

УДК 620.197

Мониторинг эллипсометрических параметров для исследования адсорбции органических соединений на поверхности металлов из водных растворов

Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина

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

**E-mail: magaфонкина10@gmail.com, andrnin@mail.ru*

Аннотация

В статье приведен анализ применения эллипсометрического метода для исследования адсорбции органических соединений на поверхности металлов в водных нейтральных растворах. Рассмотрено взаимодействие с поверхностью, как индивидуальных соединений, так и их замещенных на поверхности меди, цинка и железа из нейтрального боратного буфера рН 7,4. Выявлена зависимость величин свободной энергии адсорбции от физико-химических характеристик ряда соединений.

Ключевые слова: эллипсометрия, изотерма адсорбции, ингибитор коррозии, свободная энергия адсорбции, монослой, полислои.

Поступила в редакцию 26.09.2025 г.; После доработки 01.10.2025 г.; Принята к публикации 08.10.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-1-16](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-1-16)

Введение

Расширение и углубление знаний в области изучения коррозионных процессов требует привлечения различных методов исследования. Например, ряд весьма важных коррозионных проблем, например ингибирование коррозии и пассивность, требуют рассмотрения процессов адсорбции и взаимодействия на молекулярном уровне и, следовательно, привлечения таких методов исследования поверхности электрода, которые бы дополняли бы традиционные электрохимические методы. Наибольшую ценность представляют собой методы, позволяющие проводить измерения без разрушения первоначальной электрохимической системы. Именно этим требованиям отвечает ряд оптических методов. Оптические исследования объектов можно вести непосредственно в ячейке для коррозионных исследований.

Возмущение, вносимое в электрохимическую систему световым пучком, может быть минимально, и, к тому же, критерием малости этого возмущения может служить отсутствие измеряемых фотоэффектов. В этом обзоре мы остановимся на некоторых оптических методах исследования твердого электрода в растворе электролита [1].

Результатом взаимодействия электромагнитной волны с веществом, в том числе и с твердым телом, является изменение амплитудно-фазовых характеристик волны. Так как металлы сильно поглощают свет в широком спектральном диапазоне и могут быть исследованы на пропускание (поглощение) только в случае очень тонких пленок (менее 100 \AA), ясно, что оптические методы исследования изменений поверхности электрода в результате протекания электрохимических реакций – это, в основном, методы, использующие изменения амплитудно-фазовых параметров отраженного от электрода света.

Эллипсометрический метод относится к методам “*in situ*”. С его помощью можно проводить наблюдение за процессами, происходящими на поверхности металлов, как в растворе, так и в газопаровой фазе. Экспериментально определяется угол сдвига фаз Δ и угол восстановленной поляризации Ψ [2–5]. Из изменений этих углов представляется возможным рассчитать толщину адсорбированного слоя на электроде.

В опубликованных ранее нашей лабораторией обзорах [6, 7] описывается методика построения изотермы адсорбции из изменений эллипсометрического угла и приводится анализ теоретически возможных изотерм адсорбции. Сопоставляя результаты наших адсорбционных измерений ингибиторов коррозии (ИК) на поверхности металлов из водных растворов с уверенностью можно утверждать об уникальности эллипсометрического метода. Это связано не только с возможностью получения самой изотермы адсорбции, но и определения из нее различных немаловажных характеристик. А сочетание эллипсометрии с электрохимическими измерениями позволяет реализовать исследование адсорбции ИК на поверхности металла в широкой области потенциалов.

К примеру, в нашей лаборатории проведены исследования адсорбции ИК из водных растворов на поверхности большого числа металлов и сплавов: железо зонной плавки и Армко, низкоуглеродистой стали Ст3, меди и медном сплаве МНЖ5-1, никеле, магнии Мг-90, серебре, золоте, алюминиевых сплавах марок АД31 и Д16. В качестве ИК исследованы триазолы, моно- и дикарбоксилаты, фосфонаты, кислые диалкилфосфаты, порфирины.

Ещё в 70-х XX в. установлено [8], что в нейтральных растворах железо можно перевести в пассивное состояние без образования на его поверхности оксидной пленки, только за счет адсорбции анионов органических ингибиторов. Это явление, названное «безоксидной» пассивацией железа, оказалось важным для теории и практики противокоррозионной защиты.

Эллипсометрическим методом в 1989 году сотрудниками ИФХЭ РАН была доказана адсорбционная пассивация железа анионами фенилантранилата натрия (Рисунок 1) в боратном буферном растворе [9]. Натриевая соль фенилантраниловой кислоты $C_6H_5NHC_6H_4COONa$ (ФАН), являющаяся ИК анионного типа, подавляет растворение железа в нейтральной среде, переводя его в пассивное состояние.

