселей.

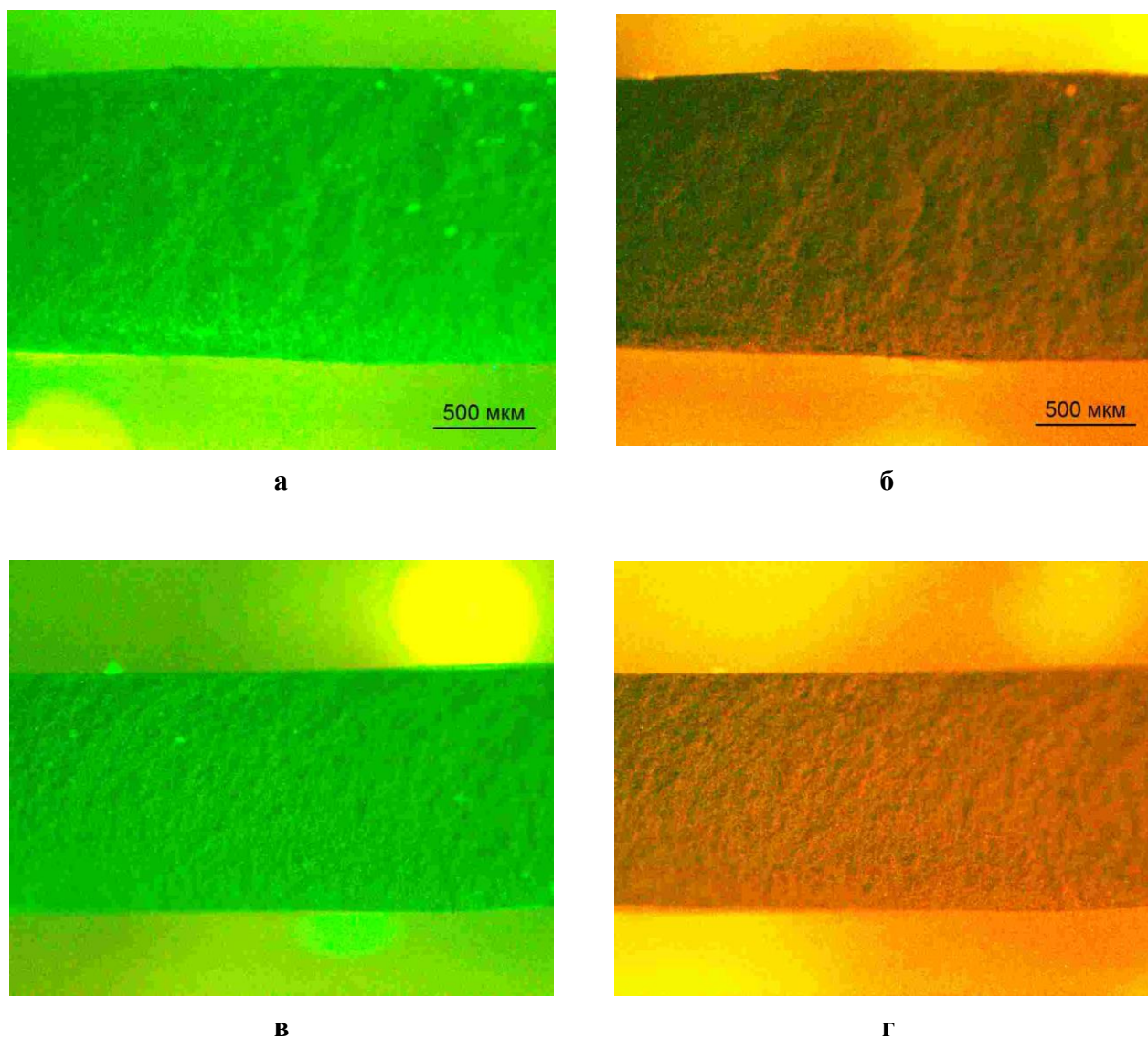


Рисунок 11. МФИ флуоресценции поверхности торцевого скола МАК1 исходный образец в диапазонах: а – UV, E 511910 мкс; б – G, E 1999998 мкс и образец после воздействия ДМСО в – UV, AE 350000 мкс; г – G, E 1999998 мкс

На рисунке 12 представлены МФИ для адаптивных композитов МАК3 исходный образец и образец после воздействия ДМСО при +20°C в течение 4 часов; объектив PL 4x/0,10 ∞ /–; экспозиция E указана в мкс; автоэкспозиция AE составляет 350000 мкс.

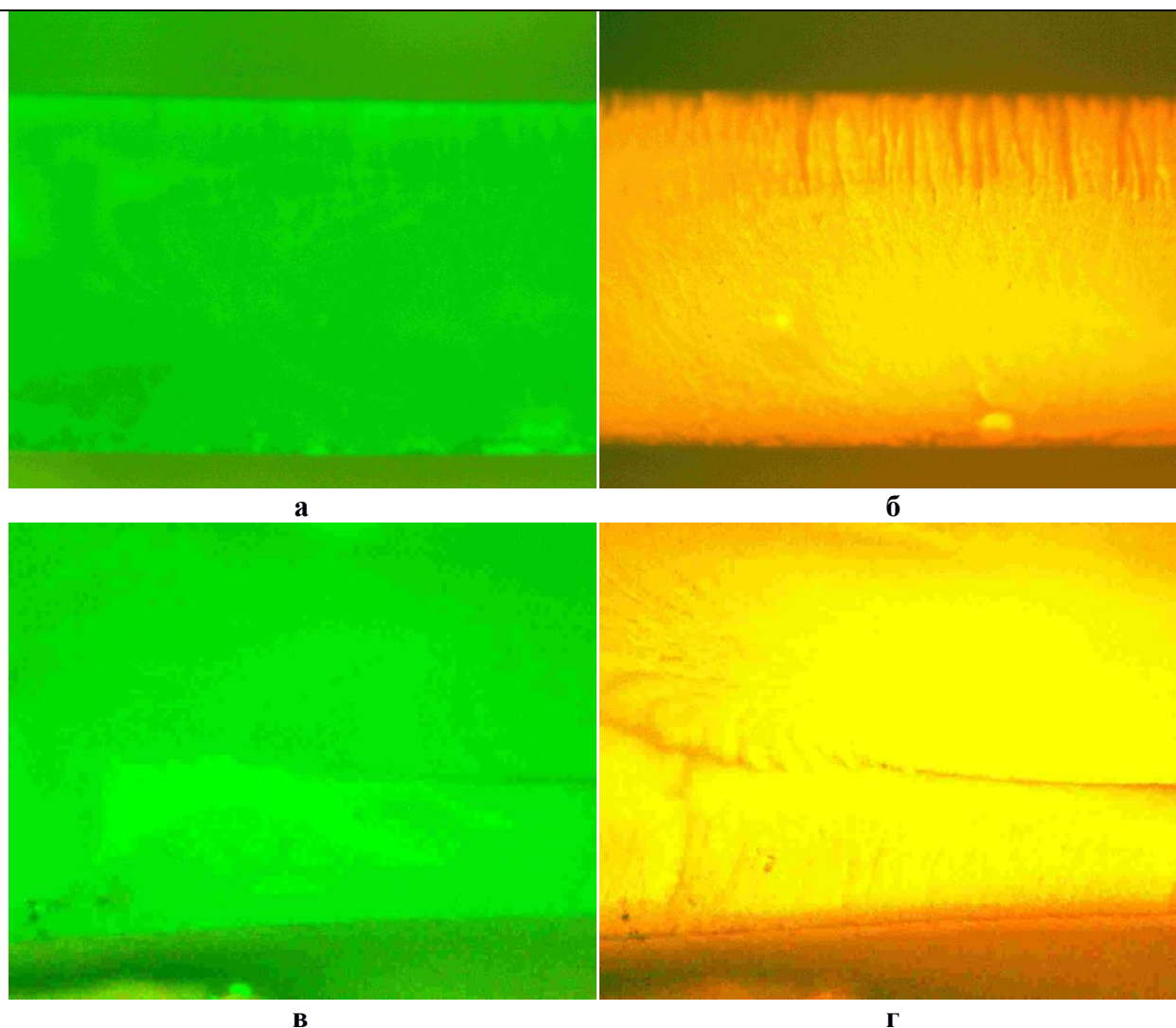


Рисунок 12. МФИ флуоресценции поверхности торцевого скола МАК3 исходный образец в диапазонах а – UV, E 200589 мкс; б – G, E 142675 мкс и образец после воздействия ДМСО в – UV, E 218422 мкс; г – G, E 218422 мкс

На рисунке 13 представлены МФИ для адаптивных композитов МАК4 исходный образец; объектив PL 4x/0,10 $\infty/-$; экспозиция E указана в мкс; автоэкспозиция AE составляет 350000 мкс.

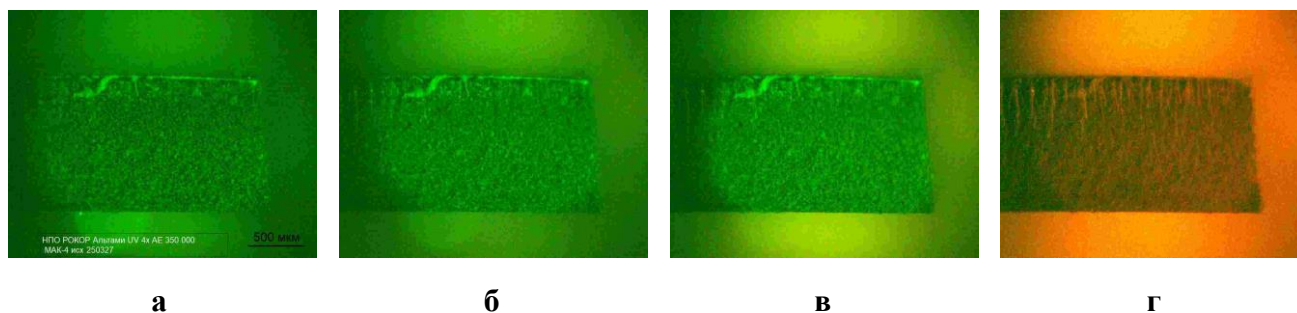


Рисунок 13. МФИ флуоресценции поверхности торцевого скола МАК4 исходный образец в диапазонах а – UV, б – V, в – B, г – G; для всех МФИ AE 350000 мкс и режим 1024×822 пикселей

Представленные рисунки демонстрируют возможности конструирования

МФИ при наблюдении «на отражение» как для исходных образцов, так и для образцов после воздействия среды. Возможно использование режимов одного спектрального диапазона, двух максимально отстоящих диапазонов и всех четырёх диапазонов. Экспонирование возможно осуществлять как при автоматическом выборе фотокамеры, так и экспертно в диапазоне практически от 0 до 1 999 998 микросекунд.

Кроме того, инструменты программы Altami Studio позволяют обрабатывать изображение для поверхностей образца с сильно развитым рельефом или для боковых поверхностей микротрещин в покрытии после воздействия среды. Это программно фокусированное изображение особенно важно при проведении последующего фрактального анализа текстур МФИ.

На рисунке 14 представлена последовательность изменения фокуса при съёмке участка поверхности адаптивного композита МАК2, исходный образец, для которого перед мультифрактальной обработкой МФИ программно создаётся чёткое фокусированное изображение всего участка анализируемой поверхности (рисунок 15). Кратность увеличения соответствует объективу PL 10x/0,25 ∞ –; диапазон UV.

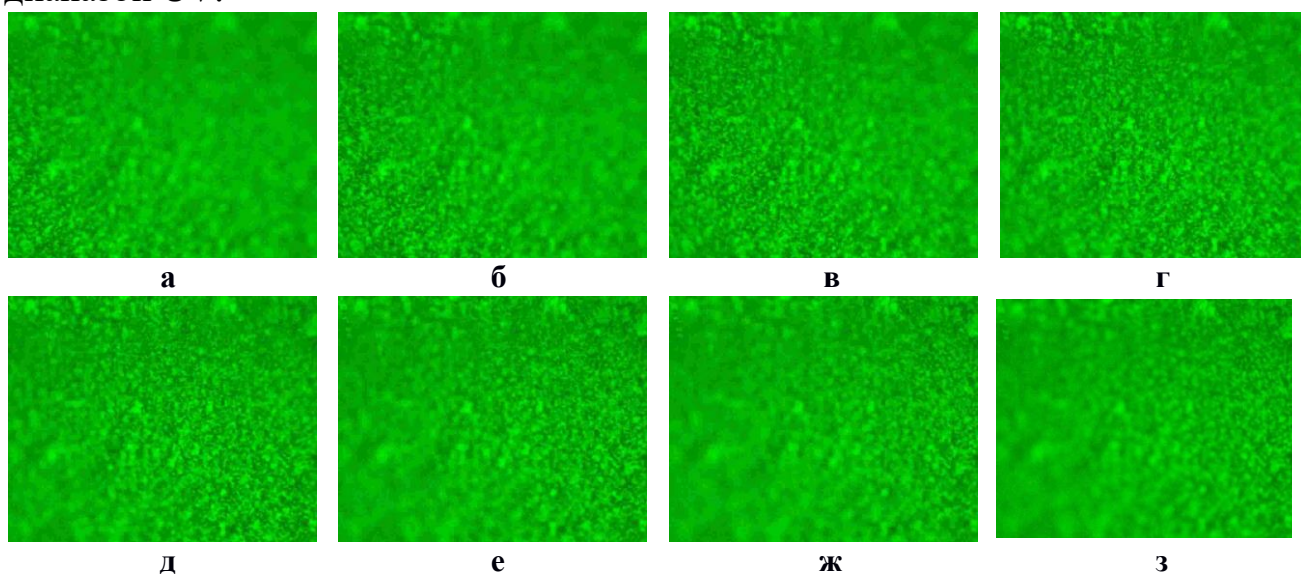


Рисунок 14. Расфокусированное МФИ участка поверхности адаптивного композита МАК2 исходный образец, движение фокуса осуществляется от рисунка а к рисунку з

Так как в исходном виде кадры размером а – 4096×3288 пикселей и даже б – 1024×822 пикселей представить без потери качества изображения непосредственно с тексте сложно из-за их большого объёма (более 53 Мб) и ограниченных возможностей цветных принтеров, на рисунке 15 представлены их иллюстрации в 16-ти цветном формате; тем не менее различия изображений хорошо видны, а последующая цифровизация проводится для исходных полноразмерных файлов.

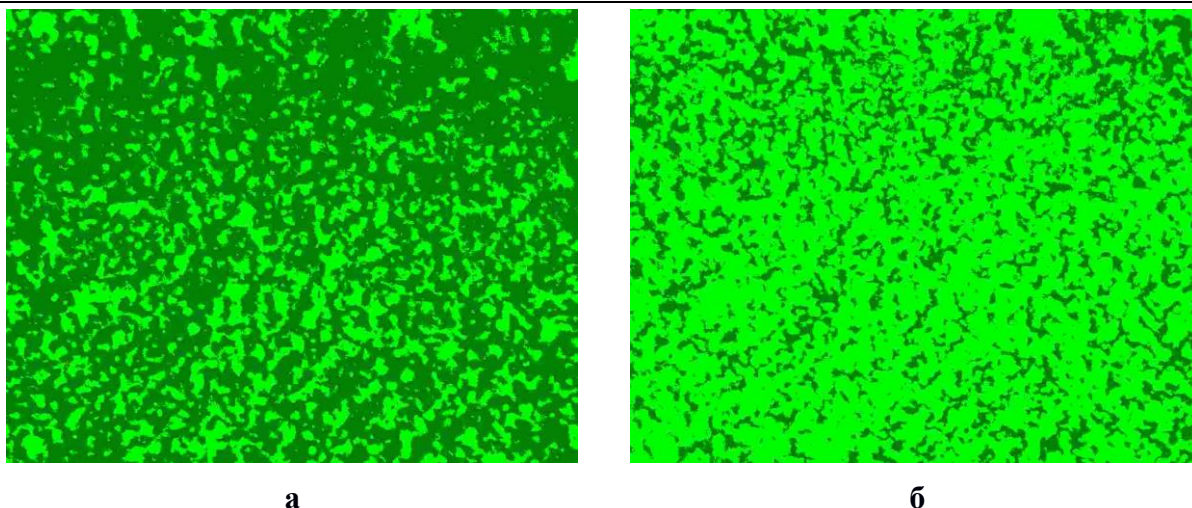


Рисунок 15. Сфокусированное МФИ (16-ти цветный формат) участка поверхности адаптивного композита МАК-2 исходный образец для а – AE 350000 мкс, б – E 511910 мкс

Таким образом, представленные на рисунках МФИ наиболее характерные примеры оптической флуоресценции поверхности торцевого скола полимерных образцов показывают, что при различных спектральных условиях (UV , V , B , G), кратностях увеличения (4х и 10х) и размеров кадров (4096×3288 пикселей, 2048×1644 пикселей и 1024×822 пикселей) возможно формирование высококачественных МФИ для проведения последующего мультифрактального анализа.

Благодарности

Работа выполнена в рамках программы государственной поддержки центров Национальной технологической инициативы на базе образовательных организаций высшего образования и научных организаций (Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" на базе МГТУ им. Н.Э. Баумана).

Литература

1. В.А. Головин и А.Б. Ильин, Перспективы использования оптических методов для контроля диффузионных процессов в полимерных противокоррозионных покрытиях, *Сборник докладов Международная научно-техническая конференция «Оптические технологии, материалы и системы» («Оптех-2023»)*, Москва: Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2023.
2. В.А. Головин и А.Б. Ильин, Регулирование спектральных характеристик люминесценции безметаллового эпоксидного фосфора анионами кислот, *Сборник трудов Международная научно-техническая конференция «Оптические технологии, материалы и системы» («Оптех-2021»)*, Москва: Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2021.

3. В.А. Головин и А.Б. Ильин, Длительная флуоресценция эпоксидно-каучуковых материалов, *Сборник трудов Международная научно-техническая конференция «Оптические технологии, материалы и системы» («Оптотех-2021»)*, Москва: Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2021.
4. V.A. Golovin, A.B. Il'in and A.D. Aliev, Diffusion of mineral acids into an epoxy coating. Phosphoric acid diffusion model, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1587–1605. doi: [10.17675/2305-6894-2020-10-4-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-4-13)
5. В.А. Головин, А.Б. Ильин и Ю.В. Емельянов, Исследование диффузии кислот в полимерные покрытия методом люминесцентных индикаторов, *Сборник Противокоррозионная защита в химической промышленности*. М.: НИИТЭХИМ. 1985. с. 87–95.
6. N.L. Thomas and A.H. Windle, A theory of case II diffusion, *Polymer*, 1982, **23**, no 4, 529–542.
7. P.F. Paul Nealey, Diffusion of Diluents in Glassy Polymers, *Thesis (Ph. D.) Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Chemical Engineering*, 1994, 17–25.
8. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Composite protective coatings. Resistance to acid penetration of coatings based on epoxy resins, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 1530–1549. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-22)
9. C.H. Lee, C.M. Bachmann, N.B. Nur, K.E. Union, C.S. Lapszynski and D.J. Shiltz, Coordinating high-resolution hyperspectral and RGB video acquisition of dynamic natural water scenes, *J. Appl. Remote Sens.*, 2025, **19**, no. 2, 024507. doi: [10.1117/1.JRS.19.024507](https://doi.org/10.1117/1.JRS.19.024507)
10. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Diffusion of highly corrosive media (HCM) into protective polymer coating materials, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020. **9**, no. 4, 1329–1366. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-8](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-8).
11. W.R. Sulfoxides, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. (1999–2014). New York, NY: John Wiley & Sons. Online Posting Date: Dec 4, 2000.
12. P. Haake and R.B. Cook, *Tetrahedron Letters*. – 1968, no. 427.
13. D. Landini, G. Modena, G. Scorrano and F. Taddei, Acid-base behavior of sulfoxides. Measurement of pK_a values by ultraviolet and nuclear magnetic resonance techniques, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, no. 24, 6703–6707.
14. J.A. Riddick, W.B. Bunger and T.K. Sakano, *Organic Solvents-Physical Properties and methods of purification. – Fourth Edition.*, Techniques of Chemistry, II. – New York, NY: John Wiley and Sons., 1985, 1295 p.
15. H.J. Campbell and J.T. Edward, Ionization of organic compounds in acid. I. Aliphatic ketones, *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, no. 11, 2109–2116. doi: [10.1139/v60-286](https://doi.org/10.1139/v60-286)

Luminescent micro-photo-images for digitalization of diffusant penetration into epoxy binders and adaptive composites for anticorrosive coatings

V.A. Shchelkov and A.B. Il'in*

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

**e-mail: ilinab@list.ru*

Abstract

Diffusion studies of the penetration of phosphoric acid, dimethyl sulfoxide, and methyl ethyl ketone solutions into modified amine-cured epoxides have been carried out. A zone of polymer fluorescence change has been detected under the influence of internal stresses arising from swelling in phosphoric acid. It is shown that under various spectral conditions for observing the fluorescence of epoxy binders and adaptive composites when exposed to phosphoric acid or dimethyl sulfoxide, it is possible to digitalize MPIs for subsequent multifractal analysis.

Keywords: *epoxy binder, adaptive composite, anti-corrosion coating, internal stresses, phosphoric acid, dimethyl sulfoxide, fluorescence spectrum, phosphorescence time, micro-photo-images, digitalization, multifractal analysis*

УДК 544.634.076.326+620.193.013

Потенциометрическое исследование кислых коррозионных сред, содержащих катионы окислители

Я.Г. Авдеев,* и Т.Э. Андреева

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, Россия

**E-mail: avdeevavdeev@mail.ru*

Аннотация

Представлены данные об окислительно-восстановительных свойствах растворов минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) и их смесей ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$), содержащих катионы Fe(III) и Fe(II) суммарной концентрацией 0.1 М. Для этих систем в диапазоне температур 20–95°C методом потенциометрии платинового электрода измерены значения электродных потенциалов редокс пары Fe(III)/Fe(II) . В исследованных растворах полученные зависимости значений величины редокс потенциала систем от относительного содержания в них катионов Fe(III) и Fe(II) плохо описываются уравнением Нернста. Причиной наблюдаемого отклонения является неэквивалентное комплексообразование потенциалопределяющих частиц – катионов Fe(III) и Fe(II) с анионами, присутствующими в растворе вследствие диссоциации кислот. В такой системе активная концентрация катионов Fe(III) и Fe(II) изменяется не равноценно, что отражается на редокс потенциале системы. Отклонение окислительно-восстановительных свойств системы от нернстеновской зависимости тем сильнее, чем выше комплексообразующая способность лигандов, генерируемых кислотой. Наибольшее отклонение экспериментально определенных значений величины электродного потенциала редокс пары Fe(III)/Fe(II) от рассчитанных с помощью уравнения Нернста на основании справочной величины стандартного электродного потенциала этой редокс пары ($E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.771 \text{ В (25}^\circ\text{C)}$) наблюдается в средах, содержащих H_3PO_4 .

Ключевые слова: *уравнение Нернста, потенциометрия, соляная кислота, серная кислота, фосфорная кислота, редокс пара Fe(III)/Fe(II) , хлорид железа (III), сульфат железа (III), фосфат железа (III), ингибиторы коррозии.*

Поступила в редакцию 20.05.2025 г. После доработки 03.06.2025 г.; Принята к публикации 03.06.2025 г.

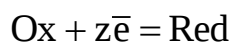
doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-109-121](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-109-121)

Введение

При промышленной эксплуатации различных водных технологических сред в условиях их контакта с металлическим оборудованием или изделиями происходит загрязнение таких жидкостей растворимыми продуктами коррозии, которые могут существенно менять их технологические свойства и коррозивность. Ярким примером, иллюстрирующим такую ситуацию, является загрязнение растворов минеральных кислот солями Fe(III) в случае их контакта со стальными конструкциями или изделиями, поверхность которых часто загрязнена твердыми продуктами их коррозии, состоящими из соединений Fe(II) и Fe(III) (FeOОН, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeCO₃ и др.) [1]. Присутствие в таких средах катионов Fe(III), являющихся сильными окислителями, не только меняет их коррозивность в отношении сталей, но и существенно снижает возможности эффективной ингибиторной защиты металла [2].

Важным параметром, характеризующим коррозивность сред, содержащих ионы окислители, является их окислительно-восстановительный потенциал (E). Чем выше его значение, тем большей потенциальной агрессивностью в отношении металлов обладает среда. Количественной характеристикой водных коррозионных сред в приведенных условиях, когда активные концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалоопределяющих частиц (a_{Ox} и a_{Red}) равны 1 моль/л, является стандартный электродный потенциал E° . Данные E° , относящиеся к температуре $t = 25^\circ\text{C}$, являются справочными величинами.