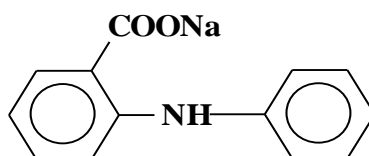


Рисунок 1. Структурная формула фенилантранилата натрия (ФАН)

С помощью кулонометрического анализа пассивного Fe «*in situ*» показано, что присутствие ФАН в нейтральном растворе препятствует окислению железа. Однако происходит пассивация благодаря образованию тонкого оксидного слоя, не способного обнаружиться кулонометрическим методом, либо сам ФАН может выступать пассиватором поверхности железа за счет его адсорбции, было не ясно. Состав поверхностных слоев на железе, выдерживаемом в растворе ФАН, исследовался методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, дифракции электронов на отражение и масс-спектроскопии вторичных ионов. Результаты этих исследований подтвердили антиокислительный характер взаимодействия с железным электродом пассивирующего раствора при высоких концентрациях ФАН ($\geq 0,05$ моль/л). Однако все эти методы связаны с изъятием электрода из раствора и с погрешностями, возникающими при переносе электрода по воздуху в камеру спектрометра. Представлялось целесообразным исследовать механизм пассивации методом «*in situ*» – эллипсометрическим методом.

Электрод из железа помещали в электрохимическую ячейку с боратным буферным раствором (pH 7,36) без и с добавкой ФАН. Перед проведением электрохимических измерений образованную на воздухе пленку оксида удаляли катодной поляризацией электрода при $E = -0,65$ В (относительно нормального водородного электрода) в течение 15 мин. О полноте восстановления оксида судили по достижению постоянства углов Δ и Ψ . Окисление поверхности происходило путем переключения потенциала скачком в анодную область, соответствующую пассивному состоянию железа. Проводили три серии опытов: восстановление и окисление поверхности железа в чистом буфере (I), в том же буфере, содержащем ФАН (II), и третий вариант (III), когда после восстановления поверхности, не отключая потенциала, буферный раствор заменяли на ингибированный раствор, а затем проводили окисление электрода.

В таблице 1 приводится изменение эллипсометрических параметров $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ и $\delta\Psi = \Psi - \Psi_0$ во времени при $E = -0,65$ В. Δ_0 и Ψ_0 – значения параметров поверхности

в первых двух случаях перед наложением потенциала, а в третьем – восстановленной поверхности. Известно, что положительное приращение $\delta\Delta$ соответствует удалению с поверхности различных пленок, а отрицательное – росту пленки.

Таблица 1. Изменение эллипсометрических параметров во времени при $E = -0,65$ В.

Время t , мин	I		II		III	
	$\delta\Delta$	$\delta\Psi$	$\delta\Delta$	$\delta\Psi$	$\delta\Delta$	$\delta\Psi$
1	+4,56	-0,42	+1,16	-0,12	+0,04	+0,01
2	+4,74	-0,37	+3,02	-0,54	+0,03	+0,01
3	+4,76	-0,37	+3,74	-0,69	+0,04	+0,03
4	+4,82	-0,38	+3,99	-0,72	+0,03	+0,03
5	+4,84	-0,39	+4,09	-0,74	0	+0,04
10	+4,92	-0,37	+4,12	-0,7	-0,03	+0,04
15	+4,92	-0,36	+4,11	-0,67	-0,12	+0,06
20	+4,93	-0,36	+4,07	-0,66	-0,21	+0,08
25	+4,93	-0,36	+4,02	-0,65	-0,3	+0,09
30	+4,94	-0,35	+3,97	-0,64	-0,4	+0,11
35	+4,93	-0,34	+3,91	-0,64	-0,44	+0,1

В первом случае положительное приращение $\delta\Delta$ указывает на «восстановление поверхности», что согласуется с термодинамической оценкой: при $E = -0,65$ В невозможно образование ни одного из оксидов железа. Поверхность, согласно кулонометрическим исследованиям, восстанавливается в течение 10 мин. Похожую картину наблюдали, когда восстановление электрода проводили в присутствии ФАН. Однако в этом случае, судя по изменению знака и абсолютной величины, после восстановления поверхности через 10 мин $|\delta\Delta|$ уменьшается, что свидетельствует о начале роста пленки. Растущая пленка не является оксидом железа, ее образование логичней связывать с адсорбцией ФАН. В пользу такого предположения свидетельствует и тот факт, что после восстановления поверхности электрода в боратном буфере и замены электролита на раствор ФАН (столбец III) в течение первых 5 мин изменения $\delta\Delta$ и $\delta\Psi$ лежат в пределах ошибки измерения, а затем меняются так, как будто на «чистом» железе начинается рост пленки. Поскольку рост пленки при $E = -0,65$ В на железе в растворе ФАН мы связываем с его адсорбцией. Из изменения эллипсометрических параметров от концентрации ФАН получаем изотерму его адсорбции.

Для выяснения связи ингибирующего действия органических анионов с адсорбируемостью соединений исследовали адсорбцию из водных растворов замещенных ФАН: мефенаминовой $[2,3(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (МЕФН), N-(3-дифторметилтиофенил)-антраниловой $[3-(\text{SCHF}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (ДФТ) и флюфенаминовой $[3-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (ФФН).

Таблица 2. Адсорбционные постоянные и свободная энергия адсорбции $-\Delta G_a^0$ ФАН, ФФН, ДФТ и МЕФН при их адсорбции на восстановленной ($E = -0,65$ В) и окисленной поверхности ($E = 0,2$ В) железа из боратного буфера рН 7,4.

Вещество	$E = -0,65$ В	$E = 0,2$ В
ФАН	$\text{BC} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a \cdot \Theta)$ $a = 1,6$ $B = 10,80 \text{ л/моль}$ $-\Delta G_a^0 = 15,60 \text{ кДж/моль}$	$\text{BC} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a \cdot \Theta)$ $a = 2,1$ $B = 18,00 \text{ л/моль}$ $-\Delta G_a^0 = 16,80 \text{ кДж/моль}$
МЕФН	$\text{BC} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a \cdot \Theta)$ $a = 0,25$ $B = 301,6 \cdot 10^5 \text{ л/моль}$ $-\Delta G_a^0 = 40,5 \text{ кДж/моль}$	$\text{BC} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a \cdot \Theta)$ $a = 1,3$ $B = 1300 \text{ л/моль}$ $-\Delta G_a^0 = 27,25 \text{ кДж/моль}$
ДФТ	$\Theta = (1/f) \ln[B_{\max} \cdot C]$ $f = 3,1$ $B = 2,54 \cdot 10^6 \text{ л/моль}$ $-\Delta G_a^0 = 45,7 \text{ кДж/моль}$	$\Theta = (1/f) \ln[B_{\max} \cdot C]$ $f = 4,0$ $B = 4,29 \cdot 10^6 \text{ л/моль}$ $-\Delta G_a^0 = 46 \text{ кДж/моль}$
ФФН	$\Theta = (1/f) \ln[B_{\max} \cdot C]$ $f = 2,0$ $B = 2,11 \cdot 10^8 \text{ л/моль}$ $-\Delta G_a^0 = 56,5 \text{ кДж/моль}$	$\Theta = (1/f) \ln[B_{\max} \cdot C]$ $f = 2,17$ $B = 12,69 \cdot 10^6 \text{ л/моль}$ $-\Delta G_a^0 = 49,6 \text{ кДж/моль}$

Из поляризационных исследований, а именно, снятие анодных поляризационных кривых железа в боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л NaCl, следует, что при концентрации 2 ммоль/л МЕФН облегчает пассивацию и стабилизирует пассивное состояние электрода, увеличивая его потенциал питтингообразования $-E_{\text{пт}}$. При увеличении $C_{\text{ин}}$ происходит самопроизвольная пассивация железа, и усиливается защита металла от локальной депассивации. По защитным свойствам МЕФН заметно превосходит ФАН, что объясняется

присутствием в его структуре электронодонорных CH_3 -групп, придающих гидрофобность соединению.

Другое производное ФАН – ФФН по пассивирующему действию мало отличается от МЕФН, но лучше препятствует локальной депассивации железа. При увеличении $C_{\text{ин}}$ область пассивного состояния железа еще больше расширяется.

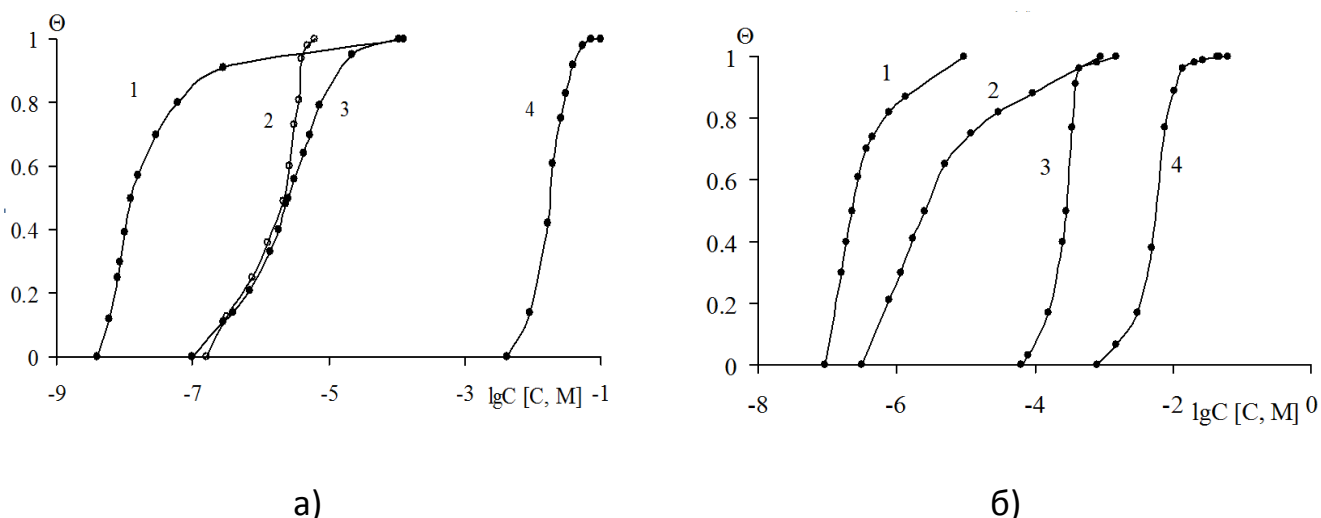


Рисунок 2. Изменение эллипсометрического угла Δ (а) и степени заполнения поверхности Θ (б) от концентрации ингибиторов ФФН (1), ДФТ (2), МЕФН (3) и ФАН (4) в боратном буфере с pH 7,4 при $E = -0,65$ В на поверхности железа.