Связь редокс потенциала водной среды, содержащей потенциалоопределяющие частицы (Ox и Red), с их концентрацией для простейшей полуреакции



описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \alpha \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ – стандартный электродный потенциал редокс пары, a_{Ox} и a_{Red} – активные концентрации окислителя и восстановителя в растворе. Параметр $\alpha = 2.3RT/zF$, где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, z – число электронов, участвующих в редокс процессе, F – постоянная Фарадея. Сложность использования уравнения Нернста в этом виде, особенно при высоких концентрациях электролитов, заключается в том, что активность любого вида потенциалоопределяющих ионов в растворе обычно не связана с их концентрацией простой зависимостью. Найти активные концентрации незакомплексованных потенциалоопределяющих частиц в растворе можно, используя коэффициенты активности, рассчитываемые по уравнению Дебая-Хюккеля, и константы равновесия, характеризующие комплексные соединения потенциал определяющих частиц с компонентами раствора. Учитывая сложность обсуждаемых нами систем и

неопределенность их химического состава, решение такой задачи представляет определенные сложности.

С практической точки зрения для описания процессов, происходящих в растворах кислот, содержащих потенциалопределяющие частицы, более приемлем реальный потенциал, который интерпретируется как потенциал окислительно-восстановительной системы, установившийся в конкретном растворе при равенстве исходной концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов без учета поправок на процесс комплексообразования, гидролиза и др. [3]. Если в системе отсутствуют такие процессы, то при одинаковой t значения реального и стандартного редокс потенциалов совпадают. Реальный потенциал наиболее удобен при качественной трактовке экспериментальных данных, связанных с процессами комплексообразования потенциалопределяющих ионов.

В растворах минеральных кислот, содержащих редокс пару окислитель (катион металла) и его восстановленная форма, значения электродных потенциалов E° , при равенстве аналитического содержания окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов, могут быть существенно ниже справочных значений, в зависимости от природы кислоты [3–6]. Такой эффект наиболее наглядно иллюстрируют редокс пары Fe(III)/Fe(II) и Ce(IV)/Ce(III) (Таблица 1).

Таблица 1. Стационарный потенциал $E_{\text{Ox/Red}}$ платинового электрода в различных 1 N кислотах ($t = 25^\circ\text{C}$) при $C_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}}$.

Кислота	$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}, \text{В}$ ($C_{\text{кислоты}} = 1 \text{ N}$) [7]	$E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}, \text{В}$ ($\text{pH} = 1$) [8]
HClO ₄	0.78	1.70
HNO ₃	0.77	1.61
H ₂ SO ₄	0.68	1.44
HCl	0.67	1.28
H ₃ PO ₄	0.59	–
HF	0.55	–
–	0.770±0.002 [9]	1.72 [10]

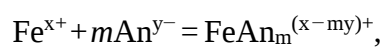
Снижение потенциалов редокс пар $\text{Me}^{(x+1)+}/\text{Me}^{x+}$ при увеличении концентрации кислот считают результатом неэквивалентного комплексообразования двух потенциалопределяющих частиц с анионами, присутствующими в растворе вследствие диссоциации кислоты. В результате активная концентрация обеих форм потенциалопределяющих частиц в растворе изменяется не равноценно. При этом окисленная форма потенциалопределяющих катионов должна лучше связываться анионами в комплексные соединения, чем их восстановленная форма [8]. В случае

редокс пары Fe(III)/Fe(II) различие в константах нестойкости некоторых комплексных соединений, формируемых катионами Fe(III) и Fe(II) в водных средах наглядно иллюстрируют данные, приводимые в Таблице 2.

Таблица 2. Значения констант нестойкости (pK_i^*) комплексов Fe(III) и Fe(II) с некоторыми неорганическими лигандами ($t = 20-30^\circ\text{C}$).

Лиганды	pK_{i1}	$pK_{i1,2}$	pK_{i1-3}	pK_{i1-4}	pK_{i1-5}	pK_{i1-6}	Литература
Fe(III)							
SO_4^{2-}	4.18	7.4	—	—	—	—	[11]
	4.02	5.38	—	—	—	—	[12]
HSO_4^-	2.48	—	—	—	—	—	[13]
Cl^-	1.45	2.10	1.10	−0.85	—	—	[11]
	1.52	2.22	—	—	—	—	[14]
	1.48	2.13	1.13	—	—	—	[15]
HPO_4^{2-}	9.75	—	—	—	—	—	[11]
H_2PO_4^-	3.5	—	—	9.15	—	—	[11]
Fe(II)							
SO_4^{2-}	2.30	—	—	—	—	—	[11]
	2.25	—	—	—	—	—	[12, 13]
Cl^-	0.36	0.40	—	—	—	—	[11]
H_2PO_4^-	1.0	2.7	—	—	—	—	[16]

$$* pK_{i1-m} = -\lg K_{i1-m},$$



$$K_{i1-m} = \frac{[\text{Fe}^{x+}] \cdot [\text{An}^{y-}]^m}{[\text{FeAn}_m^{(x-my)+}]},$$

где Fe^{x+} — катион железа с зарядом $x+$, An^{y-} — анион с зарядом $y-$.

Снижение окислительной способности редокс пары $\text{Me}^{(x+1)+}/\text{Me}^{x+}$ в средах, содержащих кислоты, количественно выражается в уменьшении значений величины их реального редокс потенциала в сравнении со справочной величиной стандартного электродного потенциала этой редокс пары. Этот эффект подтверждается не только потенциометрическими исследованиями, но и данными циклической вольтамперометрии [17–19]. Остается открытым вопрос, насколько в исследуемых системах следует ожидать формального выполнения уравнения Нернста, когда

сохраняется линейная зависимость редокс потенциала системы от логарифма отношения активных концентраций потенциалопределяющих частиц.

Представляется целесообразным для растворов минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) и их смесей ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$), содержащих соли Fe(III) и Fe(II) , методом потенциометрии платинового электрода изучить зависимость редокс потенциала этих водных сред от относительного содержания в них катионов Fe(III) и Fe(II) . Сразу оговоримся, что в нашем исследовании вместо активных концентраций потенциалопределяющих частиц нами будут использоваться их аналитические концентрации. Такой подход не совсем строгий в теоретическом плане, но позволит нам получить важные практические сведения об окислительных свойствах рассматриваемых водных систем. Выбор метода потенциометрии для решения поставленных задач определяется технической простотой его реализации и широким практическим его применением для изучения процессов комплексообразования в водных системах, содержащих катионы Fe(III) и Fe(II) [20–26]. Полученные при выполнении этого исследования данные имеют важное практическое значение.

Известно, что защитное действие ингибиторов коррозии сталей в кислых средах, содержащих соли Fe(III) , существенно зависит от их окислительной способности [2]. В свою очередь, окислительная способность такой коррозионной системы определяется совместным наличием в ней катионов Fe(III) и Fe(II) . Для обеспечения высокого защитного действия ингибитора в коррозионной среде нужно понимать, как повлияет на окислительные свойства растворов кислот изменение в них соотношения содержания солей Fe(III) и Fe(II) .

Методика эксперимента

Для приготовления растворов использовали кислоты марки «х.ч.» (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl) и дистиллированную воду. Растворы кислот, содержащие соли Fe(III) , получали реакцией Fe(OH)_3 , осажденного NaOH (х.ч.) из раствора FeCl_3 , с избытком соответствующей кислоты. Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.). Растворы H_2SO_4 , содержащие сульфат Fe(II) , готовили из $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Из-за технических сложностей получения растворов остальных кислот, содержащих соответствующие соли Fe(II) , пригодных для потенциометрических исследований их заменяли растворами кислот, содержащими эквивалентную концентрацию FeSO_4 . При таком подходе неучтенное содержание SO_4^{2-} максимально достигало по 4.8% от общей концентрации анионов в растворе, что позволило нам пренебречь этим фактом в дальнейших обсуждениях.

Потенциометрические исследования выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. Точность поддержания температуры в ячейке $\pm 1^\circ\text{C}$. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1.5 см^2), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи

потенциостата ПИ-50. Рабочие растворы перед опытом (30 мин) и во время его дэаэрировали аргоном (х.ч.). Потенциал платинового электрода в рабочем растворе измеряли через 30 мин после установления в ячейке заданной температуры. При таком режиме измерения потенциал рабочего электрода сохранял свое значение неизменным, как минимум, последние 20 мин. Все электродные потенциалы в статье приводятся относительно стандартного водородного электрода.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Теоретическая зависимость потенциала Pt-электрода для водного раствора, содержащего катионы Fe(III) и Fe(II), от соотношения их концентрации построена исходя из уравнения Нернста, а также справочных характеристик редокс пары Fe(III)/Fe(II) [27]: $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.771 \text{ В}$ (25°C) и $dE^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} / dT = 0.00119 \text{ В/К}$ (Рисунок 1). Экспериментальные значения потенциалов Pt-электрода в 2 М H_2SO_4 , 2 М HCl , 2 М H_3PO_4 , 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ М } \text{H}_3\text{PO}_4$, 1 М $\text{HCl} + 1 \text{ М } \text{H}_3\text{PO}_4$, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), существенно ниже, что является результатом образования комплексов катионов Fe(III) с анионами кислотных остатков. Максимальные значения потенциала Pt-электрода, при прочих равных условиях, характерны для 2 М H_2SO_4 и 2 М HCl . Более низкие их значения наблюдаются в 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ М } \text{H}_3\text{PO}_4$ и 1 М $\text{HCl} + 1 \text{ М } \text{H}_3\text{PO}_4$. Минимальные величины потенциала Pt-электрода получены для 2 М H_3PO_4 . Такой результат хорошо согласуется со значениями констант неустойчивости комплексов Fe(III) (Таблица 2). Самые прочные комплексы характерны для фосфатных комплексов Fe(III), поэтому в их присутствии снижение потенциала Pt-электрода наиболее существенно.

Для 2 М H_2SO_4 и 2 М HCl , содержащих соли Fe(III) и Fe(II), зависимость потенциала Pt-электрода от $\lg \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}}$ близка к линейной (Рисунок 1). Для обеих сред

значения потенциала Pt-электрода, характеризующие систему при $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}}$, ниже теоретических значений. Также наблюдается отклонение параметра α от значений, определяемых уравнением Нернста, хотя он для 2 М H_2SO_4 ближе к теории, чем в 2 М HCl (Таблица 3).

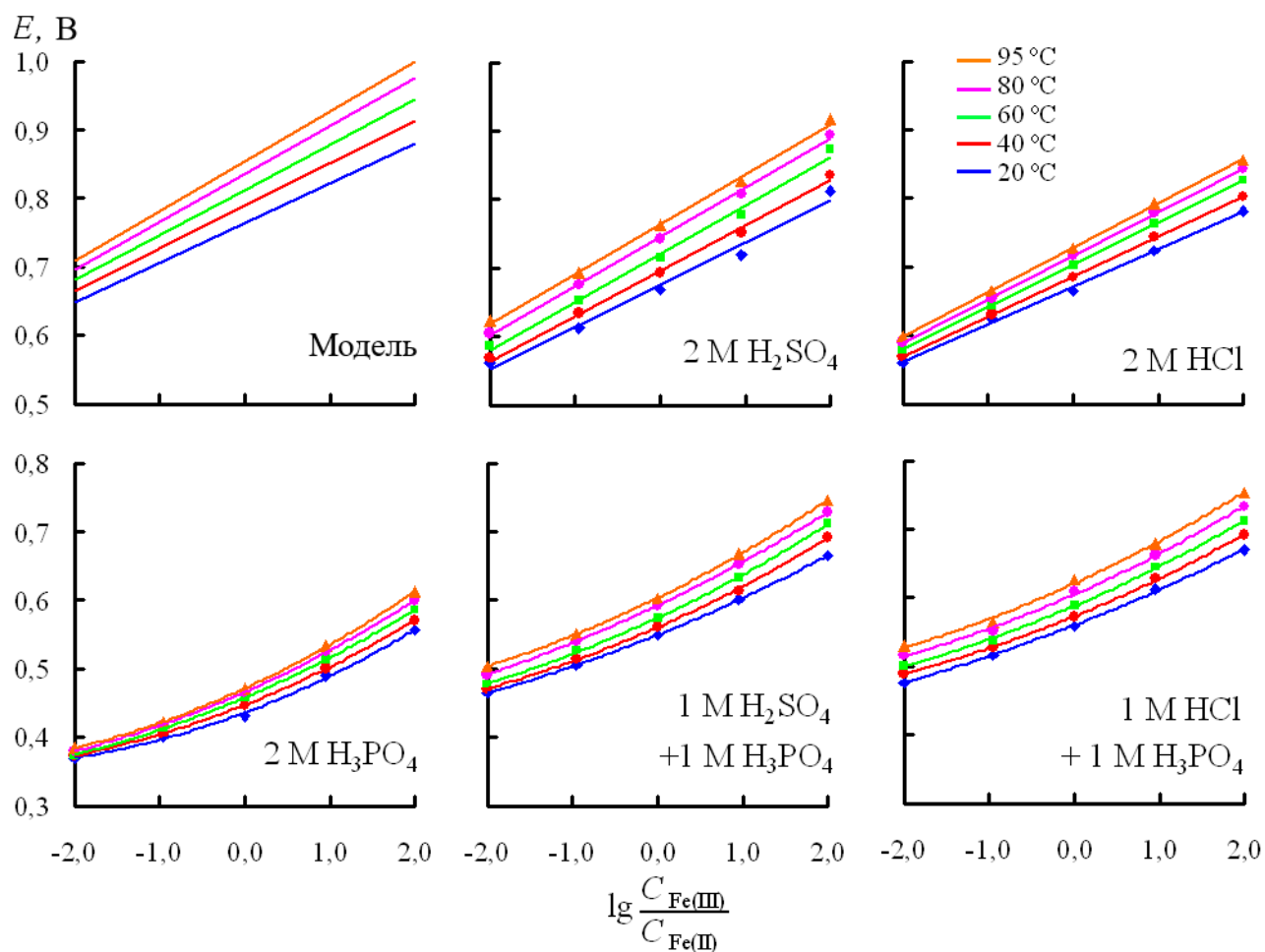


Рисунок 1. Потенциалы платинового электрода в деаэрированных аргоном 2 М кислых растворах, содержащих 0.1 М смеси катионов Fe(III)+Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций Fe(III)/Fe(II).

Таблица 3. Значения параметров $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ и α уравнения Нернста для Pt-электрода в 2 М H₂SO₄ и 2 М HCl, суммарно содержащих 0.10 М катионов Fe(III) и Fe(II).

$t, ^\circ\text{C}$	Расчетные значения		2 М H ₂ SO ₄		2 М HCl	
	$E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$	α	$E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$	α	$E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$	α
20	0.765	0.058	0.675	0.062	0.672	0.055
40	0.789	0.062	0.697	0.066	0.687	0.059
60	0.813	0.066	0.721	0.070	0.703	0.062
80	0.836	0.070	0.746	0.072	0.717	0.063
95	0.854	0.073	0.765	0.073	0.728	0.065

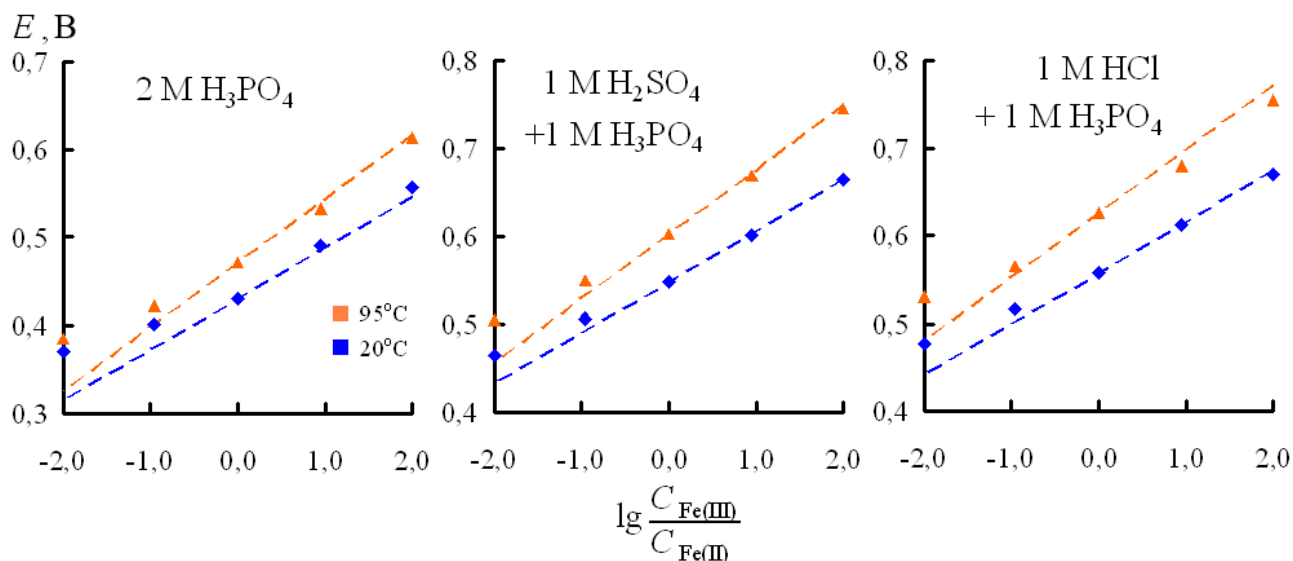


Рисунок 2. Потенциалы платинового электрода в деаэрированных аргонем 2 М растворах кислот (20 и 95°C), содержащих 0.1 М смеси катионов Fe(III)+Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций Fe(III)/Fe(II). Экспериментальные данные (точки) и расчетные результаты (линии).

В растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), редокс потенциал систем плохо описывается уравнением Нернста. Причины наблюдаемого отклонения являются результатом неэквивалентного комплексообразования потенциалопределяющих частиц – катионов Fe(III) и Fe(II) с анионами, присутствующими в растворе вследствие диссоциации кислоты. В такой системе активная концентрация катионов Fe(III) и Fe(II) изменяется не равноценно. Отклонение окислительно-восстановительных свойств системы от нернстовской зависимости тем выше, чем выше комплексообразующая способность лигандов, генерируемых кислотой.

Полученный результат интересен не только в теоретическом плане, но и в практическом. Ранее нами показано [2], что во многом уникальным свойством смесевых ингибиторов на основе производных триазола является их способность эффективно замедлять коррозию низкоуглеродистых сталей в растворах кислот, содержащих соли Fe(III). Важно, что эффективность защиты сталей в этих средах ингибиторами коррозии сильно зависит от их окислительной способности, которая должна быть существенно снижена присутствием в растворе анионов кислот, связывающих Fe(III) в комплексные соединения. Результаты наших исследований показывают, что наличие фосфат анионов в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), приводит к наиболее эффективному, среди исследованных нами анионов, связыванию Fe(III) в комплексные соединения. Это обеспечивает наиболее сильное снижение редокс потенциала системы, характеризуемое $E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ при $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}}$. Однако неравноценность связывания потенциалопределяющих частиц фосфат

анионами в комплексные соединения приводит к нарушению нернстовской зависимости потенциала от относительного содержания катионов Fe(III) и Fe(II). Здесь наиболее неожиданным результатом является уменьшение эффекта понижения фосфат анионами потенциала редокс пары Fe(III)/Fe(II), содержащей низкие концентрации Fe(III), в случае накопления относительно высоких концентраций солей Fe(II). Не вызывает сомнений, что учет возможностей таких эффектов важен для практики применения ингибиторной защиты кислых сред, содержащих соли Fe(III).

Результаты исследования показывают сложность прогнозирования окислительных свойств растворов кислот, содержащих соли Fe(III). Формальное описание свойств таких систем с учетом уравнения Нернста может давать существенные отклонения их E от реальных значений. Более корректное решение данной задачи возможно при учете всех возможных взаимодействий потенциалопределяющих ионов с компонентами растворов кислот. Однако, такая задача крайне сложная, поскольку число таких взаимодействий довольно большое и, во многом, определяется составом кислотной среды. Наиболее простым, с практической точки зрения, решением такой задачи является непосредственное потенциометрическое измерение редокс потенциала рассматриваемой системы.

Выводы

1. В растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), редокс потенциал пары Fe(III)/Fe(II) существенно ниже теоретических значений, формально рассчитанных по уравнению Нернста на основании справочной величины стандартного $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ и ее зависимости от температуры. При этом, в 2 М H₂SO₄ и 2 М HCl зависимость потенциала систем от логарифма относительной концентрации Fe(III) и Fe(II) близка к линейной. В 2 М H₃PO₄, 1 М H₃PO₄+1 М H₂SO₄ и 1 М H₃PO₄+1 М HCl такая зависимость отклоняется от линейного характера.
2. Причиной невыполнения уравнения Нернста в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), является неэквивалентное комплексообразование потенциалопределяющих частиц – катионов Fe(III) и Fe(II) с компонентами раствора.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, Iron oxide and oxyhydroxide phases formed on steel surfaces and their dissolution in acidic media. Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 366–409. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-1)

-
2. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, Effect of iron(III) salts on steel corrosion in acid solutions. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1069–1109. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-15)
 3. В.А. Захаров, О.А. Сонгина и Г.Б. Бектурова, Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем. (Обзор), *Журн. аналит. химии*, 1976, **31**, № 11, 2212–2221.
 4. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva and Yu.I. Kuznetsov, A potentiometric study of an $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system containing Fe(III) and Fe(II) cations, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 366–375. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-7)
 5. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and Yu.I. Kuznetsov, Effect of anionic composition of solutions of mineral acids containing Fe(III) on their oxidizing properties, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 1, 139–149. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-1-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-12)
 6. A. Paulenova, S.E. Creager, J.D. Navratil and Y. Wei, Redox potentials and kinetics of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions, *J. Power Sources*, 2002, **109**, no. 2, 431–438. doi: [10.1016/S0378-7753\(02\)00109-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00109-X)
 7. А.В. Кузин, И.Г. Горичев и Ю.А. Лайнер, Особенности стимулирующего действия фосфат-ионов на кинетику растворения оксидов железа в кислой среде, *Металлы*, 2013, № 5, 24–29.
 8. J. Burgess, 7 – Redox potentials, in *Ions in Solution*, Ed. J. Burgess, Woodhead Publishing, 1999, 93–105. doi: [10.1533/9781782420569.93](https://doi.org/10.1533/9781782420569.93)
 9. D.O. Whittemore and D. Langmuir, Standard electrode potential of $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ from 5–35°C, *J. Chem. Eng. Data*, 1972, **17**, no. 3, 288–290. doi: [10.1021/je60054a002](https://doi.org/10.1021/je60054a002)
 10. S.G. Bratsch, Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, no. 1, 1–21. doi: [10.1063/1.555839](https://doi.org/10.1063/1.555839)
 11. Ю.Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*, Химия, Москва, 1971, 255–265.
 12. J.M. Casas, G. Crisóstomo and L. Cifuentes, Speciation of the Fe(II)–Fe(III)– $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system at 25 and 50°C, *Hydrometallurgy*, 2005, **80**, no. 4, 254–264. doi: [10.1016/j.hydromet.2005.07.012](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012)
 13. G. Yue, L. Zhao, O.G. Olvera and E. Asselin, Speciation of the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--FeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system and development of an expression to predict the redox potential of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ couple up to 150°C, *Hydrometallurgy*, 2014, **147–148**, 196–209. doi: [10.1016/j.hydromet.2014.05.008](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008)
 14. X. Zhu, D.K. Nordstrom, R.B. McCleskey, R. Wang and X. Lu, Thermodynamic properties in the Fe(II)–Fe(III)–As(V)– $\text{HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and Fe(II)–Fe(III)–As(V)– $\text{HCl--H}_2\text{O}$ systems from 5 to 90°C, *Chemical Geology*, 2017, **460**, 37–45. doi: [10.1016/j.chemgeo.2017.04.010](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.04.010)

-
15. H. Majima and Y. Awakura, Water and Solute Activities of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{HCl--FeCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ Solution Systems: Part I. Activities of Water, *Metallurgical Transactions B*, 1985, **16**, 433–439. doi: [10.1007/BF02654841](https://doi.org/10.1007/BF02654841)
 16. А.В. Кузин, И.Г. Горичев, В.А. Шелонцев, А.Н. Кузьменко, О.Н. Плахотная и Л.В. Овсянникова, Роль комплексообразования при растворении оксидов железа в ортофосфорной кислоте, *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, 2021, **62**, № 6, 515–522.
 17. B. Belqat, A. Laghzizil, K. Elkacimi, A. Bouhaouss and S. Belcadi, Fluoride effect on the electrochemical behaviour of the Fe(III)/Fe(II) system in $\text{H}_3\text{PO}_4\text{+H}_2\text{O+HF}$, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **105**, 1–5. doi: [10.1016/S0022-1139\(00\)00256-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00256-6)
 18. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and E.N. Yurasova, A study of the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O--Fe(III)}$ system by cyclic voltammetry, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 2, 411–421. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-2-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-18)
 19. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and Yu.I. Kuznetsov, Cyclic voltammetric study of the $\text{HCl--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O--Fe(III)}$ system, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 538–549. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-9)
 20. L. Michaelis and E. Friedheim, Potentiometric studies on complex iron systems, *J. Biol. Chem.*, 1931, **91**, no. 1, 343–353. doi: [10.1016/S0021-9258\(18\)76618-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)76618-0)
 21. M.M. El Jamal, Experimental E-pH diagrams of Fe(III)/Fe(II) system in presence of variable concentration of different ligands, *J. Chem. Technol. Metall.*, 2008, **43**, no. 1, 129–138.
 22. М.М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов, М.А. Исмаилова и Э.Ф. Файзуллаев, Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот. Модели процессов их образования, *Журн. неорг. химии*, 2013, **58**, № 6, 813–818.
 23. М.М. Рахимова, Н.З. Юсупов, К.Дж. Суяров, К.Г. Хасанова и Ш. Бекбудова, Сукцинатные координационные соединения железа, модели процессов их образования, *Журн. неорг. химии*, 2013, **58**, № 8, 1090–1094.
 24. М.М. Рахимова, *Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах*, Автореф. дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.04, 02.00.01, Москва: ИХР РАН, 2013, 34 с.
 25. J.-Y. Lee, J.Y. Oh, K.Y. Putri, M.H. Baik and J.-I. Yun, Redox behaviors of Fe(II/III) and U(IV/VI) studied in synthetic water and KURT groundwater by potentiometry and spectroscopy, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2017, **312**, 221–231. doi: [10.1007/s10967-017-5233-y](https://doi.org/10.1007/s10967-017-5233-y)
 26. I. Guzman, S.J. Thorpe and V.G. Papangelakis, Redox potential measurements in the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--FeSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ system at high temperature using an Ir electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **799**, 399–405. doi: [10.1016/j.jelechem.2017.06.036](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.036)

-
27. *Techniques of electrochemistry: Electrode Processes. V. 1.*, Eds.: E. Yeager and A.J. Salkind, Published by John Wiley & Sons Inc, New York, 1972, 592pp.