На Рисунке 2а представлены зависимости изменения эллипсометрического угла Δ на восстановленной поверхности железа от концентрации ФФН, ДФТ, МЕФН и ФАН. Адсорбция ФФН, ДФТ и МЕФН, как и ФАН, ограничивается только образованием мономолекулярного слоя (Рисунок 2).

Проведем сравнение адсорбционных характеристик (Таблица 2) для ФАН и его замещенных. Все исследованные производные ФАН обладают большей величиной $-\Delta G_a^0$, чем незамещенное соединение. Для однотипных R (электроноакцепторных) соединений адсорбция усиливается с увеличением их полярности, отражаемой σ -константами Гаммета. Так, ДФТ (для SCHF_2 -группы $\sigma = 0,33$) адсорбируется существенно лучше ФАН ($\sigma_{\text{H}} = 0,0$), но заметно слабее ФФН ($\sigma_{\text{CF}_3} = 0,43$).

Высокие величины $-\Delta G_a^0$, существенно превосходящие таковую для ФАН, позволяют предположить хемосорбционное взаимодействие анионов ИК с восстановленной поверхностью железа. В пользу этого предположения также выступают и результаты исследования десорбции ИК.

После восстановления оксида на электроде (20 мин) в боратный раствор добавили МЕФН в количестве $\lg C_{\text{МЕФН}} = -4,74$, соответствующем по изотерме адсорбции (Рисунок 3, кривая 1) условному монослойному заполнению поверхности.

Приблизительно за 6 ч достигается постоянство эллипсометрических углов, что указывает на установление адсорбционного равновесия. После замены ингибированного раствора на чистый боратный буфер эллипсометрические углы фиксировались в течение 4 ч, при этом изменения углов не превышали обычной ошибки измерений (Рисунок 3, кривая 1).

Из электрохимических и эллипсометрических экспериментов установлена связь между пассивирующими, защитными и адсорбционными свойствами замещенных ФАН при ингибировании коррозии железа в нейтральных средах. Наиболее эффективным из исследованных солей является ФФН, что объясняется его лучшей адсорбируемостью и хемосорбционным характером связи с поверхностью железа.

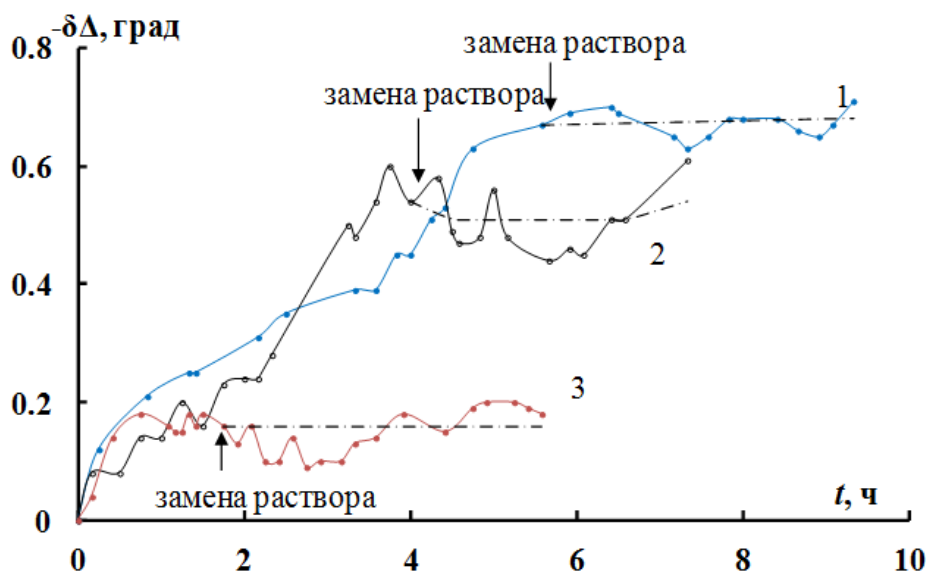


Рисунок 3. Изменение эллипсометрического угла Δ : (1) при адсорбции МЕФН на поверхности восстановленного железа зонной плавки ($E = -0,65 \text{ В}$) с $\lg C_{\text{МЕФН}} = -4,74$ из нейтрального боратного буфера и замене ингибированного раствора чистым боратным буфером; (2) – при адсорбции ФФН на поверхности восстановленного железа зонной плавки ($E = -0,65 \text{ В}$) с $\lg C_{\text{ФФН}} = -3,0$ (выдержка до $\Theta = 0,5$) из нейтрального боратного буфера и замене ингибированного раствора чистым боратным буфером; (3) – при адсорбции ФФН на поверхности восстановленного железа зонной плавки ($E = -0,65 \text{ В}$) с $\lg C_{\text{ФФН}} = -8,0$ (концентрация соответствует $\Theta = 0,2$) из нейтрального боратного буфера и замене ингибированного раствора чистым боратным буфером.