Potentiometric study of acidic corrosive environments containing oxidative cations

Ya.G. Avdeev,* and T.E. Andreeva

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

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

The article presents data on the redox properties of solutions of mineral acids (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) and their mixtures ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$) containing Fe(III) and Fe(II) cations with a total concentration of 0.1 M. For these systems, the values of the electrode potentials of the Fe(III)/Fe(II) redox couple were measured in the temperature range of 20–95°C using potentiometry on a platinum electrode. The redox potentials of systems in the solutions in question are poorly described by the Nernst equation. The observed deviations result from the non-equivalent complexation of potential-determining species, namely Fe(III) and Fe(II) cations, with anions present in a solution due to dissociation of the acids. The active concentrations of Fe(III) and Fe(II) cations in these systems change non-equally, which affects the redox potential of a system. The deviation of a system's redox properties from the Nernst equation is the stronger the higher the complexing ability of the ligands formed from the acid. The greatest deviation of the experimentally determined values of the electrode potential of the Fe(III)/Fe(II) redox couple from those calculated using the Nernst equation based on the reference value of the standard electrode potential of this redox couple ($E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.771 \text{ V (25}^\circ\text{C)}$) is observed in environments containing H_3PO_4 .

Keywords: *Nernst equation, potentiometry, hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, redox couple Fe(III)/Fe(II) , iron (III) chloride, iron (III) sulfate, iron (III) phosphate, corrosion inhibitors.*

УДК 620.193

Перспективы применения электрохимических средств коррозионного мониторинга конструкционных материалов в солевых расплавах. Обзор

Н.Г. Ануфриев,^{1,*} В.Э. Касаткин¹ и С.В. Палатова²

¹Федеральное 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, Россия

²АО «НИКИЭТ», 107140, г. Москва, вн. тер. г. Муниципальный округ Красносельский, пл. Академика Доллежале, д. 1, корп. 3, Россия

*E-mail: anufrievng@mail.ru

Аннотация

Коррозия конструкционных металлических материалов в жидких высокотемпературных солевых расплавах является ключевой проблемой для многих современных и перспективных технологий: атомной энергетики, получение методами электролиза металлов и сплавов, в том числе, редкоземельных, полупроводников, наноструктурированных материалов и углеродных нанотрубок, солнечной энергетики, высокотемпературных накопителей тепловой энергии. Расплавы галогенидных солей обладают высокой коррозионной агрессивностью к конструкционным материалам, а процесс коррозии носит преимущественно окислительно-восстановительный характер. Поэтому электрохимические методы коррозионного мониторинга широко применяются для изучения процессов и контроля технологических процессов в солевых расплавах. Определение окислительно-восстановительного потенциала высокотемпературных солевых расплавов является основным методом контроля коррозии конструкционных материалов, примесей в расплавах и продуктов деления атомов. Широко применяются динамические электрохимические методы исследований и контроля коррозии - вольтамперометрия, импедансная спектроскопия и другие. Электрохимические приборы и программное обеспечение, разработанные в ИФХЭ РАН, могут применяться для научных исследований и контроля множества технологических процессов, в том числе для мониторинга коррозионного состояния конструкционных материалов в солевых расплавах.

Ключевые слова: высокотемпературные солевые расплавы, атомная энергетика, коррозионный мониторинг, электрохимические методы, коррозия.

Поступила в редакцию 26.05.2025 г.; После доработки 05.06.2025 г.; Принята к публикации 05.06.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-122-147](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-122-147)

Введение. Жидкосолевые реакторы для ядерной энергетики

Исследования процессов коррозии конструкционных металлических материалов в жидких высокотемпературных солевых расплавах весьма актуальны для многих современных и перспективных технологий, прежде всего, атомной энергетики, где они могут применяться в качестве теплоносителя и носителя топлива в жидкосолевых реакторах (ЖСР) [1–3 и др.], при электрометаллургической обработке отработавшего ядерного топлива с использованием расплавленных солей [4].

Разработка ЖСР в США началась с программы ядерных силовых установок для военных самолетов в 1950-х годах [1–3], затем в гражданских целях при строительстве экспериментального реактора в 1960-х годах, работавшего с $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4-\text{UF}_4$, и реактора-размножителя в 1970-х годах с $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4-\text{UF}_4$ [10–12]. Однако, только в последние годы предполагается реальное использование фторидных расплавов в ядерных технологиях [10]. В 2011 г. Китайская академия наук запустила проект «Ядерная энергетическая система с реактором на расплавленной соли тория», направленный на разработку как твердоотопливных, так и жидкотопливных реакторов на расплавленной соли фторида [2].

Россия занимает первое место в мире в технологиях строительства реакторов на быстрых нейтронах. Первый энергоблок с таким реактором – БН-350 был запущен в СССР и проработал с 1973 по 1999 год в Актау. Второй – БН-600 бесперебойно работает на Белоярской АЭС с 1980 года [13]. Реализуемый Росэнергоатомом проект предусматривает продление срока эксплуатации энергоблока БН-600 до 2040 г. Вероятность протечек натрия и взаимодействия с водой в парогенераторах снижена до минимального уровня (БН-600 уже 30 лет работает без протечек) [14, 15]. Реакторы на быстрых нейтронах используют в качестве топлива смесь оксидов урана и плутония (МОКС-топливо). Они в процессе работы нарабатывают плутоний в количестве, достаточном для собственной работы и производят некоторое количества топлива для других реакторов. В результате этого процесса количество энергии, которое можно получить от природного урана, увеличивается примерно в 100 раз. В НИКИЭТ, НИЦ «Курчатовский институт», НИИАР (Дмитровград) и других отечественных организациях разрабатываются проекты исследовательского ЖСР, решаются различные сложные вопросы его осуществления: [16–19 и др.]

ЖСР имеют множество вариантов осуществления благодаря высокой растворимости хлоридов и фторидов тория, плутония и урана в смесях галогенидов Li, Be, Na, K, Mg и других металлов, а также их высокой коррозионной стойкости в специально разработанных для этих расплавов сплавах типа INOR, например, INOR-8 [20] (15–18% Mo, 6–8% Cr, 5% Ni – остальное) и группа близких к ним по составу и свойствам сплавов Хастеллой (70% никеля, 17% молибдена, 5% хрома, остальное – железо, масс. %) [21], которые совместимы с графитом, используемым в качестве замедлителя и отражателя нейтронов, а также многими конструкционными

материалами, обладающими необходимыми свойствами для применения при высоких температурах [1].

Получение материалов электролизом в жидких высокотемпературных солевых расплавах

Исследования процессов коррозии конструкционных металлических материалов в жидких высокотемпературных солевых расплавах весьма актуальны при получении методами электролиза практически всех металлов, находящих применение: щелочных, щелочноземельных [22–23], магния [24–26], алюминия и его сплавов [27–29], кремния [30–31], титана, циркония и гафния [32–34, 31–33]. Разделение циркония и гафния может осуществляться методами экстрактивной ректификации [35]. Имеются сообщения о применении электрорафинирования ванадия без образования хлора и шлаков, в отличие от пирометаллургического метода, при получении покрытий и сплавов ниобия и тантала [36–38], сверхпроводников на основе ниобия (ниобий–титан, ниобий–олово), которые трудно изготавливать из-за большой разницы плотностей и температур плавления элементов [4, 39].

Приводятся примеры разработок в области извлечения, очистки и вторичной переработки алюминия, магния, титана, кремния и различных металлов путем электролиза. Большой интерес представляет возможность электрохимической очистки отработавшего ядерного топлива с использованием расплавов солей [40].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения обладают многими уникальными физическими и химическими свойствами, такими как высокая каталитическая и сорбционная активность, эффективные магнитные характеристики, повышенная жаростойкость, сверхпроводимость и др. Поэтому они широко применяются в современной электронной технике [41], в том числе при изготовлении сильных постоянных магнитов [42, 43]. Для получения РЗЭ и их сплавов используют электролиз в солевых расплавах [44–47].

Электролизом солевых расплавов также могут быть получены такие металлы, как хром, молибден, вольфрам [48–50]. Сообщается о возможности электрохимического восстановления пертехнетат-ионов из концентрированных ацетатных растворов с образованием металлического технеция, что важно для предотвращения его попадания в окружающую среду и разработки эффективной технологии переработки ядерных отходов, поскольку продукты деления урана содержат около 6% технеция. Покрытия из технеция могут быть использованы для получения изотопно чистого ^{99}Ru , в стандартных источниках β -излучения для среднего диапазона энергий [51].

Большой интерес в последнее время вызывает получение рения [52], сочетающего уникальные свойства: тугоплавкость, твердость и пластичность. Он незаменим в авиационной и аэрокосмической отраслях. Его используют в сплавах, которые применяются при высоких температурах и нагрузках, а также в катализе при производстве высокооктанового бензина и других важных областях. Известен способ

получения рения электролизом солевых расплавов [53, 52], позволяющий исключить использование защитной атмосферы инертного газа. Процесс ведут в атмосфере воздуха в интервале температур от 500 до 600°C, при катодной плотности тока от 20 до 100 мА/см².

Разработка новых методов получения золота, металлов платиновой группы и их сплавов [54–56, 53–55] важна ввиду их высокой рыночной стоимости и ограниченности сырьевых ресурсов. Сообщалось о разработке способа извлечения золота из золоторудных концентратов, а также получении сплавов иридий–платина из хлоридных расплавов при 500–700°C.

Структурированные углеродные нанотрубки могут быть получены путем электроокисления оксидов металлов в хлориде кальция с углеродным анодом, а также методом внедрения щелочных металлов с графитовым катодом в расплаве хлоридов натрия и лития [4, 57–58].

Коррозия хромоникелевых и других высоколегированных сплавов в ЖСР

Коррозия в ЖСР обусловлена как термодинамическими, так и кинетическими аспектами образования фторидов. В различных химических реакциях их образования могут участвовать компоненты конструкционных материалов, теплоносителя, включая его примеси (влаги, кислорода, ионы металлов), а также продукты деления. Компоненты сплава, которые образуют галогениды с самыми отрицательными величинами изобарно-изотермического потенциала, с наибольшей вероятностью переходят из сплава в расплав. [10, с. 23].

Как уже было отмечено, никель-молибден-хромовые сплавы хастеллой Н и INOR-8 являются предпочтительными материалами благодаря их высокой коррозионной стойкости в средах ЖСР. В испытаниях (без облучения) более чем двухлетней продолжительности сплава хастеллой Н расплавленными фтористыми солями при температурах до 704°C, его скорость коррозии оказалась менее 0.025 мм/год. Поэтому ожидается, что этот сплав будет наиболее полезен в средах, содержащих фториды при высоких температурах [59]. Для ограничения скорости коррозии, сохранения механических свойств, предотвращения теплового удара и смягчения условий в горячих точках максимальная температура составляла 1408°C, минимальная температура газа на входе – не менее 316°C [1]. Эти сплавы обладают также хорошими механическими и термическими характеристиками.

Анализ данных, полученных в Ок-Риджской лаборатории (до 1976 г.) [60], затем в ИАЭ им. И.В. Курчатова (1976–1986 гг.) позволил сделать вывод о том, что модифицированные сплавы хастеллой НМ и ХН80МТ могут обеспечить длительный ресурс в качестве конструкционных материалов для ЖСР с максимальной рабочей температурой до 700°C [61, с. 279]. В результате исследований механических и радиационных свойств сплава ХН80МТ, был разработан модифицированный сплав ХН80МТЮ (ЭК-50), легированный Ti и Al, для топливного контура торий-уранового

ЖСР. Этот сплав содержит меньше хрома (5.5% вместо 7%), титана (0.8% вместо 1–2%) и алюминий (до 1%) и обладает существенно более высокой стойкостью к межкристаллитному растрескиванию, чем хастеллой Н, а скорость его равномерной коррозии в расплавах фторидов согласно ампульным испытаниям не превышает 2 мкм/год при температуре до 800°C [61, с. 279; 10, с. 33; 14, 62]. Сплав ХН80МТЮ также наиболее устойчив в топливной соли $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ и $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4-\text{UF}_4$ до 750°C [61] и обладает повышенной коррозионно-механической стойкостью к селективной коррозии хрома, теллуруовому и радиационному охрупчиванию, и по этим свойствам значительно превосходит хастеллой Н.

Проблема равномерной коррозии конструкционных материалов ЖСР может быть решена путем легирования сплава элементами, уменьшающими термодинамическую активность хрома в никель-молибденовом сплаве [61, с. 279]. Почти при всех вариантах легирования скорость равномерной коррозии сплавов типа ХН80МТ составляла менее 10 мкм/год; проблема МКК, вызванной воздействием теллура, может быть решена легированием сплава ниобием, алюминием или ванадием. Сплав не подвергается коррозии при температуре до 800°C. Очень важна очистка солей от примесей H_2O , HF , O_2 , NiF_2 , FeF_2 , оксидов металлов и продуктов деления. Прямое добавление металлического бериллия в соль еще больше снижало скорость коррозии.

К сплаву корпуса ЖСР предъявляются следующие требования [10, с. 22]:

- высокое сопротивление к окислению;
- совместимость с жидкосолевым топливом и теплоносителем промежуточного контура;
- высокая жаропрочность;
- высокая радиационная стойкость;
- технологичность (возможность штамповки, проката, обработки резанием, свариваемость и т.д.).

Никель-молибден-хромовые сплавы могут подвергаться охрупчиванию под действием гелия, образующегося из ^{10}B и никеля по ядерным реакциям, и диффузии продукта деления теллура в сплав по границам зерен, вызывающей межкристаллитную коррозию (МКК) [62].

Хастеллой Н может подвергаться также контактной коррозии в расплавах жидких солей в конструкциях, где имеется нержавеющая сталь 316L (SS) – теплообменниках, датчиках уровня жидкости и расходомерах. Хастеллой Н имеет более положительный потенциал коррозии и более высокую коррозионную стойкость, чем 316L SS. В контакте этих материалов последняя подвержена более интенсивной МКК, но защищает хастеллой Н. Сплав может подвергаться контактной коррозии при наличии графитовых блоков, которые используются в качестве замедлителей и отражателей в ядерных реакторах, а также SiC в качестве материала оболочки

тепловыделяющего элемента и облицовки каналов стержневых выключателей в ядерных реакторах [2].

В расплавленных галогенидных солях оксиды хрома, кремния или алюминия на никель-молибденовых и других сплавах либо не образуются, либо являются нестабильными из-за очень низкой активности кислорода в расплавленных солях. Поэтому образование пассивирующего оксидного слоя на коррозионностойких сплавах становится термодинамически невозможным, в связи с чем, использование многих коррозионностойких сплавов ограничено [10].

Изучено влияние легирующих добавок на коррозионное поведение никель-молибденовых сплавов (17–20% Мо) в смесях расплава NaF-LiF-KF-UF_4 за период 500 и 1000 ч [63] при петлевых испытаниях и температурах горячей зоны 815°C, и холодной – 650°C, время экспозиции составляло 500 и 1000 ч. Восприимчивость к коррозии сплава увеличивалась при добавлении Fe, Nb, V, Cr, W, Ti и Al.

В других системах ядерных реакторов, например, охлаждаемых щелочными металлами, свинцом или его сплавами, защитные оксидные слои используются в качестве барьеров от коррозии. Так, в реакторе, охлаждаемом жидким свинцовым сплавом, оксидные слои, образованные на материале конструкции, являются эффективными барьерами для смягчения коррозии жидкометаллическим теплоносителем [64].

Для большинства конструкционных сплавов наблюдается селективное растворение хрома из сплава в соль в виде фторида [65]. Скорость коррозии хромосодержащих никелевых сплавов пропорциональна концентрации хрома. Поэтому содержание хрома в сплавах должно быть ограничено. Скорость разрушения коррозионностойкой стали была более чем в 10 раз выше, чем сплава хастеллой Н, так как, кроме хрома, в ней содержится железо, которое по степени окисления стоит на втором месте [62].

С помощью метода синхротронного излучения и других показано, что CrF_3 значительно ускоряет коррозию сплава хастеллой Н и стали 316L в среде F-Li-Na-K при температуре 700°C, способствуя растворению Cr, Fe и Mn из матриц сплавов в расплавленной соли. Сталь 316L, в основном, подвержена МКК, в то время как сплавы хастеллой Н – преимущественно, межкристаллитной и точечной коррозии [66].

Легирование 0.5% алюминия сплава хастеллой Н не улучшает его коррозионных свойств, но заметно повышает его механические характеристики. Легирование сплава алюминием при снижении содержания титана до 0.5% привело к существенному улучшению как коррозионных, так и механических свойств. Скорость равномерной коррозии минимальна при содержании Al в сплаве около 2.5% [10, с. 33].

Коррозия сплавов на основе никеля, содержащих Fe и Cr, в расплавах фторидных солей является комбинацией следующих окислительно-восстановительных реакций:

– реакции, связанные с примесями в солях и легирующими элементами в твердом растворе сплава),



– реакции, связанные с примесями в объеме или на поверхности металла, ведущие к реакции (2.2), например,



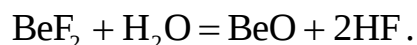
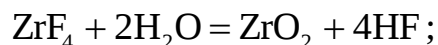
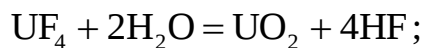
– реакции, связанные с компонентами соли,



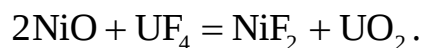
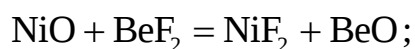
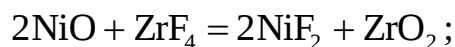
[10, с. 28].

Влияние первых четырех реакций может быть уменьшено поддержанием низкого содержания примесей в солях и на поверхности металла. Реакции (2.5) и (2.6) являются неотъемлемыми для фторидных систем [62], их скорость может регулироваться изменением концентрации UF_4 .

Для некоторых металлов, входящих в сплав в качестве легирующей добавки (Al, Ti, V, Nb), термодинамическая активность в никелевых сплавах или растворимость их фторидов низкая. Поэтому, несмотря на большое сродство указанных металлов к фтору, реакция с их участием почти не протекает, а наблюдаются реакции восстановления фторидов железа, никеля и фтористого водорода хромом, обладающим высокой активностью в сплавах. Фтористый водород и кислород образуются в расплаве при взаимодействии компонентов фторидных расплавов с примесями паров воды:



При наличии оксидов на внутренних поверхностях конструкций топливного и промежуточного контуров жидкосолевого реактора (оксидных пленок железа, никеля, молибдена, образующихся после сварки и отжига металлоконструкций) будут протекать реакции с образованием продуктов, окисляющих хром и железо в сплаве:



В работе [62, с. 35] рассмотрены эффективные методы очистки расплавов.

Скорость коррозии конструкционных материалов во фторидном расплаве чистой соли довольно низка. Однако термоядерный синтез и фторид трития (TF), образующийся в результате нейтронного облучения ^6Li и ^7Li в соли, могут сделать окислительно-восстановительное состояние соли более окислительным, что приводит к коррозии переходных металлов, таких как Ni, Fe и Cr в конструкционных материалах. Коррозия приводит как к их разрушению, так и к нарушению свойств соли. Процесс деления создает все более окисляющую среду, которая требует окислительно-восстановительного контроля, чтобы избежать коррозии металлических компонентов [67].

Попадание примесей влаги, кислорода, металлов и продуктов деления урана и других топливных смесей в систему ЖСР вызывает значительное ускорение коррозии материалов, поэтому тщательная очистка солевых расплавов должна существенно улучшить коррозионную стойкость конструкционных материалов в жидкосолевых средах [10, 59]. Показана эффективность очистки циркулирующего расплава от примесей, содержащих хром, железо, никель и других металлов при помощи «холодных» ловушек [8].

Для снижения коррозионного действия флайба (73% LiF+27% BeF₂+UF₄+AcFm) на контуры ЖСР в присутствии примесей цветных, щелочных и щелочноземельных металлов перед запуском топливного цикла и для удаления кислорода проводят очистку первого контура с использованием расплава промывочной соли и других примесных элементов с внутренней поверхности активной зоны реактора и трубопроводов перед его заполнением основной топливной композицией. Она имеет тот же химический и изотопный состав, что и соль-теплоноситель. После корректировки химического состава использованная промывочная соль может быть применена в качестве несущей. Соль промежуточного контура или промежуточный теплоноситель – представляет собой эвтектический расплав солей фторидов лития и бериллия состава 66 мол. % LiF–34 мол. % BeF₂. Основной целью требований к чистоте промежуточного теплоносителя ЖСР является минимизация коррозионной активности расплава. Определено содержание примесей, снижающих эффективность растворения делящихся материалов, и мольное отношение LiF–BeF₂. Даны рекомендации по пробоподготовке флайба, «топливной смеси», для выполнения химического анализа и выбора наиболее технологичных исходных компонентов

шихты. Определены преимущества и недостатки методов синтеза и изложены нюансы кондиционирования солевых композиций [68].

В обзоре [10, с. 28] отмечено, что для испытаний коррозионной стойкости материалов в ЖСР наиболее широко используются следующие методы:

1. Статические испытания в открытом тигле с инертным газом или в герметичных капсулах в качестве скрининга. Статические испытания недостаточны для прогнозирования коррозионных процессов при работе реальных ЖСР реакторов, однако, капсульные эксперименты являются полезным и экономичным способом. Из-за высокой растворимости кислорода и влаги в расплавленной соли сплавы при испытаниях в открытых капсулах, даже в очень чистых атмосферах, подвержены коррозии, обусловленной примесями. Однако испытания в открытых тиглях (преимущественно, из стеклоуглерода) удобны для электрохимических экспериментов. Применимость платиновых тиглей ограничена их высокой стоимостью.

2. Герметичные капсульные испытания. В таких экспериментах обычно используют металлические капсулы с одним образцом в каждой, которые заполнены твердой солью, заварены в инертной атмосфере и нагреты в печи. Использование герметичных капсул позволяет контролировать загрязнения, но значительно дороже, чем испытания в тигле, и не позволяют проводить наблюдения или измерения на месте.

3. Неизотермические петлевые испытания применяются для долговременных опытов с носителем ядерного топлива на основе ВСР, при изготовлении крупных плавок такого материала, и демонстрации возможности изготовления из него типичных деталей конструкции. Для хастеллоя Н такая работа была выполнена [1, 69 и др.]. Сплав ХН80МТЮ довольно дорог [10, с. 36], поэтому важно изучить возможность применения аустенитных нержавеющей сталей [70]. Они подвергаются сильной коррозии в среде расплавленных фторидов с топливными добавками, но в теплоносителях на основе Li, Be/F без добавок их коррозионная стойкость вполне удовлетворительна. Скорость коррозии стали типа SS-316, модифицированной титаном, или отечественной стали типа 12Х18Н9Т сильно зависит от присутствия и накопления примесей, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) солевой композиции [10, с. 37].

Коррозия нержавеющей сталей в солевых расплавах

С целью выбора материалов и покрытий первой стенки термоядерных реакторов в термоконвекционной петле, работающей с максимальной температурой 650°C и перепадом температур 160°C, измеряли скорость коррозии стали 316SS в расплавленном LiF–BeF₂ (66–34 мол. %). Скорость коррозии коррелировала с концентрацией примесей в соли и потенциалом окисления фторид ионов. Первоначально в полученной соли наблюдалась скорость коррозии 10 мкм/год, которая снижалась по мере завершения реакций с начальными примесями в соли.

Прямое добавление металлического бериллия в соль еще больше снижало скорость коррозии [71].

Исследована коррозионная стойкость ряда нержавеющих сталей с содержанием хрома до 16% в расплаве фторидных солей, содержащих до 32% UF_4 при температуре около 800°C до 1000 ч [59]. Коррозионное поражение сталей достигало глубины около 1 мм, однако, при добавлении в солевой расплав хрома, титана или магния до молярной концентрации 0.25% в некоторых случаях удалось полностью ликвидировать коррозионные поражения сталей. По мнению авторов, действие таких ингибиторов связано с уменьшением ОВП солевого расплава, содержащего топливную добавку в виде UF_4 , которое определяется, главным образом, величиной отношения концентрации U^{4+}/U^{3+} .

Скорость коррозии стали типа 316SS, модифицированной титаном или отечественной стали типа 12X18H9T сильно зависит от ОВП солевой композиции [10, с. 6]. При достаточно низком ОВП, обеспечиваемым добавлением в соль металлического бериллия, скорость коррозии становится столь низкой, что можно рассчитывать на длительный ресурс работы этих сталей. Нержавеющие стали, легированные титаном, достаточно стойки к радиационному облучению. Например, распухание стали 12X18H9T при 3...10 нейтр/см² при температуре 600°C не превышает 0.2%, коррозионные испытания стали 12X18H10T в среде Li, Be/F при температуре до 750°C и выдержке до 2000 ч показали, что скорость ее коррозии не превышает 1.5 мкм/год, и коррозионные эффекты не оказывают заметного влияния на механические свойства [61, с. 37]. Прочностные характеристики этих сталей достаточно высоки при температурах до 600°C.

Низкие температуры плавления и хорошо изученные физико-химические свойства хлоридных расплавов также делают легированные стали перспективными средами для использования в качестве теплоносителя контура ЖСР [72]. Однако, их применение ограничено коррозионной стойкостью конструкционных материалов. Коррозионные свойства 304SS, 316L SS и Q235A в расплавах LiCl–KCl были исследованы при температуре 450°C. Сталь 316L SS по данным электрохимических измерений имела наилучшую коррозионную стойкость. Результаты хорошо согласовывались с данными гравиметрии за 45 часов. Это может быть объяснено лучшей коррозионной стойкостью Mo и Ni, присутствующих в качестве легирующих элементов в 316L SS.

В [73] представлены результаты изучения коррозионного поведения аустенитных AISI 316L, 12X18H10T, 06XН28МДТ, ферритных и ферритномартенситных 12X13, 08X17T, 16X12МВСФБР сталей в хлоралюминатных расплавах при температуре 550°C. Определены скорости коррозии исследуемых материалов в электролите KCl–AlCl₃. Показано, что коррозионное разрушение поверхности нержавеющих сталей носит сплошной неравномерный с вытравливанием наиболее электроотрицательных элементов: хрома, железа и марганца.

В расплавах NaCl-KCl-VCl_2 (содержание V – 5 масс. %) проводилось изучение процессов коррозии сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 03X17H14M3 и их компонентов (Cr, Fe, Ni, Mo) при максимальной температуре 650°C [74]. Показано, что при выдержке образцов хрома, железа, никеля и молибдена в контакте с ванадийсодержащими электролитами наблюдается равномерная сплошная коррозия. Интенсивность коррозионных процессов коррелирует с электрохимической активностью исследуемых металлов. При контакте сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 03X17H14M с ванадийсодержащими хлоридными электролитами при 750°C характер разрушения поверхности образцов является межкристаллитным. Интенсификация коррозионных процессов происходит за счет параллельно протекающих процессов окисления электроотрицательных компонентов сталей ионами V(II) и V(III). Основными корродирующими компонентами исследуемых сталей в ванадийсодержащих хлоридных электролитах являются соединения хрома, железа и марганца. Отмечена невозможность непосредственного использования аустенитных сталей в качестве конструкционных материалов для организации процесса электрорафинирования ванадия в расплавах на основе NaCl-KCl при 750°C.

С целью предотвращения загрязнения расплава солей при растворении стали в расплаве солей 2KCl-3LiCl и 2KCl-3LiCl-PbCl_2 при температурах 500 и 650°C, и исследования ее коррозионного поведения, применялся высокочувствительный метод нейтронно-активационного анализа определения микропримесей. Метод использован при разработке технологии регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива [75].

Проблемы высокотемпературной солевой коррозии, протекающей при длительной эксплуатации газотурбинных двигателей, под действием хлоридов, серы и их соединений при температуре >600°C также актуальны в авиации, поскольку при этом прочность применяемых сплавов снижается [76]. Для такого вида коррозии характерно образование локальных коррозионных поражений на поверхности «металл–защитное покрытие», которые являются концентраторами напряжений и могут привести к преждевременному выходу из строя детали [77]. Отмечены отсутствие жаропрочных сплавов, защитных покрытий и недостаточность опытных данных, характеризующих этот процесс.

При одинаковых условиях скорость коррозии иттербия в расплавленной эвтектической смеси LiCl-KCl [41] в 3–5 раз выше, чем гадолиния. Получено удовлетворительное совпадение величин плотности тока коррозии гадолиния по результатам гравиметрии и из значений стационарных потенциалов, что указывает на электрохимический механизм коррозии гадолиния в расплаве LiCl-KCl .

Большое внимание уделяется применению расплавленных хлоридов в установках концентрирования солнечной энергии в качестве высокотемпературных накопителей тепловой энергии и материалов для теплоносителя из-за их высоких пределов термостойкости и низких цен – взамен более дорогих смеси нитратных солей

[39]. Более высокая рабочая температура этих сред (до 800°C) приводит к повышению эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую, однако, вызывает коррозию конструкционных материалов установок. В обзоре отмечено, что смеси расплавленных хлоридов, такие как $\text{MgCl}_2\text{--KCl--NaCl}$, являются перспективными теплоносителями и накопителями тепловой энергии для установок следующего поколения с рабочими температурами до 750°C. Скорость коррозии сплавов в расплавленных хлоридах может быть снижена с помощью очистки от соли, деаэрации, путем ступенчатого нагрева, а также добавления ингибиторов коррозии или формирования защитного слоя на сплавах. Особое внимание также уделялось очистке солей для уменьшения содержания коррозионно-агрессивных примесей. Предлагаются работы, которые помогут реализовать применение расплавленных хлоридов в следующего поколения в установках хранения солнечной энергии. Для определения уровня примесей, скорости коррозии, в том числе, *in situ*, применялась циклическая вольтамперометрия, а также измерение потенциала коррозии, поляризационные кривые и спектроскопия электрохимического импеданса.

Электрохимические методы исследования и защиты от коррозии конструкционных материалов в солевых расплавах

Электрохимические методы основаны измерениях электродных потенциалов металлов в анализируемых средах, их зависимости от поляризации электродов наложением внешнего тока, а также количественном анализе определяемого вещества по количеству электричества, израсходованного на его электрохимическом превращении (окисление или восстановление). К этим методам соответственно относятся:

- равновесные методы – потенциометрия электродных потенциалов, редокс-потенциалов системы, потенциалов коррозии, pH, ионоселективных электродов, ЭДС гальванопар;

- неравновесные методы – электролиз, кондуктометрия, вольтамперометрия, полярография, хронометоды и вольтамперометрия.

Электрохимические методы применяют в различных областях науки и техники в качестве эффективных для исследования и анализа состава различных сред [78–83]. Им присущи высокая чувствительность, быстроедействие, универсальность. Это методы многоэлементного анализа: они позволяют зачастую определять несколько компонентов смеси одновременно и в то же время обладают. С их помощью можно определять разнообразные неорганические и органические вещества в очень широком интервале концентраций (от нг/л до г/л) и анализировать как водные, так и неводные растворы. В последнее десятилетие электрохимические методы стали стандартными методами контроля содержания токсичных веществ в объектах окружающей среды [84].

Отмечено, что в современной технологии жидкометаллических и жидкосолевых теплоносителей потенциометрический метод анализа является одним из наиболее перспективных методов количественного контроля содержания примесей, контроля коррозионного процесса, для исследования свойств топливных композиций, смешанного уран-плутониевого оксидного топлива. Метод также применяется для контроля содержания кислорода в расплавленном свинце, сплаве свинца и висмута, натриевого теплоносителя, инертных газов. Определение ОВП является одним из основных методов контроля процесса коррозии ЖСР [85].

В [84] содержится описание потенциометрических методов контроля содержания примесей в различных теплоносителях, применяемых в атомной энергетике. Методы контроля содержания примесей, основанные на использовании потенциометрии, находят применение практически во всех теплоносителях, в том числе весьма перспективных ЖСР.

ОВП определяют как электрохимический потенциал, устанавливающийся при погружении инертного электрода (платины, иридия, золота, палладия, стеклоуглерода и др.) в изучаемую среду. Он чувствителен к наличию в растворе (расплаве) любой редокс-системы, например, U^{4+}/U^{3+} . Основными явлениями, влияющими на ОВП и коррозию материалов, являются деление, образование фторида трития (TF) путем трансмутации и загрязнение солей фторидами металлов или другими окисляющими примесями. Методы контроля ОВП включают продувку системы инертным газом, контактирование расплава соли с восстанавливающим металлом и добавление к системе растворимых солевых окислительно-восстановительных буферов [67].

Экспериментальное определение стационарного электродного потенциала заключается в измерении ЭДС пары электродов – исследуемого и электрода сравнения, погруженных в общий электролит. Электроды сравнения (ЭСр) должны обладать стабильным, быстро устанавливающимся, известным, хорошо воспроизводимым потенциалом [86]. В солевых расплавах могут применяться следующие ЭСр, пригодные температур до 1300°C [87]:

- хлорные, бромные, иодные;
- кислородные (платино-кислородные, платино-карбонатные, угольно-кислородные и др. кислородные);
- электроды сравнения, обратимые по отношению к ионам металла (свинцовые, натриевые, серебряные, алюминиевые и др. металлические).

Проблема получения надежного электрода сравнения в хлоридных и хлоридно-фторидных солевых расплавах имеет очень важное значение для электрохимических исследований и является необходимым условием получения воспроизводимых результатов [88].

Большой интерес в последнее время вызывают динамические электроды сравнения (ДЭСр) для измерения ОВП в расплавленной соли фторида при высокой температуре. ДЭСр основан на создании переходной окислительно-

восстановительной системы, выбор которой соответствует катодному пределу рассматриваемой расплавленной соли [89]. Его эффективность была подтверждена измерением ОВП NiF_2/Ni в расплавленной соли F-Li-Na-K . Динамический электрод включает электроосаждение тонкого слоя калия на вольфрамовом электроде восстановлением ионов K^+ , при этом эталонный ОВП определяется системой KF/K . Показано, что ОВП соли является наиболее важным параметром в процессе коррозии конструкционных материалов. Его величину можно регулировать с помощью внутреннего окислительно-восстановительного буфера, который в РБНЖСР состоит из растворимых UF_4 и UF_3 . Отмечено, что ОВП необходимо измерять на месте в активной зоне реактора.

Другая конструкция ДЭСр для измерения окислительно-восстановительного потенциала в расплаве соли LiF-NaF-KF содержит катод, представляющий собой проводящую подложку для электроосаждения металлического калия из расплава соли LiF-NaF-KF путем подачи на эту подложку катодного импульса. Катод выполняется в виде трубы из графита, внутри которой расположен молибденовый анод, а снаружи – молибденовый электрод сравнения. Преимущества ДЭСр заключается в исключении возможности возникновения нежелательных гальванопар, вносящих искажения в величину ОВП, исключении попадания жидкого металлического калия к индикаторному электроду сравнения, а также исключении образования интерметаллидов с ураном [90].

Трехэлектродная конструкция устройства измерения ОВП с бездиафрагменным нестационарным динамическим бериллиевым электродом сравнения может быть использована в длительных коррозионных экспериментах, имеет высокую чувствительность к изменениям ОВП расплавов, содержащих дифторид бериллия, в том числе с добавками трифторида плутония, и хорошую воспроизводимость результатов измерений [91].

Методы контроля потенциала расплава фторидов включают контроль газовой фазы (например, HF/H_2), контроль основных металлов (например, $\text{Be}^{2+}/\text{Be}^\circ$) и контроль растворенной соли (например, $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$). H_2 можно использовать в качестве восстановителя газовой фазы. Металлический Be можно использовать в качестве регулятора содержания металла в расплавленных солях, которые включают основной компонент BeF_2 , а UF_3 и EuF_2 можно использовать в качестве восстановителей растворенных солей [67].

Примеры применения электрохимических измерений ОВП в перспективных технологиях ЖСР приведены ниже.

С целью выбора материалов и покрытий первой стенки ядерных реакторов первого поколения типа ТОКАМАК, которые подвергаются комбинированному воздействию нейтронного, радиационного и коррозионному воздействию [71], проводились исследования в термоконвекционной петле, работающей с максимальной температурой 650°C . Для проведения измерений в расплавленной

Li_2BeF_4 сама испытательная петля служила противэлектродом, иридиевые электроды служили квази-электродом сравнения и рабочим электродом. Отбор образцов и проб соли проводили через 500, 1000, 1500 и 2000 ч. Было установлено, что скорость коррозии стали 316 SS коррелировала с концентрацией примесей в соли и потенциалом окисления фторид ионов, вольтамперометрические методы обеспечивали оперативное измерение ОВП соли и концентрации примесей в соли.

Исследована возможность регулирования ОВП расплавленной соли при использовании окислительно-восстановительного буфера в ЖСР с целью снижения коррозии конструкционного материала реактора [85]. Испытания были проведены в $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ при 850°C на двух различных окислительно-восстановительных парах для определения солевого потенциала, Eu(III)/Eu(II) и U(IV)/U(III) , где первая использовалась в качестве неактивной системы для проверки методологии, применяемой к урановой системе. Также использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) на серебряном и молибденовом электродах для обнаружения изменения концентрации ионов урана. Электродом сравнения была проволока из Pt (квазиэлектрод сравнения $\text{Pt/PtO}_x/\text{O}_2$), противэлектродом был стеклоуглеродный стержень, и использовались два вида рабочих электродов: проволока из Mo и Ag. Показано, что для контроля коррозии корпуса реактора рекомендуемое соотношение концентраций U(IV)/U(III) должно составлять от 10 до 100.

Отмечалось, [10, с. 28] что вольтамперометрия идеально подходит для изучения термодинамических и кинетических закономерностей коррозионных процессов. Электрохимические испытания позволяют определить ряд коррозионных характеристик, важных при изучении коррозии в расплавленных фторидах щелочных металлов, например, потенциал и ток коррозии и т.д. Наиболее распространенные и современные приборы для измерения различных вольтамперных характеристик, в основном, изучают процессы взаимодействия металлического материала с коррозионноактивной средой в следующих режимах:

- анодная потенциодинамическая поляризация с линейной разверткой;
- гальванодинамическая линейная развертка;
- циклическая вольтамперометрия;
- импедансометрия.

Для изучения скорости и механизма коррозии сталей в ЖСР и других областях также широко применяют динамические электрохимические методы исследования: например, линейной и циклической вольтамперометрии, для которых могут применяться универсальные потенциостаты/гальваностаты различных производителей.

В ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина совместно с ООО «Эконикс-Эксперт» разработан и выпускается универсальный коррозиметр «Эксперт-004», который позволяет измерять скорость коррозии в режиме реального времени, обладает

высокой чувствительностью, на его основе разработано портативное оборудование для решения широкого круга научных и практических задач, в котором также могут быть реализованы другие электрохимические методы потенциометрии, амперометрии [92].

Также разработано программное обеспечение (ПО) IPC-CorrMeter, предназначенное для исследований коррозии металлов, сплавов, покрытий, оценки эффективности средств противокоррозионной защиты путем эмуляции работы прибора «Коррозиметр» на потенциостатах серии IPC [93]. Это ПО для ОС Windows позволяет реализовать заложенные в прибор «Эконикс-Эксперт» алгоритмы оценки скорости коррозии по линейному поляризационному сопротивлению на базе существующего серийного оборудования – потенциостатов IPC. Преимуществами нового ПО являются возможности автоматической регистрации результатов в виде таблиц и графиков при исследовании коррозионных процессов. Получение результатов практически в режиме реального времени, высокая чувствительность и широкий регулируемый диапазон измерений скоростей общей и питтинговой коррозии (от 1 нм до десятков мм в год), отсутствие ограничений объема оперативной памяти прибора дают возможности проводить длительный мониторинг процесса (например, недели и месяцы).

Упомянутая серия универсальных потенциостатов IPC была разработана для проведения всех видов электрохимических исследований и отличаются различными возможностями по своим характеристикам (выходные токи и напряжение). Универсальная программа для управления работой потенциостата и обработки результатов опытов может дополняться специализированными программами для решения более узких задач. Среди них, в частности:

- по заказу НПП ЭКОНИКС разработана программа POLINA для потенциостата IPC, реализующая опцию инверсионного квадратноволнового полярографа. Прибор прошел процедуру Государственной Сертификации и зарегистрирован под маркой «Экотест-АВЛ».

- совместно с коллективом ФГУПТ НИКИЭТ им. Доллежала разработан мобильный вариант потенциостата с аккумуляторным питанием и специальным электрохимическим датчиком для контроля склонности к межкристаллитной коррозии трубопроводов АЭС [94].

- специальная программа ELFAN позволяет выполнять кулонометрический анализ концентрации продуктов коррозии в коррозионной среде по оригинальному методу, обеспечивающему быстрое по получению результата [95];

- при укомплектовании потенциостата IPC дополнительным блоком FRA (Frequency Response Analyzer) можно реализовать методики спектроскопии электрохимического импеданса [96, 97].

Среди различных методов мониторинга коррозии электрохимические методы особенно применимы, поскольку сам механизм коррозии металлов в контакте с

электролитами подчиняется законам электрохимической кинетики. При использовании этих методов измеряют электрические параметры (потенциал, ток, сопротивление, импеданс), которые регистрируются современной микропроцессорной техникой. Таким образом, открывается возможность создавать программно-аппаратные комплексы для исследования и контроля коррозионного состояния металлов. Среди множества методов и принципов интерпретации результатов электрохимических измерений для оценки коррозионного состояния металлов, известных на сегодняшний день, не всегда легко выбрать оптимальный метод для решения конкретной задачи. Особенно это относится к специалистам, связанным с контролем коррозионного состояния объектов, но не имеющих фундаментальной электрохимической подготовки. Надеемся, данная публикация прояснит некоторые вопросы для этой категории читателей.

Выводы

1. Коррозия конструкционных металлических материалов в жидких высокотемпературных солевых расплавах являются ключевой проблемой для многих современных и перспективных технологий, прежде всего, атомной энергетики, при получении методами электролиза практически всех металлов и их сплавов, находящих применение, в том числе, редкоземельных, полупроводников, наноструктурированных материалов и углеродных нанотрубок.
2. Расплавы галогенидных солей обладают высокой коррозионной агрессивностью к конструкционным материалам ЖСР. Коррозия в расплавленных солевых средах носит преимущественно окислительно-восстановительный характер, поэтому электрохимические методы широко применяются для изучения процессов и контроля технологических процессов в солевых расплавах.
3. Окислительно-восстановительный потенциал солевых расплавов является основным методом текущего контроля ЖСР, коррозии конструкционных материалов, примесей и продуктов деления. Широко применяются динамические электрохимические методы исследований и контроля коррозии такие, как вольтамперометрия, импедансная спектроскопия и другие.
4. Электрохимические приборы и программное обеспечение, разработанные ИФХЭ РАН, могут применяться для научных исследований и контроля множества технологических процессов, в том числе для мониторинга коррозионного состояния конструкционных материалов в солевых расплавах.

Список литературы

1. L.G. Alexander, Molten-salt fast reactors, Oak Ridge National Laboratory, Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending May 31, 1963, ORNL-3452.

2. H. Sun, X. Ding, H. Ai, G. Lei, X. Yang and J.-Q. Wang, Interaction mechanisms of a Hastelloy N-316L stainless steel couple in molten LiF-NaF-KF salt, *Corros. Sci.*, 2020, **164**, 108317. doi: [10.1016/j.corsci.2019.108317](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108317)
3. А.А. Тузов, А.Л. Ижутов, А.П. Малков, А.Л. Петелин и С.А. Сазонтов, Реализация проекта по модернизации активной зоны реактора СМ-3, *Известия вузов. Ядерная энергетика*, 2024, № 2, 30–40. doi: [10.26583/npe.2024.2.03](https://doi.org/10.26583/npe.2024.2.03)
4. Y. Yan and D. Fray, Molten Salts Electrolysis for Sustainable Metals Extraction and Materials Processing, In book: *Electrolysis: Theory, Types and Applications*, Nova Science Publishers, 2010, pp. 255–302.
5. *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*, US DOE Nuclear Research Advisory Committee and Generation IV International Forum, 2002, 91 p.
6. Я.А. Котов, В.А. Невиница, О.С. Фейнберг и С.В. Игнатъев, Исследование возможности утилизации минорных актинидов в жидкосолевом реакторе с урановой и плутониевой загрузкой, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов*, 2022, № 2, 30–37.
7. J. Zhang, C.W. Forsberg, M.F. Simpson et al., Redox potential control in molten salt systems for corrosion mitigation, *Corros. Sci.*, 2018, **144**, 44–53. doi: [10.1016/j.corsci.2018.08.035](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.035)
8. В.В. Игнатъев, *Создание экспериментальных установок и базы данных для выбора и усовершенствования жидкосолевых топливных композиций и теплоносителей в ядерных реакторах*, Автореф. дисс. ... докт. техн. наук: специальность 05.14.03, Рос. науч. центр "Курчатов. ин-т", Москва, 2007, 45 с.
9. R.C. Briant and A.M. Weinberg, Molten Fluorides as Power Reactor Fuels, *Nucl. Sci. Eng.*, 1957, 2, no. 6, 797–803. doi: [10.13182/NSE57-A35494](https://doi.org/10.13182/NSE57-A35494)
10. Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов и Ю.П. Зайков, Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосолевых реакторов, *Расплавы*, 2021, № 1, 21–45. doi: [10.31857/S0235010621010072](https://doi.org/10.31857/S0235010621010072)
11. М.Н. Белоногов, Д.Г. Модестов, В.А. Симоненко и Д.В. Хмельницкий, Оценки эффективности трансмутации в жидкосолевом реакторе-сжигателе, *Атомная энергия*, 2022, **132**, № 1, 19–22.
12. W.D. Manly, G.M. Adamson, J.H. Coobs, J.H. DeVan, D.A. Douglas, E.E. Hoffman and P. Patriarca, *Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects*, ORNL-2349, 1957.
13. *Россия делает очередные шаги по переходу на замкнутый ядерный топливный цикл*, новости rosatominternational.com от 29 ноября 2016 года. <https://www.rosatominternational.com/news/2016/11/29-11-1>
14. *Росэнергоатом продлит срок эксплуатации реактора БН-600 Белоярской АЭС*, новости neftegaz.ru от 6 марта 2024 года. <https://neftegaz.ru/news/nuclear/822211-rosenergoatom-prodlit-srok-ekspluatatsii-reaktora-bn-600-beloyarskoy-aes/>
15. А. Калетинкин, Новости атомной энергетики. <https://zen.yandex.ru/id/5ffb100597f80a7d5066acc9?lang=ru&clid=300>

-
16. А.С. Абалин, С.С. Абалин, П.Н. Ивлиев и др., Конструкционные материалы жидкосолевых ядерных реакторов: проблемы и исследования, *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов*, 2023, № 1, 89–99.
 17. А.А. Тузов, А.Л. Ижutow, А.П. Малков, А.Л. Петелин и С.А. Сазонтов, Реализация проекта по модернизации активной зоны реактора СМ-3, *Известия вузов. Ядерная энергетика*, 2024, № 2, 30–40. doi: [10.26583/npe.2024.2.03](https://doi.org/10.26583/npe.2024.2.03)
 18. Е.А. Власенко Создание на площадке ФГУП «ГХК» исследовательского жидкосолевого реактора для отработки технологии трансмутации минорных актинидов, *Новая технологическая платформа атомной энергетики. Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф.*, Томск, 2024, 12.
 19. Е.О. Адамов, Р.В. Арутюнян, Л. А. Большов и др., *Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами*, Москва, НИКИЭТ, 2020, 495 с.
 20. J.T. Venard, *Tensile and creep properties of INOR-8 for the molten-salt reactor experiment*, ORNL-TM- 017, 1965, 22 p.
 21. R.W. Swindeman, W. Ren, M. Katcher and D.E. Holcomb, Hastelloy® N for Molten Salt Reactors Used for Power Generation, *Proc. of the ASME Symp. on Elevated Temperature Application of Materials for Fossil, Nuclear, and Petrochemical Industries*, 2014, 288–295. doi: [10.1115/ETAM2014-1036](https://doi.org/10.1115/ETAM2014-1036)
 22. Л.Е. Ивановский, Ю.П. Зайков, В.П. Батухтин и др., *Способ получения щелочных и щелочно-земельных металлов и их сплавов*, Авт. свид. SU1840844A1, 20.08.2012.
 23. А.В. Проценко и Б.С. Медведев, Электроосаждение сплава натрия-кальций из расплава нитратов натрия и кальция, *Известия высш. уч. заведений. Сер. Химия и хим. технология*, 2006, **49**, № 9, 116–117.
 24. Ю.П. Кудрявский, А.В. Голев и О.А. Кутырева, *Комплекс технологического оборудования для электролитического производства магния и магнитотермического получения титановой губки*, Пат. на полезную модель RU73872U1, 10.06.2008.
 25. Н.М. Зуев, А.А. Щелконогов и Г.В. Мельникова, *Способ получения магния в поточной линии*, Пат. RU2095480C1, 11.10.1997.
 26. E.T. Armaghan, R. Madison and E. Gabriel, Magnesium production by molten salt electrolysis with liquid tin cathode and multiple effect distillation, *Front. Chem.*, 2023, **11**, 1192202. doi: [10.3389/fchem.2023.1192202](https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1192202)
 27. В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, С.А. Бибанаева и др., Синтез и свойства сплавов алюминия с переходными металлами V группы, *Расплавы*, 2022, № 1, 82–89. doi: [10.31857/S023501062201008X](https://doi.org/10.31857/S023501062201008X)
 28. Х.Б. Кушхов, Д.Л. Шогенова и Р.А. Шампарова, Электрохимический синтез интерметаллидов иттрия и алюминия, *Вестник Академии наук Чеченской Республики*, 2012, № 2, 60–64.