Представленные результаты свидетельствуют о прочной адсорбции анионов замещенных ФАН на восстановленной поверхности железа, как полностью сформировавшейся монослойной пленки, так и в случае, когда поверхность металла покрыта ингибитором лишь частично. Сопоставляя данные по адсорбции анионов ароматических аминокислот, с результатами поляризационных исследований, можно прийти к выводу, что лучшие пассивирующие свойства замещенных ФАН связаны с их лучшей адсорбируемостью на восстановленной поверхности железа.

Совсем недавно нами были проведены исследования замещенных 1,2,3-бензотриазолов (БТА) на поверхности окисленной меди в нейтральном боратном буфере pH 7,4 [10]. В серии производных БТА исследовали три соединения: 5-хлорБТА, 5-метилБТА и 5-пентилБТА с общей формулой $R-C_6H_4N_3$. Была проведена серия поляризационных и адсорбционных экспериментов, из которых были выведены несколько зависимостей:

1. Свободная энергия адсорбции $-\Delta G_a^0$ увеличивается в ряду БТА < 5-CH₃-БТА < 5-Cl-БТА < 5-C₅H₁₁-БТА, что совпадает с порядком увеличения гидрофобности этих соединений.
2. При адсорбции исследуемых замещенных БТА на меди величина $-\Delta G_a^0$ этих триазолов линейно возрастает вместе с логарифмом коэффициента распределения ($\log P$), характеризующего гидрофобность.
3. Логарифм минимальной концентрации БТА и его производных, достаточной для обеспечения самопроизвольной пассивации меди в боратном буфере (pH 7,4), содержащем 10 ммоль/л NaCl, и его защитного эффекта линейно коррелируют с $\log P$.

На Рисунке 4 приведены экспериментальные зависимости абсолютных величин $-\delta\Delta$ от $\lg C$ исследуемых ИК в боратном буфере.

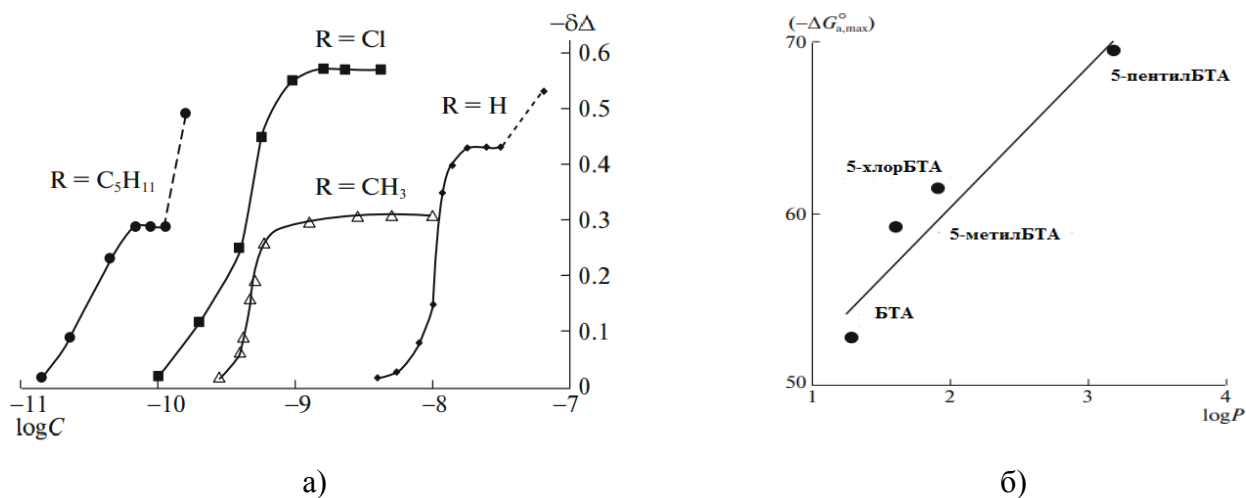


Рисунок 4. Зависимость изменения эллисометрического угла Δ от концентрации БТА и его замещенных на окисленной меди при $E = 0,0$ В (а) и корреляция коэффициента гидрофобности и величины свободной энергии адсорбции замещенных БТА (б) в нейтральном боратном буфере pH 7,4.