-
29. А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев и Ю.П. Зайков, Электровыделение алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов, *Бутлеровские сообщения*, 2018, **56**, № 10, 75–83.
30. А.В. Исаков, *Электролитическое получение кремния из галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов*, Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.03, Ин-т высокотемператур. электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, 2013. 23 с.
31. Т.А. Гевел, С.И. Жук, Ю.А. Устинова и др., Электровыделение кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$, *Расплавы*, 2021, № 2, 187–198. doi: [10.31857/S0235010621020031](https://doi.org/10.31857/S0235010621020031)
32. В.В. Малышев, Электрохимический синтез защитных покрытий тугоплавкими соединениями металлов IV-VIA групп периодической системы элементов из ионных расплавов, *Изв. высш. уч. зав. Цветная металлургия*, 2007, № 3, 20–28.
33. С.А. Кузнецов, Электролитические покрытия на основе гафния и их применение, *Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов. Материалы научн. конф.*, 2016, 111–113.
34. С.В. Кузнецова, *Электроосаждение гафния из хлоридно-фторидных расплавов*, Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, 05.16.03, Гос. техн. ун-т, Санкт-Петербург, 1991, 17 с.
35. О.А. Аржаткина и Н.Г. Серов, *Способ разделения тетрахлоридов циркония и гафния экстрактивной ректификацией*, Пат. РФ № 2538890, 06.09.2013.
36. О.С. Казакова, О.В. Макарова и С.А. Кузнецов, Электрорафинирование ванадия и синтез сплавов ванадий-титан в солевых расплавах, *Перспективные материалы*, 2013, № 10, 20–28.
37. О.Я. Обголец, В.П. Волынкин, Л.М. Фролова и В.Н. Ангилевко, *Устройство для получения порошка тантала*, Пат. RU2647966C2, 21.03.2018.
38. Е.А. Маренкова и С.А. Кузнецов, Электроосаждение покрытий ниобия и тантала импульсным электролизом в солевых расплавах, *Современные металлические материалы и технологии. Труды межд. научно-техн. конф.*, 2013, 95–100.
39. W. Ding, A. Bonk and T. Bauer, Corrosion behavior of metallic alloys in molten chloride salts for thermal energy storage in concentrated solar power plants: A review, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2018, **12**, 564–576. doi: [10.1007/s11705-018-1720-0](https://doi.org/10.1007/s11705-018-1720-0)
40. В.Ю. Селявский, А.С. Жидков, Д.А. Ушаков и др., *Способ переработки нитридного ОЯТ в солевых расплавах с удалением остаточного количества хлорирующего агента*, Пат. RU 2758450, G21C19/42, 22.09.2020.
41. О.В. Елькин и А.В. Ковалевский, Коррозия гадолиния и иттербия в расплаве $LiCl-KCl$, *Электрохимия*, 2011, **47**, № 7, 923–926.
42. Х. Накамура, К. Хирота, М. Симао и Т. Минова, *Редкоземельный постоянный магнит*, Пат. RU 2377681 C2, 27.12.2009.

-
43. Д.В. Королев, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев и др., Инженерия редкоземельных микромагнитов RE-TM-B (обзор), *Авиационные материалы и технологии*, 2021, № 1, 44–60. doi: [10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60](https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60)
44. А.В. Руднев, *Электрохимическое формирование сплавов на основе лантаноидов в ионных жидкостях: механизм индуцированного соосаждения*, НИР: грант № 22-23-00819, Российский научный фонд, 2022.
45. Г.А. Букатова, С.А. Кузнецов и М. Гон-Эскар, Электрохимический синтез боридов редкоземельных металлов (Eu, Nd) в расплавах солей, *Электрохимия*, 2007, **43**, № 8, 978–984.
46. Х.Б. Кушхов и М.Р. Тленкопачев, Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижения и перспективы, *Журнал общей химии*, 2021, **91**, № 2, 301–325.
47. А.В. Щетинский, *Электрохимическое поведение редкоземельных металлов в хлоридных расплавах*, Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.02, Екатеринбург, 2003, 105 с.
48. Е.В. Никитина, А.В. Кузнецова и К.Е. Селиверстов, Защитные металлические покрытия из молибдена на стали 12X18H10T для фторидных расплавов. Получение, аттестация, эффективность, *Расплавы*, 2023, № 6, 602–613. doi: [10.31857/S0235010623050080](https://doi.org/10.31857/S0235010623050080)
49. Ю.М. Королев и А.Н. Тимофеев, Короткий фторидный цикл в технологии вольфрама, *Известия вузов. Цветная металлургия*, 2020, № 5, 33–42.
50. О.Н. Виноградов-Жабров, А.Н. Барабошкин, В.А. Голубев и др., *Способ получения хромовых покрытий*, Авт. свид. SU 1376616 A1, 10.07.1999.
51. V.V. Kuznetsov, M.A. Volkov, K.E. German, E.A. Filatova, O.A. Belyakova and A.L. Trigub, Electroreduction of pertechnetate ions in concentrated acetate solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, **869**, 114090. doi: [10.1016/j.jelechem.2020.114090](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114090)
52. V.V. Lebedev, D.I. Yarykin, I.V. Chaplygin, O.P. Gorelkov, R.Kh. Zalavutdinov and A.K. Buryak, Natural rhenium sulfide clusters formed under conditions of laser desorption-ionization, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2024, **38**, no. 23, e9919. doi: [10.1002/rcm.9919](https://doi.org/10.1002/rcm.9919)
53. А.А. Чернышев, Ю.П. Зайков, А.П. Аписаров и А.В. Исаков, *Способ электрохимического получения компактных слоев металлического рения*, Пат. РФ № 2 677 452 С1, 16.01.2019.
54. Х.Б. Кушхов, М.Н. Адамокова и М.Х. Маржохова, Исследование электровосстановления ионов платины и золота в хлоридных расплавах, *Фундаментальные исследования*, 2013, № 6-5, 1131–1136.
55. Н.А. Салтыкова, О.В. Портнягин, Н.О. Есина, А.Н. Барабошкин и др., *Способ получения сплавов иридий-платина*, Авт. свид. SU 1840840 A1, 20.08.2012.

-
56. В.С. Чекушин, М.В. Чекушин, Н.В. Олейникова и Н.В. Марченко, *Способ извлечения золота из золоторудных концентратов*, Пат. РФ № 2 742 554(13) С1. (51) МПК С22В 11/02, С25С 1/20 (2006.01).
57. Я.И. Сычев, *Электрохимический синтез углеродных нанотрубок в ионных расплавах*, Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.05, Кубан. гос. ун-т, Краснодар, 2006, 22 с.
58. N. Karousis, N. Tagmatarchis and D. Tasis, Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, no. 9, 5366–5397. doi: [10.1021/cr100018g](https://doi.org/10.1021/cr100018g)
59. А.С. Бакай, А.В. Чечкин и В.В. Жук, *Механические, физические, коррозионные и радиационные свойства сплавов типа Хастеллой Н в расплавах фторидных солей: Обзор*, Харьков, ННЦ ХФТИ, 2005, 48 с.
60. E.S. Bettis, W.B. Cottrell, E.R. Mann, J.L. Meem and G.D. Whitman, The Aircraft Reactor Experiment-Operation, *Nucl. Sci. Eng.*, 1957, **2**, 841–853. doi: [10.13182/nse57-a3549761](https://doi.org/10.13182/nse57-a3549761)
61. В.В. Игнатъев, А.И. Суренков, И.П. Гнидой и др., Исследование коррозионной стойкости сплавов на основе никеля во фторидных расплавах, *Атомная энергия*, **101**, № 4, 2006, 278–286.
62. А.И. Суренков, В.В. Игнатъев, С.С. Абалин и др., Коррозионная и механическая стойкость никелевых сплавов в жидкосолевых ядерных реакторах, *Атомная энергия*, **124**, № 1, 2018, 34–39.
63. J.H. De Van, *Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel-molybdenum alloys in fused fluoride mixtures*, ORNL TM-2021, 1969.
64. В.П. Красин, Е.В. Крылова и А.Ю. Музыка, Жидкометаллические теплоносители с точки зрения их совместимости с конструкционными материалами, *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*, 2016, № 3, 77–82.
65. Д.С. Попкова, *Особенности выделения интерметаллидных фаз в сплавах аустенитного класса, стойких в расплавах солей*, Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 2.6.1 Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 2024, 24 с.
66. H. Yin, J. Qiu, H. Liu et al., Effect of CrF_3 on the corrosion behaviour of Hastelloy-N and 316L stainless steel alloys in FLiNaK molten salt, *Corros. Sci.*, 2018, **131**, 355–364. doi: [10.1016/j.corsci.2017.12.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.008)
67. J. Zhang, C.W. Forsberg, M.F. Simpson et al., Redox potential control in molten salt systems for corrosion mitigation, *Corros. Sci.*, 2018, **144**, 44–53. doi: [10.1016/j.corsci.2018.08.035](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.035)
68. Н.С. Пителин, М.С. Шевердяев и Д.А. Коробейников, Получение композиций LiF-BeF_2 для исследовательского жидкосолевого реактора из различных исходных материалов, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2023, № 2, 18–28.

-
69. R.C. Briant and A.M. Weinberg, Molten Fluorides as Power Reactor Fuels, *Nucl. Sci. Eng.*, 1957, 2, no. 6, 797–803. doi: [10.13182/nse57-a35494](https://doi.org/10.13182/nse57-a35494)
70. L. Olson, K. Sridharan, M. Anderson and T. Allen, Nickel-plating for active metal dissolution resistance in molten fluoride salts, *J. Nucl. Mater.*, 2011, 411, nos. 1–3, 51–59. doi: [10.1016/j.jnucmat.2011.01.032](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.032)
71. J.R. Keiser, J.H. De Van and D.L. Manning, *The Corrosion Resistance of Type 316 Stainless Steel to Li₂BeF₄*, ORNL/TM-5782, Contract No. W-7405-eng-26, Metals and ceramics division, 1977, 1–16.
72. L. Wang, B. Li, M. Shen et al., Corrosion resistance of steel materials in LiCl-KCl melts, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2012, 19, 930–933. doi: [10.1007/s12613-012-0649-4](https://doi.org/10.1007/s12613-012-0649-4)
73. В.В. Карпова, А.В. Абрамова, К.В. Дедова и др., Коррозия различных типов нержавеющей сталей в хлоралюминатных расплавах, *Расплавы*, 2019, № 1, 81–88.
74. А.В. Абрамов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин и Д.Г. Лисиенко, Коррозия аустенитных сталей и их компонентов в ванадийсодержащих хлоридных расплавах, *Расплавы*, 2014, № 2, 44–55.
75. С.С. Хвостов, О.А. Голосов, Е.В. Никитина и др. Возможности нейтронно-активационного анализа для исследования коррозионного поведения металлических материалов в расплавах солей, *Расплавы*, 2023, № 6, 644–651. doi: [10.31857/S0235010623060038](https://doi.org/10.31857/S0235010623060038)
76. А.З. Багерман, Оценка уменьшения времени до разрушения жаропрочных сплавов при работе в условиях горячей солевой коррозии, *Тяжелое машиностроение*, 2010, № 7, 32–33.
77. С.В. Заварзин, М.С. Оглодков, Д.В. Чесноков и И.А. Козлов, Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор), *Труды ВИАМ*, 2022, № 3, 121–134. doi: [10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134)
78. R.N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969, 402 pp.
79. F.C. Anson, *Electroanalytical Chemistry*, ACS Audio Course, American Chemical Society, Washington D.C., 1976.
80. A.J. Bard, *Electroanalytical Chemistry*, 1–14, Marcel Dekker, New York. 95. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
81. P. Delahay and C.N. Reilley, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1954, 437 pp.
82. P.T. Kissinger and W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984, 751 pp.
83. D.T. Sawyer and J.L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, New York, 1974, 435 pp.

-
84. А.В. Питык и М.Н. Арнольдов, Окислительно-восстановительные процессы как основа потенциометрических методов контроля состояния теплоносителей ЯЭУ ВАНТ, *Серия: Ядерно-реакторные константы*, 2014, № 2, 5–17.
85. M. Gibilaro, L. Massot and P. Chamelot, Away to limit the corrosion in the Molten Salt Reactor concept: the salt redox potential control, *Electrochim. Acta*, 2015, **160**, 209–213. doi: [10.1016/j.electacta.2015.01.14287](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.14287)
86. А.Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский, Электроды сравнения для расплвленных солей, под общей ред. А.Ф. Алабышева, изд. Металлургия, 1965, Москва, 132 с.
88. Ю.В. Стулов, *Константы скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)Cr(II) и синтез карбидов хрома в галогенидных расплавах*, Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.05, Ин-т высокотемператур. электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, 2012, 129 с.
89. G. Durán-Klie, D. Rodrigues and S. Delpech. Dynamic Reference Electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature, *Electrochim. Acta*, 2016, **195**, 19–26. doi: [10.1016/j.electacta.2016.02.042](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.042)
90. Ю.П. Зайков, Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов и др., *Динамический электрод сравнения для измерения ОБП в расплаве соли LiF-NaF-KF*, Пат. на полезную модель: RU216389U, 01.02.2023.
91. V.K. Afonichkin, A.L. Bovet, V.V. Ignatiev, A.V. Panov, V.G. Subbotin, A.I. Surenkov, A.D. Toropov and A.L. Zhrebtssov, Dynamic reference electrode for investigation of fluoride melts containing beryllium difluoride, *J. Fluor. Chem.*, 2009, **130**, 83–88. doi: [10.1016/J.JFLUCHEM.2008.07.017](https://doi.org/10.1016/J.JFLUCHEM.2008.07.017)
92. Н.Г. Ануфриев, Новые возможности применения метода линейного поляризационного сопротивления в коррозионных исследованиях и на практике, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, № 1, 36–43.
93. Н.Г. Ануфриев и В.Э. Касаткин, Новое программное обеспечение для коррозионных исследований на базе потенциостатов серии ИРС, *Практика противокоррозионной защиты*, 2020, **25**, № 3, 52–60. doi: [10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6)
94. К.И. Шутько, А.В. Алёшин, П.И. Факеев и А.Д. Иванов, Разработка портативного измерительного комплекса для проведения экспрессной оценки склонности к МКК в производственных условиях, *сб. докл. IV Межд. научно-техн. конф. «НИКИЭТ»*, 2016, **1**, 431–439.
95. А.Е. Кузмак, Кулонометрическая регистрация продуктов коррозии на стеклоуглеродном электроде, *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, № 8, 305–311.

-
96. В.Э. Касаткин, Электрохимические методы и компьютерные программы для оценки коррозионного состояния металла, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, 2, № 4, 118–140. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-118-14](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-118-14)
97. V.E. Kasatkin, I.V. Kasatkina, L.P. Kornienko, I.G. Korosteleva, V.N. Dorofeeva and N.N. Andreev, Application of the EIS method to study the mechanism of the inhibitory effect of catechol on steel corrosion in an alkaline medium containing chlorides, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 1, 526–541. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-1-26](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-1-26)

Prospects for the application of electrochemical methods for corrosion monitoring of structural materials in molten salts. Review

N.G. Anufriev,^{1,*} V.E. Kasatkin¹ and S.V. Palatova²

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

²«NIKIET», Krasnoselsky Municipal District, Academic Dollezhal square, 1/3, 107140 Moscow, Russia

*E-mail: anufrievng@mail.ru

Abstract

Corrosion of structural metal materials in liquid high-temperature salt melts is a key problem for many modern and promising technologies: nuclear energy, production by electrolysis of almost all metals and their alloys, including rare earths, semiconductors, nanostructured materials and carbon nanotubes. The melts of halide salts have high corrosion aggressiveness to the structural material. Corrosion process in molten salt media is predominantly redox in nature, therefore electrochemical methods are widely used to study processes and control technological processes in salt melts. The redox potential is the main method of current control of high-temperature salt melts, corrosion of structural materials, impurities and fission products. Dynamic electrochemical methods of corrosion research and control are widely used, such as voltammetry, impedance spectroscopy, and others. Electrochemical devices and software developed by Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences are useful for scientific research and control of a variety of technological processes, including for monitoring the corrosion state of structural materials in salt melts.

Keywords: high temperature salt melts, nuclear power engineering, electrolysis, corrosion monitoring, electrochemical methods, corrosion.

УДК 620.197.3

Защита металлов тонкими гидрофобными покрытиями

А.М. Семилетов и Ю.И. Кузнецов*

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

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

Аннотация

В статье рассматривается возможность гидрофобизации поверхности металлов и сплавов, как способ замедления их коррозии в агрессивной среде. Эффективность гидрофобной обработки во многом зависит от природы металла, гидрофобного реагента и растворителя. В некоторых случаях возможна пассивация металлов. Формирование тонкого гидрофобного защитного покрытия на металлах осуществляется не только из органических, но и водных растворов, в которых важную роль играет хемосорбция гидрофобного агента. Показана возможность повышения устойчивости гидрофобной поверхности алюминиевого сплава АМг6 и его пассивного состояния при обработке водным раствором олеилсаркозината натрия с добавлением в него аминоэтиламинопропилтриметоксисилана. Рассмотрены способы гидрофобизации меди и ее защита триазолами, тиазолами и смесевыми ингибиторами коррозии на их основе, а также алкантиолами.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы коррозии, адсорбция, пассивация, гидрофобизация.

Поступила в редакцию 30.06.2025 г. После доработки 30.06.2025 г.; Принята к публикации 30.06.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-148-168](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-148-168)

Понятие гидрофобности широко обсуждается в разных областях науки, например, в химии используют для оценки органических молекул или ионов. Гидрофобность химического соединения часто характеризуют логарифмом коэффициента его распределения ($\lg P$) между двумя несмешивающимися между собой жидкими фазами: водой и октанолом. В случае заряженных частиц, например, анионов органических кислот, следует учитывать диссоциацию их молекул. Поправки на нее

рассчитываются с учетом pH раствора и pK_a кислот по уравнению: $\lg D = \lg P - \lg[1 + 10(pH - pK_a)]$, где $\lg D$ является характеристикой гидрофобности анионов [1].

Дж. Брегман, анализируя в своей монографии [2] возможности замедления коррозии сталей в процессе первичной добычи нефти, выделил группу ингибиторов коррозии (ИК), являющихся гидрофобизирующими агентами (ГФА). Ими служили смеси ди- или полигидрированных сложных эфиров с солями триэтаноламина или органических кислот, а также полиэтиленгликоли с молекулярной массой от 300 до 1500.

Позднее, начиная с 1970-х годов, большое распространение среди средств временной защиты металлических изделий получили пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНС). Они создавались на основе высокомолекулярных пленкообразующих нефтепродуктов с добавками ИК и растворителей. ПИНС отличаются от защитных лакокрасочных покрытий (ЛКП), битумных мастик и восковых составов тем, что их можно наносить на сложные металлические изделия с узлами трения, скрытыми внутренними профилями, недоступных для ЛКП. Кроме того, они применимы для нанесения на влажные и мокрые металлические поверхности. Лучшие ПИНС при толщине пленки 20–50 мкм часто превосходят ингибированные масла в эффективности защиты металлов от коррозии. Несмотря на это ПИНС, как правило, не придают гидрофобные свойства поверхности металла. С большей вероятностью гидрофобизация достигается защитными водовытесняющими составами (ЗВВС), которые содержат до 20–60 масс. % растворителей (нефтяных продуктов, а также Cl- и F-органических соединений), 10–50% минеральных, синтетических или полусинтетических масел и 30% различных присадок.

Настоящая статья ограничена рассмотрением защитного действия более тонких покрытий, чем ПИНС, ЛКП или конверсионные покрытия (КП). Они, как уже обсуждалось ранее в [3], могут формироваться ИК из водных, органических или водно-органических растворов, а также газопаровой фазы. Важную роль в этом играет адсорбция ИК, которая может иметь хемосорбционную природу, что часто зависит не только от самого ИК, но и защищаемого металла или сплава. Однако состав покрытия далеко не всегда ограничен монослоем хемосорбированного ИК. Последующие его слои, которые физически адсорбируются на нем, служат дополнительным барьером для агрессивных компонентов раствора, стабилизируя этим пассивацию металла. Следует отметить и возможность формирования на защищаемой поверхности покрытия, состоящего из комплексных соединений катионов металла с анионами ИК. Различные азолы и фосфонаты являются хорошим примером таких пассиваторов, часто образующих сложные по составу полимерные пленки их комплексов с катионами металла.

Роль гидрофобности органических ИК, характеризуемой величинами ($\lg P$ и $\lg D$) рассмотрена в монографии [4] и обзорах [5, 6]. ИК с высокой гидрофобностью,

например, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, ПК ($\lg P = 7.15$; $\lg D = 4.56$) и стеариновая $C_{17}H_{33}COOH$, СК ($\lg P = 8.22$; $\lg D = 5.62$), а также октадецилфосфоновая $C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$, ОДФК ($\lg P = 7.01$; $\lg D = 3.41$) кислоты при обычных температурах практически нерастворимы в воде. В связи с этим для пассивации ими поверхности металлов, эти соединения используются в органических растворителях. По растворимости ИК часто делят на водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые.