Значения B_{\max} , B_{\min} , $-\Delta G_{a,\min}^0$, $-\Delta G_{a,\max}^0$ приведены в Таблице 3. В ней указаны величины констант кислотной диссоциации pK_a и логарифм коэффициента распределения исследуемого соединения в системе двух несмешивающихся жидкостей октанол – вода $\log P$ (параметр гидрофобности Ханша).

Таблица 3. Константа кислотной диссоциации pK_a , коэффициент гидрофобности $\log P$ и константы адсорбционного равновесия B_{\max} и B_{\min} в зависимости от химической структуры ИК ряда бензотриазолов. Значения pK_a и $\log P$ были рассчитаны в программе *ACD LABS*.

Ингибиторы	pK_a	$\log P$	B_{\max}	B_{\min}	$-\Delta G_{a, \min}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{a, \max}^0$, кДж/моль
БТА	8,38	1,29	$23,2 \cdot 10^8$	$17,2 \cdot 10^8$	51,8	52,5
5-CH ₃ -БТА	8,70	1,61	$3,7 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{10}$	58,5	59,2
5-Cl-БТА	5,46	1,92	$9,5 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^{10}$	59,3	61,5
5-C ₅ H ₁₁ -БТА	9,4	3,19	$20,5 \cdot 10^{11}$	$7,2 \cdot 10^{11}$	66,4	69,1

Адсорбция молекул *R*-БТА происходит на поверхности медного электрода из сильно разбавленных растворов этого соединения при $C = 10^{-11} - 10^{-10}$ моль/л, что видно из изменения эллипсометрического параметра $\delta\Delta$ (Рисунок 4а). Выход на плато (при котором определяемый параметр $\delta\Delta$ становится постоянным) достигается при изменении концентрации лишь в пределах одного порядка величины. Естественнo предположить, что адсорбированные молекулы ингибитора занимают небольшую долю площади поверхности, локализуются лишь вблизи наиболее активных центров и, возможно, вытесняют часть адсорбированных молекул кислорода и гидроксильных групп с поверхности меди.

После формирования условного монослоя, происходят дальнейшие изменения эллипсометрического угла Δ во времени. Это связано с тем, что катионы меди, медленно накапливающиеся в растворе, образуют комплексные соединения с ИК, которые начинают адсорбироваться и формировать второй и последующие слои. По этой причине, формирование второго слоя показано на изотермах БТА и 5-C₅H₁₁-БТА пунктирной линией (Рисунок 4).

На меди и цинке адсорбционными и поляризационными экспериментами проводили изучение серии замещенных натриевых солей малоновой кислоты в нейтральном буфере pH 7,4 [11, 12].

Электрохимическое и коррозионное поведение меди в водных растворах натриевых солей алкилмалоновых кислот с длиной алкильной группы $n = 0, 2, 4, 7$ и 9 изучалось методами эллипсометрии, электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), потенциодинамической поляризации и коррозионных испытаний [11]. Добавление солей алкилмалоновых кислот в концентрации $C_{\text{ин}} = 0,002$ моль/л к боратному буферному раствору (pH 7,4), содержащему 0,01 моль/л NaCl, замедляет анодное растворение меди, сдвигает потенциал ее локальной депассивации и снижает катодное восстановление кислорода. Чем больше длина алкильной группы в структуре соединения, тем сильнее выражены эти эффекты. Также адсорбционная прочность алкилмалоната

возрастает с увеличением длины алкильной группы и адекватно описывается полным уравнением изотермы Темкина. Стандартная свободная энергия адсорбции этих анионов на окисленной поверхности меди при $E=0,0$ В составляет 47,7 кДж/моль для малоната натрия и 83,9 кДж/моль для нонилмалоната натрия. Это свидетельствует о химической связи анионов дикарбоксилатов с поверхностью меди. Измерения импеданса меди в 0,01 моль/л растворе NaCl без и с добавлением 0,002 моль/л нонилмалоната натрия показали, что спустя 20 ч испытаний степень защиты, рассчитанная по значениям поляризационного сопротивления, достигает 99%.

Коррозионные испытания меди в 0,01 моль/л растворе NaCl, проведенные в течение 7 суток в присутствии солей алкилмалоновых кислот с $n=0, 2, 4, 7$ и 9 , показали, что защитный эффект возрастает как с увеличением $C_{ин}$, так и с увеличением длины алкильной группы. В диапазоне концентраций $C_{ин}$ от 0,5 до 3 ммоль/л степень защиты меди анионом малоната увеличивается с 26 до 76%, а нонилмалоната – с 66 до 95%, что подтверждает наилучшую эффективность.