Следует отметить еще одно важное применение гидрофобизации при защите металлов от коррозии. Недавно авторы [7] заметили, что КП на основе фитиновой кислоты (ФК) хорошо зарекомендовали себя для защиты разных металлов и сплавов от коррозии, но плохо сочетаются с органическими ЛКП и не усиливают их защитное действие. Предполагается, что это происходит из-за гидрофильности КП, сформированного в растворе, на что указывает низкое значение краевого угла Θ_c [8]. В связи с этим было предложено модифицировать КП, придавая ему гидрофобные свойства. Этот новый тип КП, действительно улучшил защитные свойства, что было доказано методом измерения спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и коррозионными испытаниями в жестких условиях камеры солевого тумана (КСТ).

Водорастворимые ИК имеют преимущества для экологии и пожаробезопасности, но для гидрофобизации ими поверхности металлов есть и свои трудности. Однако возможно получить ГФ поверхность металла (сплава) даже из водных растворов с помощью солей, например, моноалкилкарбоновых кислот, из водных растворов даже при не очень длинном алкиле. Так, исследователи [9] нашли, что 1 мин выдержка образца алюминиевого сплава 2024 в водном растворе с pH 6.0, содержащем 0.1 M $Na_2SO_4 + 0.05$ M $NaCl + 0.05$ M деканоата натрия достаточно, чтобы на его поверхности сформировать гидрофобный слой с контактным углом смачивания $\Theta_c = 115^\circ$. Между тем, декановая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ характеризуется $\lg P = 3.97$, а ее анион – $\lg D = 1.38$, величины которых, существенно ниже, чем для упомянутого выше гидрофобизатора стеариновой кислоты, соответственно в ≈ 2.07 и 4.07 раза.

Одним из эффективных и применимых для разных металлов водорастворимых ИК пассивирующего типа является олеилсаркозинат натрия $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CON(CH_3)CH_2COONa$ (ОсН) [10]. Сам олеилсаркозин (Ос) является весьма гидрофобной кислотой $\lg P = 7.00$, а его анион характеризуется при pH 7.4 величиной $\lg D = 3.61$, что, хотя и ниже, чем аналогичные величины ПК или СК, но выше, чем для аниона ОДФК.

Так, при пассивации сплава АМгб ультратонкими покрытиями ИК важную роль может играть гидрофобизация ими защищаемой поверхности. Исходная поверхность самого сплава гидрофильна и характеризуется низким углом смачивания $\Theta_c \leq 24^\circ$. После обработки поверхности сплава водным раствором ОсН с $C_{ин} = 16$ ммоль/л, судя по величинам $\Theta_c = 40^\circ$, она остается гидрофильной, несмотря на ГФ свойства не только

молекулы, но и аниона OсН . Однако если образцы со сформированной гидрофильной пленкой промыть в дистиллированной воде, значение Θ_c возрастает до 116° .

Возможно, это объясняется тем, что после отмывки происходит частичное удаление физически адсорбированных молекул OсН с поверхности, а оставшиеся хемосорбированные анионы образуют равномерно упорядоченный слой. Аналогично и обработка образцов раствором смеси OсН с аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом (АЭАПТС) (соотношение 3:1) с последующей промывкой водой демонстрирует повышение гидрофобности поверхности, т.е. Θ_c возрастает с 8° (без промывки) до 105° .

Согласно результатам коррозионных испытаний гидрофильная обработка в водном растворе смеси OсН и АЭАПТС с $C_{\text{ин}} = 16$ ммоль/л, обеспечивает при испытаниях в КСТ $\tau_{\text{кор}}$ почти в 2 раза выше, чем ГФ обработка этанольным раствором СК, которая сама гидрофобней, чем OсН [11]. Существенным преимуществом OсН является то, что его растворителем является дистиллированная вода, а не пожароопасный этанол.

Однако, если после пассивации в водном растворе указанной смесью $C_{\text{ин}} = 16$ ммоль/л образец сплава АМгб промыть в воде, то поверхность приобретает гидрофобные свойства, тем не менее, $\tau_{\text{кор}}$ при испытании в КСТ уменьшается до 52 ч.

Этанольные растворы 20 ммоль/л смеси винилтриметоксисилана $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ (ВТМС, $\lg P = 3.12$) с СК (1:1) наносили на образцы сплава АМгб после их предварительного кратковременного травления (20 с в 10%-ном водном растворе NaOH при $t = 65^\circ\text{C}$), затем их сушили 30 мин при $t = 75^\circ\text{C}$. Последующая выдержка образцов 60 мин в пассивирующем этанольном растворе позволила получить $\Theta_c = 148^\circ$, а величина $\tau_{\text{кор}} = 120$ ч.

Послойная пассивация образцов сплава АМгб (сначала 10 мин в этаноле с 10 ммоль/л ВТМС, а потом 1 ч в аналогичном растворе СК) оказалась более эффективна. В этом случае достигается, хотя и ненадолго (≈ 3 ч) супергидрофобность поверхности $\Theta_c = 152^\circ$ и $\tau_{\text{кор}} = 140$ ч. Если же образец промывать во время испытаний каждые 7 ч водой, то $\tau_{\text{кор}}$ уменьшается до 105 ч. Однако, хотя уже через 49 ч испытаний $\Theta_c = 73^\circ$, пассивность сохраняется еще 56 ч.

При рассмотрении возможности гидрофобизации поверхности алюминиевых сплавов высшими карбоновыми кислотами следует выделить использование их расплавов для наполнения покрытий, полученных анодированием, например, сплава АА2024 Т3 в винно-сернокислотном электролите [12]. В этой работе изучали карбоновые кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ с $n = 4, 8, 12$ и 16, и показано, что наиболее эффективную защиту обеспечивала обработка поверхности анодированного сплава расплавом СК ($n = 16$). Гидрофобный характер гексановой кислоты ($n = 4$) очень мал $\Theta_c \approx 50^\circ$, но для трех других образцов, подвергнутых обработке, $\Theta_c = 110 \div 120^\circ$.

Для формирования органической пленки требуется 5 мин, чтобы усилить противокоррозионную стойкость анодных слоев. На примере декановой кислоты

($n = 8$) показано, что обработка анодированного сплава даже концентрированным раствором в этаноле (0.29 М) не позволяет достигнуть $\Theta_c > 83^\circ$, погружение же образца на 30 мин в расплав этой кислоты ($t = 75^\circ\text{C}$) приводит к гидрофобизации поверхности: $\Theta_c = 110^\circ$.

Электрохимическими испытаниями СЭИ показано, что уже через 5 мин после обработки замечено повышение коррозионной стойкости, которое усиливается при возрастании длительности обработки. Это обусловлено гидрофобностью пленки, защищающей пористый слой от хлоридов, что ограничивает разрушение барьерного слоя и увеличивает его долговечность.

Результаты испытаний в камере солевого тумана (КСТ) показали увеличение стойкости в агрессивной атмосфере образцов с органическими покрытиями по сравнению с образцами без последующей обработки. В этих опытах, как и при измерениях СЭИ, лучший результат показан на примере СК. Так, за 336 ч экспозиции в КСТ на поверхности необработанного образца появляется множество локальных очагов коррозии, а на обработанном СК образце они практически отсутствуют. Лишь после 672 ч появляется коррозия, но поражений оказывается значительно меньше, чем на необработанном образце.

К сожалению, хотя обработка анодированного сплава расплавом СК заслуживает внимания, но, как считают сами авторы, неприемлемо из-за загрязнения ванны, что ограничивает ее долгосрочное использование. Кроме того, следует оптимизировать удаление избытка СК с поверхности после погружения ванны, поскольку использование для этого этанола в промышленном масштабе неприемлемо.

Заслуживает внимание прочность связи высших алкилкарбоксилатов с поверхностью алюминиевых сплавов, которая всегда покрыта оксидно-гидроксидными слоями после анодирования. Ландри с соавт. [13] рассматривали взаимодействие монокарбоновых кислот с гидроксиоксидами. Так, изучая реакцию псевдобемита $[\text{Al}(\text{O})(\text{OH})]_n$ с карбоновыми кислотами (RCOOH) они нашли, что в ней имеет место образование карбоксилатоалюмоксанов $[\text{Al}(\text{O})_x(\text{OH})_y(\text{OOCR})_z]$, где $2x + y + z = 3$ и $\text{R} = \text{C}_1 \div \text{C}_{13}$. Физические свойства алюмоксанов сильно зависят от величины алкилов R и варьируются от нерастворимых кристаллических порошков до порошков, которые легко образуют растворы или гели в углеводородах.

Для наполнения оксидно-гидроксидных слоев на алюминиевых сплавах, тем самым повышая коррозионную стойкость, их выдерживают в кипящей воде (или горячих разбавленных растворах некоторых солей: Ni, Co или Mg) [14, 15]. При этом происходит превращение оксигидроксида в тригидроксид алюминия, который имеет больший объем, закрывающий поры. Ранее часто использовали в качестве такого герметика растворы хроматов, который, образуя дополнительный гидрофобный барьерный слой оксигидроксида Cr(III), был довольно эффективен по защитным свойствам. Однако, изучая рентгеноспектральным анализом состав хроматного конверсионного слоя авторы [15] пришли к выводу, что в нем имеется и

нежелательный с точки зрения экологической безопасности Cr(VI). В связи с этим становится понятным предпочтение применения органических ИК.

В работе [16] использовали в качестве ИК высшие карбоновые кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ для защиты от атмосферной коррозии меди, цинка и их сплавов Cu10Zn и Cu40Zn. Они, моделируя дождь в городских условиях, проводили электрохимические измерения, предварительно обработав поверхности металлов в растворах этих карбоксилатов, создавая на поверхности сверхтонкие пленки, обладающие гидрофобными свойствами. Для этого образцы металлов и сплавов погружали в растворы ИК разной концентрации $C_{\text{ин}} = 10; 50$ и 100 ммоль/л и выдерживали их там от 1 мин до 6 суток, изучая при этом возможность травления поверхности. Хотя все исследованные кислоты ($n = 4; 8; 12; 16$) обеспечивали формирование гидрофобного слоя с $\Theta_c > 90^\circ$, лучшие защитные свойства продемонстрировали миристиновая кислота и СК, соответственно $n = 12$ и 16 . Характерно, что они уже за 1 мин погружения формировали защитный слой на меди и ее сплавах, обеспечивая высокий ингибирующий эффект $Z > 95\%$ даже при $C_{\text{ин}} = 50$ ммоль/л и выдержке в растворе в течение 20 мин. Однако эти кислоты менее эффективны по отношению к цинку, в лучшем случае достигая $Z = 60\%$.

Интересно, что за такое время обработки раствором СК, величина краевого угла на цинке $\Theta_c = 122^\circ$ оказывается выше, чем на меди – 114° . Однако при большей продолжительности обработки (до суток) поверхность меди достигает указанной величины Θ_c , а на цинке снижается до 106° . Можно предположить, что это связано не только с природой этих металлов, но и различием в травлении их поверхностей.

Весьма интересным, в качестве ИК, представляется использование эфиров фосфорной кислоты (алкилфосфатов), которые еще с конца 1950-х годов, нашли широкое применение как антистатик, эмульгаторы, смачиватели и гидротропы.

Адсорбционной активностью на алюминии и его оксиде обладает додецилфосфат натрия (ДДФ, лаурилфосфат) [17, 18]. Эти исследования были проведены в связи с необходимостью предотвратить коррозию микрочастиц алюминия, которые используются в качестве пигментов в защитных грунтовках. Авторы заключили, что эффективное ингибирование коррозии, вызываемое анионами алкилфосфата, может быть обусловлено их хемосорбцией, включающей образование мостиковых бидентатных комплексов, а также способностью образовывать устойчивые комплексы с алюминием.

Заслуживают внимания исследования возможности получения слоев ДДФ на поверхности алюминиевого сплава LY12 (сплав Al–Cu–Mg) [19, 20]. В [19] показано, что обработка поверхности сплава в растворе, содержащем 2 мМ ДДФ, приводит к гидрофобизации поверхности (значение краевого угла смачивания, $\Theta_c = 105^\circ$). Ускоренные коррозионные испытания в водном растворе, содержащем 0.01 М NaCl и 0.01 М Na_2SO_4 , показали, что поверхность сплава LY12, модифицированная ДДФ, в течение 96 ч выдержки в агрессивном растворе остается без видимых очагов

коррозии. Результаты анализа СЭИ указывают, что величина сопротивления переносу заряда для модифицированной поверхности сплава LY12 оказалась в 100 раз выше, чем для электрода без покрытия ДДФ.

Позднее, те же авторы [20] изучили влияние pH растворов ДДФ, использующихся при модификации поверхности сплава LY12. Показано, что получаемые самоорганизующиеся слои ДДФ из нейтрального раствора имеют более высокое значение $\Theta_c = 125^\circ$ и большую толщину, по сравнению с пленками ДДФ, полученными из кислых и щелочных растворов (величины $\Theta_c = 101^\circ$ и 114° , соответственно). Коррозионные испытания в морской атмосфере также показали преимущество пленок ДДФ, сформированных из нейтрального раствора. Авторы объясняют это тем, что величина pH растворов существенно влияет на гидролиз ДДФ, и на толщину оксидного слоя, поскольку наличие большего числа свободных ОН-групп на поверхности алюминия может влиять на процесс самосборки.

В работе [21] изучена возможность повышения защитной способности цериевого конверсионного покрытия на оцинкованной стали, путем обработки поверхности в растворе *n*-моно ДДФ. Показано, что после модификации поверхности происходит ее гидрофобизация, а величина Θ_c достигает 115° . ИК-Фурье и РФЭС исследования доказали формирование на поверхности самоорганизующегося слоя алкилфосфата, который эффективно препятствует коррозии стальных образцов. По механизму действия, слой ДДФ ведет себя как анодный ингибитор, и предложенная технология защиты рассматривается как альтернатива хроматным покрытиям.

Еще в 2003 году итальянские исследователи [22], изучив защитное действие тонких пленок, образованных на меди и бронзах 5-производными 1,2,3-бензотриазола (БТА, $\lg P = 1.34$) сравнили их эффективность при электрохимических измерениях в условиях кислотного, так и нейтрального дождя. Полученные ими результаты показали, что производные БТА с длинной алифатической цепью, т.е. более гидрофобные гомологи образуют на меди отличные защитные пленки. Наиболее эффективным ИК оказался 5-октил-1,2,3-бензотриазол ($\lg P = 4.61 \pm 0.59$, $\lg D = 4.4$). Несмотря на то, что легирующие элементы бронз (например, Sn, Zn, Pb) снижают эффективность защитных пленок, авторы считают, что гидрофобный органический 5-алкил-БТА будет достаточно эффективен и при консервации некоторых бронз.

Как показали позднее в другой своей статье авторы [23], продолжившие изучение защиты меди от коррозии при моделировании городского дождя, используя в качестве ИК растворенных в этаноле 0.05 М СК и известных своей эффективностью БТА (0.01 М) и 2-меркаптобензимидазол (2-МБИ, 0.01 М). В столь жестких условиях защитное действие самого БТА недостаточно, и они изучали смесевые ИК: 0.01 М БТА+0.05 М СК (БТА+СК) и 0.01 М 2-МБИ+0.05 М СК (2-МБИ+СК). Кроме того, использовались и двухстадийные обработки этанольными растворами: сначала погружением образцов на 1 ч в 0.01 М БТА, а затем на 20 мин в 0.05 М СК, аналогично погружение в раствор 2-МБИ, затем – СК. Кроме электрохимических измерений,

которые проводили в растворе, моделирующем городской дождь (0.2 г/л Na_2SO_4 , 0.2 г/л NaHCO_3 , 0.2 г/л NaNO_3 и деионизированная вода, pH 5), они изучали эффективность защиты от коррозии меди методом погружения образцов в этот раствор на 14 сут.

После выдержки меди в коррозивном растворе она покрывалась серым слоем продуктов коррозии. Поверхность, модифицированная СК имела лишь отдельные серые пятна, без образования такого слоя. В случае образца, модифицированного БТА, на его поверхности обнаружили черные питтинги, а 2-МБИ вызвал появление гомогенного серого слоя. При погружении модифицированных образцов БТА+СК в агрессивные растворы образовались желтые слои, а в случае 2-МБИ+СК – белые.

Поверхность меди не гидрофобна ($\Theta_c = 63^\circ$) и мало изменяется после испытания ($\Theta_c = 67^\circ$), ее модификация ИК вызывает гидрофобность (до погружения образца в коррозивный раствор). СК обеспечивает наибольшую величину $\Theta_c = 114^\circ$, который за время испытания снижается до $\Theta_c = 78^\circ$. Величины Θ_c на поверхности меди, модифицированной 2-МБИ, уменьшаются в таких условиях с 94 до 75° , а в случае БТА с 90 до 60° .

Еще меньше снижается угол Θ_c для слоев, сформированных смесями ИК или двухстадийно. По мнению авторов БТА может использоваться, как ИК лишь совместно со СК, причем, судя по результатам коррозионных испытаний, предпочтительна двухстадийная предварительная модификация БТА/СК. Однако лучший оказался смесевой ИК, т.е. 2-МБИ+СК, который не только сохранял гидрофобность ($\Theta_c = 92^\circ$), а по коррозионным данным обеспечивал защитный эффект $Z = 92\%$, но и по данным СЭИ, полученным после суточной выдержки электрода в растворе, демонстрировал $Z = 99.6\%$.

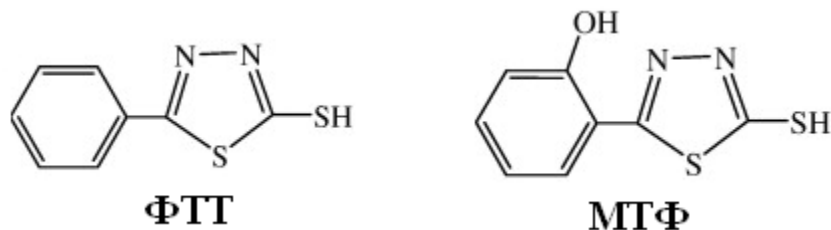
Антониевич с соавт. [24] также исследовали в качестве ИК меди 5-хлор-БТА, при моделировании среды кислого (с pH 2.42) городского дождя. На основании поляризационных кривых меди в таких растворах без и с 5-хлор-БТА, авторы пришли к выводу, что он действует как эффективный ИК смешанного типа. 5-хлор-БТА замедляет обе электродные реакции и степень защиты достигает $Z = 91.2\%$.

Ингибирующее действие 5-хлор-БТА объясняется образованием защитного слоя на поверхности меди, стабильность которого увеличивается с ростом $C_{\text{ин}}$, что подтверждается методами СЭМ и энергодисперсионного анализа.

Гидрофобизация поверхности меди согласно [25] может быть обусловлена формированием самоорганизованного монослоя (СОМ) 1-октадецил-1Н-1,2,4-триазола (ОДТ) благодаря способности его триазольной группы прочно взаимодействовать с медью, а также высокой гидрофобности молекулы, придаваемого длинным алкилом $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ($\lg P = 8.1$). Такая величина $\lg P$ (почти равная таковой для СК), конечно, не дает возможности растворять ОДТ в воде, в связи этим использовали метанол, в котором для формирования защитного гидрофобного покрытия оптимально 15 мМ ОДТА. После последовательной промывки медного

образца метанолом, водой и последующей сушки его поверхность характеризовалась $\Theta_c = 102^\circ$, а методами РФЭС и Фурье-спектроскопии была доказана хемосорбция ИК.

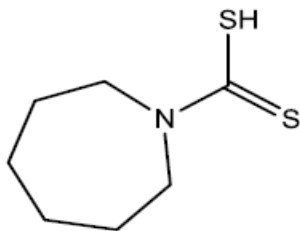
Позднее Тиан с соавт. [26] исследовали два новых эффективных ИК меди в растворе 3.5% NaCl: 5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-тиол (ФТТ, $\lg P = 2.07 \pm 0.65$) и 2-(5-меркапто-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-фенол (МТФ, $\lg P = 1.72 \pm 0.76$), состоящие из двух тиадиазольных структур, которые имеют ароматическое ядро фенила и тиадиазольное кольцо:



Эффективность ИК оценивалась поляризационными измерениями, которые при $C_{\text{ин}} = 100$ мг/л обеспечивали для ФТТ и МТФ степень защиты $Z = 97.5$ и 97.1% , что очень близко к результатам 20 суточных коррозионных испытаний по потере массы медных образцов (соответственно $Z = 98.2$ и 97.7%). Как показали поляризационные измерения, оба тиадиазола следует отнести к ИК смешанного типа, при этом замедление катодной реакции может быть определяющим.

Результаты исследований методом СЭИ позволили авторам сделать вывод, что высокая эффективность защиты меди обусловлена образованием этими ИК пленки медно-тиазольных комплексов, которая придавала поверхности гидрофобные свойства, а величины $\Theta_c = 110 \div 115^\circ$. Исследование адсорбционных слоев, образованных на меди ФТТ и МТФ с помощью СЭМ показало однородную морфологию поверхности. Результаты Рамановской спектроскопии и квантово-химических расчетов подтвердили вывод о способности молекул ИК подавлять коррозию меди за счет образования указанных комплексов.

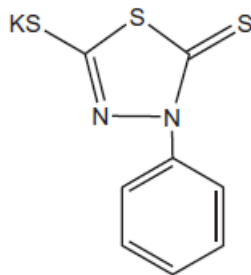
Известны и другие S-содержащие органические соединения, образующие комплексы с медью, которые гидрофобизируют поверхность этого металла. Так, авторы [27] исследовали в качестве ИК меди в водном растворе 0.3 г/л NaCl азепан-1-карбодитиоевую кислоту, $C_7H_{13}NS_2$ ($\lg P = 2.08$):



Они показали, что молекулы хемосорбируются на поверхности меди, образуя в агрессивном водном растворе уже при $C_{\text{ин}} = 20$ мг/л хелатный комплекс, который

придает ГФ свойства поверхности металла. Эффективность защитного монослоя, изучавшаяся поляризационными измерениями, методом СЭИ и коррозионными опытами (по потере массы образцов), по мнению авторов, доказывает возможность применения этого ИК в нейтральных средах.

Близким к рассмотренному выше ИК является 5-меркапто-3-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-тион калия (МФТТ, $\lg P = 1.72 \pm 0.76$, $\lg D = -0.12$), исследованный в [28]:



Это соединение образует на поверхности меди СОМ, который изучался методом ИК Фурье-спектроскопии и измерением контактного угла Θ_c , а влияние его на коррозию металла – электрохимическими методами. Формируемый адсорбцией МФТТ СОМ придает поверхности меди гидрофобные свойства с величиной $\Theta_c = 109 \pm 3^\circ$. Ингибирующие свойства МФТТ в 0.5 М растворе NaCl, согласно поляризационным кривым обусловлены замедлением катодной и анодной реакций, с более ярко выраженным подавлением анодного растворения меди.

Алкантиолы с длинной углеводородной цепью 1-додекантиол, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ (ДТ, $\lg P = 6.56 \pm 0.24$) и 1-октадекантиол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ (ОДТ, $\lg P = 9.75 \pm 0.24$) известны своей способностью формировать гидрофобные пленки на поверхностях металлов. Это обеспечивает эффективную защиту их от коррозии, в том числе меди [29–33]. Такие соединения самопроизвольно образуют пленку, прочно хемосорбируясь на металле. Образованные ими пленки способны покрыть объекты любой формы, а их толщинами можно управлять на наноуровне, подбирая соответствующий адсорбат.

Петрович с соавт. [29] изучали электрохимические свойства тонких органических покрытий, сформированных на меди ДТ и ОДТ, и их роль в защите от коррозии в натрий-ацетатном буфере с рН 6.41. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, измерения Θ_c , СЭИ и циклической вольтамперометрии установлена корреляция структуры покрытий с их барьерными свойствами при экспозиции в водном растворе. Результаты СЭИ показали, что покрытия ведут себя почти как идеальный диэлектрик с сопротивлением в несколько $\text{M}\Omega \text{ см}^2$ и емкостью покрытия, хорошо согласующейся с величиной, рассчитанной по теории диэлектриков. Эффективность защиты хемосорбированных алкантиоловых покрытий, определенная по электрохимическим измерениям превышала 99%.

Для оценки целостности монослоев алкантиолов, подвергнутых воздействию раствора ацетата натрия, изучали их смачивающие свойства капель воды измеряя Θ_c . Оказалось, что на поверхности меди (без обработки алкантиолами) $\Theta_c = 71 \pm 5^\circ$, но после модификации ее ДТ Θ_c возрастал до $125 \pm 3^\circ$, а – ОДТ до $136 \pm 4^\circ$. Величины Θ_c для модифицированной поверхности меди показывают высокую гидрофобность и плотноупакованную структуру монослоев, обеспечивая этим существенный барьер для проникновения коррозивных молекул и анионов к поверхности. Не вызывает сомнения и вывод, что алкантиол с более длинной цепью обеспечивает лучшую гидрофобность, что авторы связывают с более эффективной упаковкой ИК и большей толщиной покрытия.

Авторы нашли, что полученные результаты хорошо согласуются с более ранними работами, выполненными, например, К. Арамаки с соавт. [33], изучавших на поликристаллической меди СОМ алкантиолов $C_nH_{2n+1}SH$. В этой работе их монослои были охарактеризованы методами РФЭС и спектроскопией комбинационного рассеяния, а также измерениями Θ_c и СЭИ. Совокупностью этих методов установлено, что алкантиолы хемосорбируются на меди за счет образования прочных связей между атомами Cu и S (после разрыва связи SH) и формируют на поверхности плотноупакованные монослои, обладающие гидрофобными свойствами. Величины Θ_c , измеренные на меди, покрытой монослоями ДТ (122.9°), ОДТ (121.2°) или 11-меркапто-1-ундеканолом (42.7°) и без них (27.8°). Можно видеть, что в двух первых случаях алкантиолы гидрофобизируют медь, а 11-меркапто-1-ундеканол, вероятно, из-за наличия на конце алкила ОН-группы оставляет ее поверхность гидрофильной. Однако даже при длительной обработке меди в растворах лучших алкантиолов сформированные ими защитные монослои еще недостаточно эффективны при защите от коррозии в агрессивной морской воде, поэтому необходимо разработать новый метод создания прочных и гидрофобных слоев на медной поверхности.

Авторы, проводившие поляризационные измерения меди для оценки защитной способности алкантиолов в аэрированном растворе $0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, предложили следующим образом модифицировать монослой алкантиола, адсорбированный на ее поверхности. На медном электроде сначала хемосорбировали монослой 11-меркапто-1-ундеканолом, а затем его обрабатывали 30 мин в атмосфере сухого азота 1-гексадекановым раствором $5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ октилтрихлорсилана $C_8H_{17}SiCl_3$. Поверхность электрода промывали хлороформом для удаления избытка хлорсилана, а затем водой. Такая полистадийная обработка поверхности Cu образует поперечные связи между молекулами тиола с силоксановыми связями и гидрофобизирует ее ($\Theta_c = 90^\circ$).

В результате этого существенно усиливается ингибирование катодной реакции, поэтому авторы предположили, что подобные методы способны улучшить противокоррозионную защиту металлов. Действительно, как показано выше в настоящем обзоре, послойная обработка защищаемых металлов часто является одним

из наиболее эффективных методов усиления их коррозионной стойкости, включающее гидрофобизацию поверхности.

В [32] разработан простой метод получения тонкого защитного покрытия на поверхности меди. С этой целью медный стержень (99.999% Cu) помещался в тефлоновый держатель, перед опытами его поверхность зачищалась наждачными бумагами различной зернистости и тщательно промывалась этанолом и водой высокой чистоты. Электрод погружали на 2 ч при комнатной температуре в буферный раствор (рН 8), содержащий 0.5 мг/мл-1 дофамина, а затем в раствор 5 мМ ДТ на 1 ч. В результате на электроде формировалась гидрофобная пленка (на чистой меди $\Theta_c = 87.2^\circ$, после модификации поверхности $\Theta_c = 90.5^\circ$), и лишь после модификации раствором ДТ покрытие составом ДТ/дофамин/Cu достигает величины $\Theta_c = 110^\circ$, что обеспечивало в водном растворе 3% NaCl высокую степень защиты меди $Z = 95.3\%$.

Последовательная обработка меди для формирования на ее поверхности гидрофобных защитных пленок использовалась также в [34]. В этой работе использовали в качестве известного реагента (3-меркаптопропил)-триметоксисилан (МПТС) [35, 36] для формирования первого монослоя. Он соединяет в своем составе две активные функциональные группы и наносится на поверхность из его 1.0 мМ этанольного раствора. Как известно, SH-группа может прочно связываться через ковалентную связь с различными металлами, а метоксисилановая группа – образовывать гелеобразную сетку на их поверхности, подвергаясь гидролизу и конденсации, что препятствует десорбции этих соединений [37, 38]. После этого медный образец погружали на 2 ч в этанольный раствор 1.0 мМ ДТ.

В ряде опытов вместо МПТС применялся (11-меркаптоундецил)триметоксисилан (МУТС). Целью такой замены было образование более толстой защитной пленки на меди и повышения ее ингибирующего действия. Особенности действия органических соединений подтверждены методами РФЭС, адсорбционной спектроскопии инфракрасного отражения и измерениями угла Θ_c . Пленки, которые формировали негидролизованным МПТС и ДТ характеризуются $\Theta_c = 110 \pm 9^\circ$. Однако в случае гидролизованного (за 1 ч в водном растворе 0.1 М HCl) МПТС совместная с ДТ пленка заметно более гидрофобна $\Theta_c = 121 \pm 3^\circ$. Эффективность защитной органической пленки подтверждалась измерениями циклической вольтамперометрии и поляризационными измерениями меди, прошедшей двухстадийную обработку.

Важную роль играет гидрофобность поверхности металлов при защите от коррозии не только во влажной атмосфере, но и в теплоэнергетике. В ней уже много десятилетий для защиты от коррозии оборудования паровой теплосети дозируются в пар пленкообразующие амины [39]. Особенно эффективен и широко применяется на практике первичный алкиламин – октадециламин $C_{18}H_{33}NH_2$ (ОДА, $\lg P = 8.37 \pm 0.18$, $\lg D = 5.49$; $t_{пл} = 35-40^\circ C$), часто используемый в качестве гидрофобизирующего модификатора поверхности металла. Кроме того, недавно в обзорной статье [40]

рассмотрены результаты уже опытно-промышленной эксплуатации режимов с дозированием ОДА во второй контур энергоблоков российских и зарубежных АЭС.

ОДА, хотя и нерастворим в воде при обычных и даже повышенных температурах, но при $t > 75^\circ\text{C}$ образует в ней эмульсию. ОДА растворим в спиртах (например, этаноле, изопропанол), уксусной кислоте, эфирах и некоторых органических растворителях. Ацетат ОДА $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ ($t_{\text{пл}} \approx 80^\circ\text{C}$) хорошо растворим в воде: 12 и 15% при $t = 40$ и 100°C , соответственно. Его также можно использовать в виде однопроцентного раствора с рН 5.5 для дозирования в паровой котел.

Одним из преимуществ использования ОДА в теплоэнергетических установках является его способность образовывать на металлической поверхности мономолекулярный гидрофобный слой. Длинный алкил ОДА ориентирован в жидкую фазу, образуя водоотталкивающую «щетку» («частокот Лэнгмюра»), которая гидрофобизирует поверхность. Кроме того, такой слой не увеличивает гидравлического сопротивления теплообменного аппарата [41]. Введение ОДА в конденсирующийся пар или в питательную воду парового котла дает возможность восстанавливать гидрофобную пленку на поверхности и поддерживать стабильную капельную конденсацию в течение длительного времени [42].

Для эффективной защиты от атмосферной коррозии разных металлов в последние годы активно изучалась возможность их обработки в парах малолетучих ИК, которая осуществлялась в закрытой камере при повышенной температуре ($t = 60 \div 120^\circ$). Преимущество нового типа парофазных ИК, камерных (КИН) перед широко известными летучими ИК (ЛИК) прежде всего, заключается в расширении их ассортимента, сопровождающегося созданием лучших условий для хемосорбции КИН и длительным защитным последствием (ЗПД). ЛИК, как правило, требует надежной герметизации упаковочного пространства, поскольку его нарушение способно привести к попаданию в него коррозионных реагентов и испарению в окружающую среду самого ЛИК. Относительно низкое давление паров КИН, которое повышено лишь внутри камеры и образуемое там тонкое защитное покрытие на металле не столь подвержены десорбции, как ЛИК. Повышение температуры в камере, а, следовательно, и концентрации в парогазовой фазе увеличивает возможность хемосорбции КИН, т.е. создания прочных химических связей с поверхностью металла.

В [43] исследованы свойства адсорбционных пленок, образованных на Cu за 1 ч в парогазовой фазе триазами: 1,2,4-1Н-триазолом (ТА), 3-амино- и 4-амино-ТЗ, БТА, 5-хлор-БТА, толилтриазолом (ТТА) при $t = 100^\circ\text{C}$. Полученные наноразмерные адсорбционные пленки препятствовали росту оксидов и стабилизировали пассивное состояние меди, а лучшие из них БТА, 5-хлор-БТА и ТТА гидрофобизировали ее поверхность (соответственно $\Theta_c = 107, 95$ и 98°). После 60 мин камерной обработки Cu продолжительность ее пассивного состояния в КСТ растет в последовательности ряда: 5 хлор-БТА (20 ч) < ТТА (28 ч) < БТА (30 ч) с повышением давления их насыщенных

паров. По-видимому, при этой $t = 100^\circ\text{C}$ недостаточно времени для формирования равновесных адсорбционных пленок наименее летучего 5-хлор-БТА. Действительно, увеличение продолжительности обработки Cu до 24 ч порядок эффективности этих КИН поменялся $\text{ТТА} (40 \text{ ч}) < \text{БТА} (44 \text{ ч}) < \text{5-хлор-БТА} (49 \text{ ч})$.

Эллипсометрическим методом установлено, что в отсутствии паров КИН при одночасовой выдержке образца меди на его поверхности увеличивается толщина оксида d с 1.0 до 4.5–5.0 нм. Его величина на образцах, обработанных БТА, не превышала 1.5 нм, а 2.0 нм для ТА, 5-хлор-БТА или 4-АМТ. ТТА и 3-АМТ наименее препятствует росту оксида: толщина его под их пленками 2.5 и 3.0 нм, соответственно.

В [44] большое внимание уделено использованию в качестве КИН ОДА и его смеси с БТА. ОДА при повышенных t , например 120°C , способен за 1 ч сформировать на поверхности низкоуглеродистой стали Ст3 тонкое защитное покрытие. Для придания этому КИН свойств эффективно защищать от атмосферной коррозии цветные металлы изучали смесевой ИК (ОДА+БТА по массе 1:1). В связи с возможной гидрофобизацией поверхности Ст3 после ее выдержки в парах этих КИН и остывания образцов до комнатной t (через 1 сут.) измеряли Θ_c . Часовая обработка парами этой смеси стали приводит к большей гидрофобизации поверхности, чем парами ее компонентов. Важным фактором для защиты стали является гидрофобизация ее поверхности, о чем свидетельствует возрастание Θ_c в случае ОДА до 85° , а его смеси – до 97° . Обработка же парами самого БТА на величину Θ_c фактически не влияла. Оказалось, что первые признаки коррозии во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на образцах появились через разное время ($\tau_{\text{кор}}$), зависящее от продолжительности КО и химической природы паров ИК.

Можно заметить, что БТА много слабее защищает Ст3, чем ОДА и особенно смесевой КИН. Весьма привлекательна для практики короткая пассивация парами ОДА и тем более смеси двух ИК.

Защитные свойства КИН часто зависят от природы защищаемого металла. Показательна часовая обработка Cu при разных температурах БТА, ОДА и их смесью. Все исследованные КИН замедляли рост оксида во время термообработки, его $d \leq 1.5$ –2 нм. В отличие от стали поверхность Cu после одночасовой КО приобретала гидрофобность не только от контакта с парами ОДА и смеси его с БТА, но и самого БТА, хотя компоненты смеси добивались меньшего $\Theta_c = 100^\circ$, чем сама смесь $\Theta_c = 115^\circ$.

Натурные испытания по определению эффективности смеси ОДА и БТА при камерной защите металлов проводились в жестких тропических условиях. КО металлов этим смесевым КИН с последующей упаковкой обработанных образцов в полиэтиленовые пакеты испытывались на коррозионных испытательных станциях (КИС) Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-технического центра [44]. Испытания проводились на КИС: Хоа Лак (Влажный тропический климат), Дам Бэй (Приморский тропический климат) и Кон Зо (Приморский

тропический климат). Испытания показали полную защиту меди, латуни и оцинкованной стали во влажном, приморском и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев. Низкоуглеродистая сталь полностью защищена во влажном и тропическом приморском климате на срок до 9 месяцев, но на побережье с высоким содержанием хлоридов (Кон Зо) на срок до 3 месяцев.

Эффективность покрытия, сформированного 5-хлор-БТА за 1 ч при 100°C, оценивали в условиях в городской промышленной атмосферы. Образцы меди помещали в будку со стенками из жалюзи, расположенной на Московской коррозионной станции. На фоновых образцах первые признаки коррозии появились через 20 суток. На образцах, обработанных в парах 5-хлор-БТА, признаков коррозии не обнаружено в течение 14 месяцев испытаний, поэтому такая обработка может быть рекомендована для временной защиты медных изделий сроком, как минимум, до 1 года.

В работе [45] изучена и сравнена коррозионная стойкость композиционных покрытий с СГФ и ГФ свойствами на поверхности углеродистой стали (Q235). Сначала химически наносили покрытие Ni–P, далее на этот слой наносили композитный золь TiO_2/ZnO (1:1), который содержал бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (соотношение Ti и ЦТАБ 1:1, 2:1, 4:1). Далее композитное покрытие модифицировали СГФ агентами: октадецилтриметоксисилан (ОДС) или стеариновая кислота (СК).

СГФ покрытие получалось только в случае композиционного покрытия (Ti–ЦТАБ 1:1) модифицированного ОДС ($\Theta > 156^\circ$), в остальных случаях покрытие оставалось гидрофобным ($120^\circ < \Theta < 150^\circ$). Испытания образцов стали в морской воде (в течение 0.5 ч) показали, что наименьшая скорость коррозии наблюдается на тех из них, поверхность которых стала гидрофобной после модификации СК (при содержании Ti:ЦТАБ 4:1). Для СК наблюдается тенденция увеличения коррозионной стойкости покрытия при снижении величины значения краевого угла, напротив, для ОДС подобное не столь очевидно.

В другой серии опытов при более длительных 72 ч испытаниях, образцы с СГФ покрытием – а) погружали в морскую воду; б) непрерывно капали на поверхность образца морскую воду (т.н. эксперимент «Лотоса»). Выдержка образцов в морской воде приводит к постепенному снижению величины краевого угла до 130° , при эксперименте «Лотоса» образцы напротив, сохраняют свои СГФ свойства. Таким образом, авторы приходят к выводу, что СГФ покрытия более эффективны в том случае, когда агрессивный раствор стекает по поверхности образца (применительно к атмосферной коррозии), чем при непосредственном контакте СГФ поверхности с морской водой.

Выводы

1. Гидрофобизация поверхности металлов и сплавов возможна формированием на их поверхности тонких адсорбционных пленок из органических растворителей, водных растворов и парогазовой фазы. Это приводит к ингибированию коррозии, важную роль играет хемосорбция ИК, способная обеспечить прочную и долговременную связь с защищаемой поверхностью.
2. Эффективные ИК, обладающие высокой поверхностной активностью, например олеилсаркозинат натрия, в композиции с водорастворимыми триалкоксисиланами могут усилить защитное действие. Это происходит благодаря образованию не только хемосорбционного монослоя ИК, но и дополнительного барьерного действия физически адсорбированных слоев силанов. Возможно, силаны, гидролизуясь, образуют силоксановую сетку, препятствующую десорбции ИК.
3. Обработка расплавом стеариновой кислоты ($t = 75^\circ\text{C}$) анодированных сплавов Al приводит к гидрофобизации поверхности ($\Theta_c = 110^\circ$) и предотвращает появление коррозии в 0.5 М растворе NaCl в течение 35 сут.
4. Дидоцелилфосфат (ДДФ) эффективно гидрофобизирует поверхность алюминиевого сплава LY12. Антикоррозионные свойства пленок, полученных в нейтральном растворе, оказываются выше, чем в кислом и щелочном растворе.
5. Эффективную защиту меди от коррозии можно обеспечить гидрофобизацией ее поверхности в спиртовом растворе 1-октадецил-1H-1,2,4-триазола (ОДТ). Он содержит триазольную группу, прочно связанной с Cu, а также длинный алкил $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, который придает высокую гидрофобность молекуле ($\lg P = 8.1$). Возможно использовать и другие S-содержащие органические соединения, образующие комплексы с Cu, способные привести к гидрофобизации поверхности.
6. Гидрофобизация металлов, например меди и углеродистой стали, из парогазовой фазы при повышенной температуре некоторыми азолами или их смесью с октадециламином может быть весьма эффективным методом противокоррозионной защиты.
7. На примере композитного покрытия были изучены антикоррозионные свойства супергидрофобных и гидрофобных поверхностей. Результаты показали, что супергидрофобная поверхность не означает лучшую антикоррозионную защиту из-за большой шероховатости, а использование СГФ поверхностей в качестве антикоррозионного материала может быть ограничено.

Финансирование

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

Список литературы

1. R.A. Scherrer and S.M. Howard, Use of distribution coefficients in quantitative structure-activity relationships, *J. Med. Chem.*, 1977, **20**, no. 1, 53–58. doi: [10.1021/jm00211a010](https://doi.org/10.1021/jm00211a010)
2. J.I. Bregman, *Corrosion inhibitors*, Macmillan, New York, 1963, 320 pp.
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. Yu.I. Kuznetsov, *Organic inhibitors of corrosion of metals*, Plenum Press, New York and London, 1996, 283 pp. doi: [10.1007/978-1-4899-1956-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1956-4)
5. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
6. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part III. Passivation and the role of the chemical structure of organophosphates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2017, **6**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2017-6-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-3-1)
7. M. Weinert, J.S. Gutmann and M. Dornbusch, Hydrophobic phytic acid conversion layers for corrosion protection of steel surfaces, *J. Coat. Technol. Res.*, 2024, **21**, no. 2, 703–736. doi: [10.1007/s11998-023-00852-w](https://doi.org/10.1007/s11998-023-00852-w)
8. H.E. Mohammadloo and A.A. Sarabi, Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate, *Prog. Org. Coat.*, 2016, **101**, 391–399. doi: [10.1016/j.porgcoat.2016.09.009](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.009)
9. G. Boisier, N. Portail and N. Pébère, Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 21, 6182–6189. doi: [10.1016/j.electacta.2009.10.080](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.080)
10. G.A. Salensky, M.G. Cobb and D.S. Everhart, Corrosion inhibitor orientation on steel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, **25**, no. 2, 133–140. doi: [10.1021/i300022a002](https://doi.org/10.1021/i300022a002)
11. A.M. Semiletov, Yu.I. Kuznetsov and A.A. Chirkunov, On the hydrophobization of the surface of AMg6 alloy and its protection from atmospheric corrosion by mixtures of higher carboxylates acids, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2022, **58**, no. 7, 1255–1261. doi: [10.1134/S2070205122070140](https://doi.org/10.1134/S2070205122070140)
12. G. Boisier, A. Lamure, N. Pébère, N. Portail and M. Villatte, Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids, *Surf. Coat. Tech.*, 2009, **203**, no. 22, 3420–3426. doi: [10.1016/j.surfcoat.2009.05.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.008)
13. C.C. Landry, N. Pappé, M.R. Mason, A.W. Apblett, A.N. Tyler, A.N. MacInnes and A.R. Barron, From minerals to materials: synthesis of alumoxanes from the reaction of boehmite with carboxylic acids, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, no. 2, 331–341, doi: [10.1039/JM9950500331](https://doi.org/10.1039/JM9950500331)

-
14. M.W. Kendig, A.J. Davenport and H.S. Isaacs, Mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES), *Cor. Sci.*, 1993, **34**, no. 1, 41–49. doi: [10.1016/0010-938X\(93\)90257H](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90257H)
 15. G.P. Shulman and A.J. Bauman, Corrosion protection with organic acid sealants for anodized aluminum, in book: *Organic coatings for corrosion control*, 1998, 420–422. doi: [10.1021/bk-1998-0689.ch034](https://doi.org/10.1021/bk-1998-0689.ch034)
 16. G. Žerjav and I. Milošev, Carboxylic acids as corrosion inhibitors for Cu, Zn and Brasses in simulated urban rain, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, **9**, 2696–2715. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)07957-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07957-9)
 17. P.M. Karlsson, A.E.C. Palmqvist and K. Holmberg, Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl phosphate on aluminum, studied by QCM-D, XPS, and AAS, *Langmuir*, 2008, **24**, no. 23, 13414–13419. doi: [10.1021/la802198s](https://doi.org/10.1021/la802198s)
 18. P.M. Karlsson, M. W. Anderson and A.E.C. Palmqvist, Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl phosphate at the surface of aluminium oxide studied with AFM, *Cor. Sci.*, 2010, **52**, no. 4, 1103–1105. doi: [10.1016/j.corsci.2009.11.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.014)
 19. D-H. Xia, C. Pan, Z. Qin, B. Fan, S. Song, W. Jin and W. Hu, Covalent surface modification of LY12 aluminum alloy surface by self-assembly dodecyl phosphate film towards corrosion protection, *Prog. Org. Coat.*, 2020, **143**, 105638, doi: [10.1016/j.porgcoat.2020.105638](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105638)
 20. C. Pan, X. Wang, Y. Behnamian, Z. Wu, Z. Qin, D-H. Xia and W. Hu, Monododecyl phosphate film on LY12 aluminum alloy: pH-controlled self-assembly and corrosion resistance, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 161510. doi: [10.1149/1945-7111/abd3bb](https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd3bb)
 21. Y. Kobayashi and Y. Fujiwara, Corrosion protection of cerium conversion coating modified with a self-assembled layer of phosphoric acid mono-*n*-alkyl ester, *Electrochem. Sol. Let.*, 2006, **9**, no. 3, B15–B18. doi: [10.1149/1.2162328](https://doi.org/10.1149/1.2162328)
 22. G. Brunoro, A. Frignani, A. Colledan and C. Chiavari, Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion, *Cor. Sci.*, 2003, **45**, no. 10, 2219–2231. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00065-9)
 23. G. Žerjav and I. Milošev, Protection of copper against corrosion in simulated urban rain by the combined action of benzotriazole, 2-mercapto-benzimidazole and stearic acid, *Cor. Sci.*, 2015, **98**, 180–191. doi: [10.1016/j.corsci.2015.05.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.023)
 24. A.T. Simonović, Ž.Z. Tasić, M.B. Radovanović, M.B. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Influence of 5-chlorobenzotriazole on inhibition of copper corrosion in acid rain solution, *ACS Omega*, 2020, **5**, no 22, 12832–12841. doi: [10.1021/acsomega.0c00553](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00553)
 25. B.V. Appa Rao, M. Narsihma Reddy and B. Sreedhar, Self-assembled 1-octadecyl-1H-1,2,4-triazole films on copper for corrosion protection, *Prog. Org. Coat.*, 2014, **77**, no. 1, 202–212. doi: [10.1016/j.porgcoat.2013.09.009](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.009)

-
26. H. Tian, W. Li, K. Cao and B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Cor. Sci.*, 2013, **73**, 281–291. doi: [10.1016/j.corsci.2013.04.017](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.017)
 27. A. Rajalakshmi Devi, S. Ramesh and V. Periasamy, Corrosion protection of copper using amino acid self assembled monolayers, *JOS*, 2015, **5**, no. 8, 583–598. doi: [10.21276/jos](https://doi.org/10.21276/jos)
 28. W. Chen, S. Hong, H.B. Li, H.Q. Luo, M. Li and N.B. Li, Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled mono-layer, *Cor. Sci.*, 2012, **61**, 53–62. doi: [10.1016/j.corsci.2012.04.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.023)
 29. Ž. Petrović, M. Metikoš-Huković and R. Babić, Modification of copper with self-assembled organic coatings, *Prog. Org. Coat.*, 2008, **61**, no. 1, 1–6. doi: [10.1016/j.porgcoat.2007.08.006](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.08.006)
 30. H.Y. Ma, C. Yang, S.H. Chen, Y.L. Jiao, S.X. Huang, D.G. Li and J.L. Luo, Electrochemical investigation of dynamic interfacial processes at 1-octadecanethiol-modified copper electrodes in halide-containing solutions, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, no. 28, 4277–4289. doi: [10.1016/j.electacta.2003.08.003](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.003)
 31. D.A. Hutt and Ch. Liu, Oxidation protection of copper surfaces using self-assembled monolayers of octadecanethiol, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, no. 2, 400–411. doi: [10.1016/j.apsusc.2005.01.019](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.019)
 32. N. Wei, Y. Jiang, Y. Ying, X. Guo, Y. Wu, Y. Wen and H. Yang, Facile construction of a polydopamine-based hydrophobic surface for protection of metals against corrosion, *RSC Advances*, 2017, **7**, no. 19, 11528–11536. doi: [10.1039/c7ra00267j](https://doi.org/10.1039/c7ra00267j)
 33. Y. Yamamoto, H. Nishihara and K. Aramaki, Self-assembled layers of alkanethiols on copper for protection against corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, no. 2, 436. doi: [10.1149/1.2221064](https://doi.org/10.1149/1.2221064)
 34. F. Sinapi, S. Julien, D. Auguste, L. Hevesi, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, no. 12, 4228–4238. doi: [10.1016/j.electacta.2007.12.061](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.061)
 35. F. Sinapi, J. Delhalle and Z. Mekhalif, XPS and electrochemical evaluation of two-dimensional organic films obtained by chemical modification of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on copper surfaces, *Mater. Sci. Eng. C*, 2002, **22**, no. 2, 345–353. doi: [10.1016/S0928-4931\(02\)00210-2](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00210-2)
 36. F. Sinapi, I. Lejeune, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Comparative protective abilities of organothiols SAM coatings applied to copper dissolution in aqueous environments, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, no. 16, 5182–5190. doi: [10.1016/j.electacta.2006.12.087](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.087)
 37. A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, no. 4, 1533–1554. doi: [10.1021/cr9502357](https://doi.org/10.1021/cr9502357)