Адсорбция малоната натрия и его алкилзамещенных производных изучалась и на цинке в боратном буферном растворе pH 7,4 и их защитное действие на окисленной поверхности в водном растворе хлорида натрия с концентрацией $C_{NaCl}=0,01$ моль/л [12]. Показано, что адсорбция изучаемых соединений на цинке при $E=0,2$ В адекватно описывается полным уравнением изотермы Темкина. На окисленной поверхности цинка: с возрастанием числа углеродных атомов возрастает и адсорбционная способность (Рисунок 5б). В этом случае, адсорбция производных малонатов происходит в области более высоких концентраций, чем на меди. Например, нонил-малонат натрия на меди адсорбируется в области $lgC=-13,8$ и при $lgC=-11,9$ начинается формирование его монослоя. На цинке нонил-малонат начинает адсорбироваться на порядок позже при $lgC=-12,6$ и только достигая $lgC=-11,6$ появляется выход на плато. Следовательно, на цинке значения свободных энергий адсорбции будут ниже, чем в случае меди.

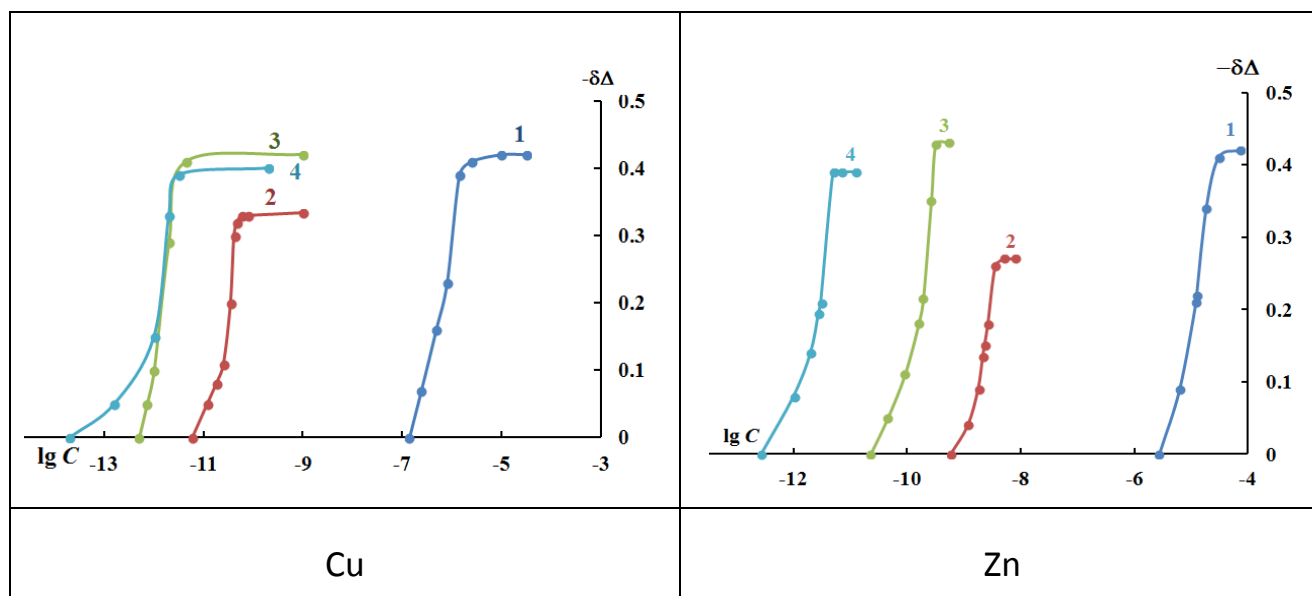


Рисунок 5. Зависимость изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) для меди и цинка от логарифма концентрации натриевых солей дикарбоновых кислот: 1 – малоновой, 2 – этилмалоновой (C_2), 3 – бутилмалоновой (C_4), 4 – нонилмалоновой (C_9) в боратном буферном растворе pH 7,4 на окисленной поверхности электрода.

Рассчитанная величина стандартной свободной энергии нонилмалоната натрия (76,7 кДж/моль) в 2 раза выше, чем у самих малонат-аниона (38,7 кДж/моль). Столь высокие значения энергий свидетельствуют о хемосорбционном взаимодействии анионов с окисленной поверхностью цинка.

Таблица 4. Физико-химические характеристики алкилмалонатов: $\log P$, $\log D$ малоната натрия и его замещенных для медного и цинкового электродов, минимальные и максимальные значения свободной энергии адсорбции. Величины $\log D$ и $\log P$ рассчитаны с помощью программы *ACD Labs*.

Вещество	$\log P$	$\log D$	$-\Delta G_{a, \max}^0$,	$-\Delta G_{a, \min}^0$
			кДж/моль Cu	кДж/моль Zn
C_0 -малонат	-0,56	-5,26	47,7	38,7
C_2 -малонат	0,32	-4,38	69,4	59,1
C_4 -малонат	1,38	-3,27	77,7	66,7
C_9 -малонат	4,04	-0,62	83,9	76,7

Коррозионные испытания цинковых пластин в хлоридном растворе с добавлением алкилмалонатов натрия показали, что малонат натрия и этилмалонат оказались более эффективными ИК для цинка, чем нонилмалонат [12]. Причём

увеличение $C_{\text{ин}}$ этих соединений сперва увеличивает степень защиты цинка, а затем снижает её. Предполагается, что помимо адсорбции, малонат и алкилмалонаты способны образовывать растворимые комплексные соединения с катионами цинка, и их конкуренция друг с другом затрудняет защиту металла.