-
38. M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki, A chemical modification of alkanethiol self-assembled monolayers with alkyltrichlorosilanes for the protection of copper against corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, no. 8, 2018–2023, doi: [10.1149/1.2055053](https://doi.org/10.1149/1.2055053)
39. П.А. Акользин, *Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования*, 1982, Энергоиздат, Москва, 304 с.
40. В.Ф. Тяпков и Н.Л. Харитонов, Применение пленкообразующих аминов для обеспечения коррозионной стойкости конструкционных материалов оборудования и трубопроводов на энергоблоках АЭС (обзор), *Теплоэнергетика*, 2022, № 9, 22–32 doi: [10.56304/S0040363622090089](https://doi.org/10.56304/S0040363622090089)
41. В.П. Исаченко, *Теплообмен при конденсации*, 1977, Энергия, Москва, 240 с.
42. Г.А. Филиппов, Г.А. Салтанов и А.Н. Кукушкин, *Гидродинамика и теплообмен в присутствии поверхностно-активных веществ*, 1988, Энергоатомиздат, Москва, 184 с.
43. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 657–672. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12)
44. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, S.S. Vesely, T.T. Trang, D.D. Trung, P.N. Tu, M.V. Minh, C.N. Linh, N.V. Thang, S.G. Gubin, S.V. Bel'skii, I.K. Bel'skaya, N.N. Andreev and V.A. Karpov, Field tests of the efficiency of a mixture of octadecylamine and benzotriazole in the chamber protection of metals in the tropics, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 4, 1668–1678. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-16)
45. D. Yu and J. Tian, Superhydrophobicity: Is it really better than hydrophobicity on anti-corrosion? *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, **445**, 75–78. doi: [10.1016/j.colsurfa.2014.01.016](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.016)

Protection of metals with thin hydrophobic coatings

A.M. Semiletov and Yu.I. Kuznetsov*

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

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

Abstract

The article discusses the possibility of hydrophobization of the metal surface as a way to reduce their corrosion in an aggressive environment. The effectiveness of hydrophobic treatment depends on the metal, the hydrophobic reagent and the solvent. In some cases, passivation of metals is possible. Formation of a thin hydrophobic protective coating on metals is carried out not only from organic, but also from aqueous solutions, in which chemisorption of the hydrophobic agent plays an important role. The possibility of increasing the stability of the hydrophobic surface of the aluminum alloy AMg6 and its passive state during treatment with an aqueous solution of sodium oleyl sarcosinate with the addition of aminoethylaminopropyltrimethoxysilane is shown. Methods of copper hydrophobization and its protection with triazoles, thiazoles and mixed corrosion inhibitors based on them, as well as alkanethiols are considered.

Keywords: *corrosion, corrosion inhibitors, adsorption, passivation, hydrophobization.*

УДК 620.197.3

Защита меди от коррозии супергидрофобизацией ее поверхности

И.А. Кузнецов* и Ю.И. Кузнецов

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

**E-mail: anarenen@gmail.com*

Аннотация

Медь и её сплавы широко применяются в промышленности благодаря высокой электропроводности, теплопроводности и пластичности. Однако в некоторых нейтральных средах медь подвергается коррозии, что ухудшает её функциональные свойства и сокращает срок службы. Перспективным методом защиты является создание супергидрофобных (СГФ) покрытий, поэтому нами исследовано формирование СГФ-покрытий на меди с использованием алкилмалоновых кислот (АМК) в качестве экологически безопасных гидрофобизаторов. Поверхность меди предварительно структурировали методом лазерной абляции для создания полимодальной шероховатости, после чего модифицировали растворами АМК с длиной алкила C_{13} и C_{16} . Полученные покрытия демонстрировали СГФ свойства с краевыми углами смачивания (Θ_c), сопоставимыми с покрытиями на основе стеариновой кислоты (C_{17}). Дополнительная отмывка в изопропанолe с ультразвуковой обработкой увеличивала Θ_c для АМК, но не влияла на стеариновую кислоту (СК). Испытания в условиях конденсации влаги и в хлоридных растворах подтвердили высокую защитную эффективность покрытий на основе АМК C_{16} , близкую к СК. Установлено, что повышение температуры раствора гидрофобизатора до 60°C или добавление малых концентраций ингибиторов коррозии (например, 0,1 ммоль/л 1,2,3-бензотриазола) увеличивает стабильность СГФ-покрытий. Результаты показывают, что алкилмалоновые кислоты могут служить эффективной и экологичной альтернативой традиционным гидрофобизаторам меди.

Ключевые слова: *коррозия меди, супергидрофобное покрытие, алкилмалоновые кислоты, лазерная абляция, защита от коррозии, экологичные ингибиторы.*

Поступила в редакцию 30.06.25 г.; После доработки 01.07.2025 г.; Принята к публикации 01.07.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-169-177](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-169-177)

Введение

Медь и её сплавы широко применяются в различных отраслях промышленности благодаря высокой электропроводности, теплопроводности и пластичности. Однако, несмотря на относительную устойчивость к окислению в атмосферных условиях, в нейтральных средах (таких как природные воды, почвы и некоторые технологические растворы) медь может подвергаться коррозии, приводящей к ухудшению функциональных свойств и сокращению срока службы изделий.

Одним из эффективных методов защиты меди от коррозии является обработка ее поверхности ингибитором (ИК) с образованием тонкой пленки, которая препятствует контакту металла с коррозивной средой. Для этой цели применяются неорганические (хроматы, молибдаты и тетрабораты) [1] и органические ИК (азолы [2], особенно распространён на практике 1,2,3-бензотриазол (БТА) [3], соли карбоновых кислот [4, 5]). Гетероциклические соединения зарекомендовали себя как очень эффективные ИК, но последнее время уделяется большое внимание экологической безопасности веществ. По этому критерию азолы сильно уступают карбоновым кислотам. Если сами азолы не являются токсичными, их синтез может сопровождаться использованием и образованием токсичных побочных продуктов.

В конце прошлого века появился принципиально новый способ защиты от коррозии – супергидрофобизация (СГФ) поверхности металла [6]. СГФ покрытие представляет собой структурированный слой с крайне низкой смачиваемостью (краевой угол смачивания твердого тела каплей воды $\Theta_c \geq 150^\circ$). Она минимизирует контакт металла с влагой и коррозивными ионами. Для образования СГФ необходимо структурировать поверхность для образования полимодальной шероховатости, после чего обработать его гидрофобизатором. В качестве последнего часто используются фторсиланы [7], которые сложно назвать экологически безопасными, а также карбоновые кислоты [8, 9]. Нами ранее показано [10, 11], что карбоновые кислоты могут использоваться как эффективные ИК меди в нейтральных средах, а в настоящей работе мы рассмотрим их для образования СГФ слоя на ее поверхности.

Материалы и методы

Опыты проводились с медными пластинами марки М1 размером 30х50х3 мм. Для получения полимодальной структуры поверхности можно использовать выдержку в растворе азотной кислоты [12], электрохимическое анодирование в растворе щелочи [13], термоокисление [14]. В нашей работе использован метод лазерной абляции. Для этого образцы шлифовались на абразивной бумаге Р180–Р1000, после чего подвергались обработке, для этого использовали лазерный маркер (гравер) X-MAX 30W, с иттербиевым волоконным лазером с короткими импульсами в качестве источника излучения. Параметры обработки были следующими: длина волны $\lambda = 1,064 \text{ }\mu\text{m}$, мощность излучения $P = 20 \text{ Вт}$, частота излучения $\nu = 20 \text{ кГц}$, диаметром

лазерного луча $d = 0,01$ мм и расстоянием между соседними линейными траекториями $l = 0,01$ мм. Скорость лазерной обработки $V = 900$ мм/с.

Лазерная обработка поверхности проводилась дважды, второй раз под прямым углом относительно первой. После этого образец помещался в изопропиловый спирт (ИПС) и две минуты обрабатывался в ультразвуковой (УЗ) ванне для очистки от механических примесей, образующихся в процессе гравировки. Далее образцы подвешивались и 1 час высушивались при комнатной температуре. После этого наносился модифицирующий слой. Для этого образцы выдерживались 1 час в растворе ИПС ($t = 60^\circ\text{C}$) одной из карбоновых кислот с концентрацией 2 ммоль/л после чего снова высушивались при комнатной температуре. На подготовленных таким образом образцах получали значение краевого угла смачивания капли воды Θ_c . Для сравнения после измерения образцы снова погружали в ИПС и две минуты обрабатывали в УЗ-ванне для удаления возможного физически адсорбированного гидрофобизатора с последующей сушкой в течение 1 часа на воздухе.

Для коррозионных исследований образцы готовили аналогичным образом. Для проведения испытаний при ежесуточной конденсации влаги на пластинках, их подвешивали в плотно закрывающейся стеклянной емкости таким образом, чтобы они не касались ни стенок сосуда, ни жидкости. Каждый день из сосуда сливали воду и наливали 50 мл воды с температурой 60°C , наблюдая за изменением состояния образцов. Для проведения коррозионных испытаний в водной хлоридной среде подготавливали растворы с содержанием 10 ммоль/л или 3,5% NaCl.

Для продления гидрофобных свойств в растворы вводились ИК меди – БТА и натриевая соль 2-меркаптобензотиазола (МБТ). При погружении образцов с СГФ поверхностью в раствор хлорида наблюдали характерный «эффект зеркала», который появляется из-за воздушной подушки на образце. По деградации и исчезновении этого эффекта делали вывод о нарушении СГФ покрытия.

Результаты и их обсуждение

Первым шагом для СГФ меди является получение полимодальной шероховатости её поверхности. В нашей работе использована лазерная абляция, детально описанная выше. Пластины меди обрабатывались лазером с двух сторон для получения структурированной поверхности. Затем последовательно очищали поверхность в УЗ-ванне и высушивали 1 час в естественной атмосфере лаборатории. Далее образцы выдерживали в ИПС растворе с $t = 60^\circ\text{C}$, содержащем 2,0 ммоль/л одной из АМК (C_{13} , C_{16}) или СК, потом их сушили 1 час при комнатной температуре.

В Таблице 1 представлены результаты измерения угла Θ_c (взято среднее значение) в двух вариантах. В первом столбце приведены результаты, полученные по приведенной выше методике, а во втором столбце после отмытки образца в УЗ-ванне в ИПС и сушки при комнатной температуре.

Таблица 1. Краевые углы смачивания капель воды поверхности меди, Θ_c после обработки и сушки 1 час при 100°C.

Θ_c после 1 час обработки в ИПС+ 2 mM АМК и 1 час сушки	После дополнительной отмывки 2 мин в УЗ-ванне с ИПС
АМК с C_{13} , $(HOOC)_2CH(CH_2)_{12}CH_3$	
149 ± 1	156 ± 1
АМК с C_{16} , $(HOOC)_2CH(CH_2)_{15}CH_3$	
151 ± 1	157 ± 1
Стеариновая кислота (СК), $C_{17}H_{35}COOH$	
152 ± 1	152 ± 1

Как видно из таблицы, СК по средней величине Θ_c немного превышает АМК с C_{13} . Однако это различие практически исчезает в сравнении с одним из высших гомологов АМК с C_{16} . После дополнительной 2 минутной отмывки в УЗ-ванне с ИПС величины Θ_c , увеличиваются в случае с АМК и не меняется в случае со СК.

Защита меди от атмосферной коррозии

Одной из самых распространенных видов коррозии металлов, в том числе и меди, является атмосферная коррозия. Конечно, степень загрязнения атмосферы и её влажность, в том числе количество осадков, играют большую роль в устойчивости металлов, в том числе и меди [15–18], поэтому нет сомнения, что они могут оказывать влияние и на устойчивость СГФ в этих условиях.

В нашей статье ограничились испытаниями во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на образцах.

Результаты довольно жестких условий в атмосфере со 100% относительной влажностью и периодической конденсацией влаги представлены в Таблице 2. Фоновым образцом служила медная пластинка после лазерной обработки, на которую не наносился защитный слой. Таким образом, она лишена СГФ свойств. Стоит отметить характер коррозии – на фоновых образцах влага начинала конденсироваться с первого же дня, из-за чего образцы темнели. На образцах после обработки гидрофобизаторами влага тоже конденсировалась в виде капель, которые, однако, поначалу легко стряхивались с них. Через какое-то время пропадало СГФ покрытие, о чем свидетельствовало смачивание их поверхности водой. Также наблюдалось потемнение образцов, которое могло происходить и до того, как терялись СГФ свойства поверхности. В таблице 3 представлено состояние образцов после 30 периодов конденсации влаги. Фоновые образцы заметно потемнели, что свидетельствует о коррозии меди. На образцах с СГФ покрытием также видны капли конденсированной влаги, однако цвет их остался прежним, за исключением

потемнений на образцах обработанных C_{16} -малоновой кислотой, где виден след от капли, которая образовывалась в отверстии для подвешивания и стекала оттуда.

Таблица 2. Результаты атмосферной коррозии меди после выдержки 1 час в 2 ммоль/л растворе кислот в ИПС при 60°C и сушки 1 час в сушильном шкафу при 100°C.

Кислота	Результат
C_{13} -малоновая	На 7 сутки образцы покрываются каплями воды, которую можно сдуть или стряхнуть. На 8 сутки один из образцов частично потемнел. На 15 сутки СГФ пропадает.
C_{16} -малоновая	На 8 сутки немного капель на поверхности образца, которые можно сдуть. На 33 сутки СГФ пропадает, что сопровождается потемнением образца.
Стеариновая	На 7 сутки капли на поверхности образца. На 35 суток СГФ пропадает, что сопровождается потемнением образца.

Таблица 3. Фотографии образцов

День	Фоновые	Стеариновая кислота	C_{16} -малоновая кислота
0			
30			

Защита меди от коррозии в хлоридных растворах

Использовали два метода обработки поверхности – выдержка 1 сутки в растворе при комнатной температуре или 1 час при 60°C, сушка на воздухе при комнатной температуре 1 час. Результаты испытаний представлены в таблице 4. Приготовили два раствора – C_{16} -малоновой кислоты 2 ммоль/л и 5 ммоль/л в ИПС. В обоих случаях, на дне стакана оставался осадок, что может говорить о загрязненности реактива или о его малом растворении в ИПС. Результаты позволяют предположить,

что дело в малой растворимости, но которой хватает для образования СГФ покрытия на поверхности меди. При погружении образцов в коррозивную среду наблюдается образование характерного «зеркала», что свидетельствует о формировании воздушной прослойки между образцом и жидкостью. По исчезновению этого зеркала можно судить о деградации СГФ покрытия. СГФ начинает пропадать от краев к центру, либо с центра образца, под отверстием, за которое его подвешивали при сушке, под которым образовывался «след капли». Это показывает, что увеличение концентрации C_{16} -кислоты не дает преимуществ в противокоррозионной защите. Следовательно, предпочтительнее обрабатывать образцы при повышенной температуре. АМК с C_{16} и СК показали одинаковый результат при этих условиях (Таблица 4).

Таблица 4. Результаты поведения меди с СГФ покрытием в растворе 10 ммоль/л NaCl.

Обработка	Время до исчезновения гидрофобности, сутки
C_{16} 2 ммоль/л Обработка сутки	7
C_{16} 5 ммоль/л Обработка сутки	7
C_{16} 2 ммоль/л Обработка 1 час при 60°C	12
C_6 5 ммоль/л Обработка 1 час при 60°C	12
Стеариновая кислота 2 ммоль/л, Обработка 1 час при 60°C	12

Для увеличения продолжительности защиты проводились эксперименты с добавлением ИК меди в хлоридный раствор. В качестве ИК использовали БТА и МБТ со специально низкой концентрацией 0,1 ммоль/л. В качестве коррозивной среды брали растворы 3,5% NaCl и 10 ммоль/л NaCl. СГФ покрытие образцов обеспечивалось выдержкой лазерно текстурированных образцов 1 час при 60°C в растворе 2 ммоль/л СК в ИПС.

В растворе 10 ммоль/л NaCl с добавкой МБТ СГФ пропало через 10 суток, однако образец не потемнел, что говорит о предотвращении коррозии образца. В растворе с БТА образец стоит уже более 60 суток, эффект зеркала сохраняется.

Проведены также испытания в более жестких условиях – в 3,5%-ном растворе NaCl. Без добавок ИК в коррозивную среду образцы теряют СГФ в течение часа, после чего темнеют. В растворе с добавкой МБТ это происходит за 12 час, но с добавкой БТА образец простоял 14 суток.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России «Развитие физико-химических основ процессов коррозии металлов и сплавов и методов их защиты» (регистрационный номер 125012200581-1)

Выводы

1. АМК с длиной алкила C_{13} и C_{16} могут использоваться для модификации поверхности меди, с предварительно сформированной лазерной обработкой для получения её модалльной шероховатости. Часовая обработка меди раствором 2 ммоль/л АМК с C_{16} в ИПС после 1 часа сушки придает её поверхности СГФ свойства, практически такие же как СК.
2. Дополнительная отмывка образцов меди, обработанных АМК с C_{16} и даже с C_{13} , в УЗ-ванне в ИПС и последующая сушка увеличивают краевой угол Θ_c даже больше, чем в случае поверхности, обработанной СК. Дополнительная отмывка образцов меди с СГФ покрытием, полученным благодаря адсорбции СК не увеличивает Θ_c .
3. Ускоренные коррозионные испытания во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на образцах с СГФ покрытием подтвердили близкие защитные свойства АМК с C_{16} и СК, а также их преимущества над АМК с C_{13} .
4. В более агрессивном хлоридном растворе также подтверждено близкое защитное действие СГФ покрытий на меди, сформированных СК и АМК с C_{16} . Увеличить их коррозионную стойкость можно повышением температуры раствора гидрофобизатора до 60°C при формировании покрытия.
5. Вторым эффективным способом повышения стабильности СГФ покрытий в хлоридных растворах является введение в коррозивную среду даже очень небольшой концентрации ИК этого металла, например, 0,1 ммоль/л БТА.

Список литературы

1. A. Igual Munoz, J. Garcia Anton, J.L. Guinon and V. Perez Herranz, Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper–nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochim. Acta*, 2004, **50**, 957–966. doi: [10.1016/j.electacta.2004.07.048](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.048)
2. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Казанский, Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов, *Успехи химии*, 2008, **77**, 227–241. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)
3. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 9, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
4. M.M. Antonijevic and M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem.Sci.*, 2008, **3**, no. 1, 1–28. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
5. G. Zerjav and I. Milosev, Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain, *Int. J. Electrochem.Sci.*, 2014, **9**, no. 5, 2696–2715. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)07957-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07957-9)
6. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii, Super-Water-Repellent Fractal Surfaces, *Langmuir*, 1996, **12**, no. 9, 2125–2127. doi: [10.1021/la950418o](https://doi.org/10.1021/la950418o)

-
7. Y. Tian, H. Li, M. Wang, C. Yang, Z. Yang and X. Liu, Insights into the stability of fluorinated super-hydrophobic coating in different corrosive solutions, *Prog. Org. Coat.*, 2021, **151**, 106043. doi: [10.1016/j.porgcoat.2020.106043](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106043)
 8. L.B. Boinovich and A.M. Emelyanenko, Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, no. 7, 583–600. doi: [10.1070/RC2008v077n07ABEH003775](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775)
 9. D.K. Vairavel, S. Mahadevan and V. Madeshwaren, Enhanced corrosion resistance of copper for agricultural equipment using superhydrophobic stearic acid coatings, *Matéria (Rio J.). Laboratório de Hidrogênio, Coppe - Universidade Federal do Rio de Janeiro, em cooperação com a Associação Brasileira do Hidrogênio, ABH2*, 2025, **30**, e20240647. doi: [10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0647](https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0647)
 10. И.А. Кузнецов и Д.Б. Вершок, О защите меди дикарбоновыми кислотами, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, **2**, no. 2, 122–136. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-122-136](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-122-136)
 11. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, N.P. Andreeva and Yu.I. Kuznetsov, Copper protection with sodium salts of lower dicarboxylic acids in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 3, 1000–1013. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-13)
 12. Z. He, Z. Zhang and J. He, CuO/Cu based superhydrophobic and self-cleaning surfaces, *Scr. Mater.*, 2016, **118**, 60–64. doi: [10.1016/j.scriptamat.2016.03.015](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.03.015)
 13. F. Xiao, S. Yuan, B. Liang, G. Li, S.O. Pehkonen and T. Zhang, Superhydrophobic CuO nanoneedle-covered copper surfaces for anticorrosion, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, no. 8, 4374–4388. doi: [10.1039/C4TA05730A](https://doi.org/10.1039/C4TA05730A)
 14. Q. bao Zhang, D. Xu, T.F. Hung and K. Zhang, Facile synthesis, growth mechanism and reversible superhydrophobic and superhydrophilic properties of non-flaking CuO nanowires grown from porous copper substrates, *Nanotechnology*, 2013, **24**, no. 6, 065602. doi: [10.1088/0957-4484/24/6/065602](https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/6/065602)
 15. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, Атмосферная коррозия и защита металлов. Изд-во Першина Р.В., Тамбов, 2016. 555 с.
 16. K. Popova and T. Prošek, Corrosion Monitoring in Atmospheric Conditions: A Review, *Metals*, 2022, **12**, 171. doi: [10.3390/met12020171](https://doi.org/10.3390/met12020171)
 17. I. Odnevall and C. Leygraf, Atmospheric Corrosion of Copper in a Rural Atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 3682. doi: [10.1149/1.2048399](https://doi.org/10.1149/1.2048399)
 18. S.M.A. Mousavi and R. Pitchumani, A study of corrosion on electrodeposited superhydrophobic copper surfaces, *Corros. Sci.*, 2021, **186**, 109420. doi: [10.1016/j.corsci.2021.109420](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109420)

Protection of copper from corrosion by superhydrophobization of its surface

I.A. Kuznetsov* and Yu.I. Kuznetsov

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

*E-mail: anarenen@gmail.com

Abstract

Copper and its alloys are widely used in industry due to their high electrical conductivity, thermal conductivity, and plasticity. However, in some neutral environments, copper undergoes corrosion, which degrades its functional properties and reduces its service life. Methods of protecting it from corrosion include treatment with inhibitors, but their environmental safety raises concerns. A promising approach is the creation of superhydrophobic (SHP) coatings, which is why we have studied the formation of SHP coatings on copper using alkylmalonic acids (AMAs) as environmentally friendly hydrophobizing agents. The copper surface was preliminarily structured using laser ablation technique to create multimodal roughness, after which it was modified with solutions of AMAs with alkyl chain lengths of C_{13} and C_{16} . The resulting coatings exhibited superhydrophobic properties with contact angles (Θ_c) comparable to those of coatings based on stearic acid (C_{17}). Additional rinsing in isopropanol with ultrasonic treatment increased Θ_c for AMAs but had no effect on stearic acid (SA). Tests under moisture condensation and in chloride-containing solutions confirmed the high protective efficiency of C_{16} AMA-based coatings, which was close to that of stearic acid. It was found that increasing the temperature of the hydrophobizing solution to 60°C or adding low concentrations of corrosion inhibitors (e.g., 0.1 mmol/L 1,2,3-benzotriazole) enhanced the stability of the SHP coatings. The results demonstrate that alkylmalonic acids, especially those with long alkyl chains, can serve as an effective and environmentally friendly alternative to traditional hydrophobizing agents for protecting copper against corrosion.

Keywords: corrosion of copper, superhydrophobic coating, alkylmalonic acids, laser ablation, corrosion protection, eco-friendly inhibitors.