В следующем исследовании изучены эффекты, возникающие при коррозии металлов (высвобождение ионов и связанные с этим изменения оптических свойств поверхности). Были сопоставлены результаты, полученные с помощью потенциодинамических экспериментов и зондирования поверхности *in situ* методом эллипсометрии [13]. Исследования проводились на нержавеющей стали AISI 304 и 316 в фосфатном буферном солевом растворе и в модифицированной среде Дульбекко при pH 7,4. В обеих средах сталь 304 более подвержена коррозии, чем сталь марки 316. Сталь 316 показывает более высокий потенциал коррозии и более высокую плотность тока коррозии в фосфатном растворе, чем в среде Дульбекко, а для стали 304 поведение противоположно.

Эллипсометрия продемонстрировала более высокую чувствительность, чем потенциодинамические эксперименты к модификации поверхности в катодной области потенциалов. В среде Дульбекко происходит удаление поверхностного слоя при отрицательном потенциале и дальнейшая репассивация с ростом потенциала. В фосфатном буфере поверхностный слой начинал расти сразу же. Рентгеноэлектронные спектры этого слоя, сформированного в фосфатном буфере, согласуются с поверхностным слоем фосфата железа.

Результаты коррозионных испытаний нержавеющей стали в обеих рабочих средах показывают, что для марок стали SS 304 и 316 характерно удаление поверхностного слоя в течение первых 2–3 мин и дальнейший параболический рост пассивного слоя при потенциодинамических испытаниях в среде Дульбекко. По эллипсометрическим результатам для стали SS 304 защитный слой растет одностадийно, в то время как для стали SS 316 пассивный слой растет в две стадии.

Исследование поверхностных явлений в водных растворах неионогенных полимеров имеет многие трудности, связанные с крайне слабой концентрационной зависимостью поверхностного натяжения в широком диапазоне концентраций [14]. Слабая концентрационная зависимость поверхностного натяжения в области разбавленных растворов, где поверхностное натяжение существенно отклоняется от нуля. Аналогичные экспериментальные результаты были получены ранее для растворов поливинилпирролидона (ПВП) [15]. Аномальное поведение при относительно высоких концентрациях также характерно для динамических поверхностных свойств полимерных растворов при разбавлении. Сильное падение поверхностного натяжения сопровождается ещё более резким увеличением динамической поверхностной эластичности, как наблюдалось для растворов ПВП [16, 17] и полиэтиленгликоля (ПЭГ) [16]. Дополнительную информацию об адсорбционных пленках полимеров на поверхности жидкости можно получить,

измеряя адсорбцию и толщину поверхностного слоя методом нейтронной рефлектометрии. Но, к сожалению, плотность длины рассеяния нейтронов ПВП мала, и этот полимер практически не виден в эксперименте по нейтронной рефлектометрии [18]. По этой причине проводилось эллипсометрическое исследование растворов ПВП и ПЭГ, используя современную версию этой экспериментальной методики, позволяющую точно измерять параметры адсорбционного слоя [19]. Эллипсометрия достаточно часто использовалась для исследования адсорбционных пленок природных полимеров [20, 21].

В связи с тем, что эта область исследований не относится к коррозионной науке, то обсуждения результатов этой тематики оставим открытым.

Выводы

Эллипсометрический метод изучения адсорбции анионов органических веществ на поверхности металлов, получивший широкое распространение в 70-е годы, и в настоящее время также актуален. Этим методом исследована адсорбция на поверхности многих металлов и сплавов из нейтральных и слабощелочных растворов в широком интервале потенциалов. Из полученных изотерм адсорбции определяется величина свободной энергии адсорбции и из этого делается вывод о взаимодействии аниона ИК с адсорбатом. Также, имеется возможность определения толщины адсорбированного слоя и ориентация анионов в нём.

Список литературы

1. A.G. Akimov, I.L. Rozenfel'd, Optical Methods in Corrosion-electrochemical Studies, *Russ. Chem. Rev.*, 1974, **43** (4), 251–262. doi: [10.1070/RC1974v043n04ABEH001804](https://doi.org/10.1070/RC1974v043n04ABEH001804)
2. В.И. Пшеницын, М.И. Абаев и Н.Ю. Лызлов, *Эллипсометрия в физико-химических исследованиях*, Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1986, 152 с.
3. А.В. Ржанов, К.К. Свиташев, А.И. Семененко, Л.В. Семененко и В.К. Соколов, *Основы эллипсометрии*, Новосибирск: Наука, 1978, 424 с.
4. McCrackin, A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurement, Natl. Bur. Std., Technical Note 479, Washington, 1969.
5. F.L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg and H. Steinberg, Measurement of the Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry, *J. Res. Natl. Bur. Std.–A. Physics and Chemistry*, 1963, **67A**, no. 4, 363–377. doi: [10.6028/jres.067A.040](https://doi.org/10.6028/jres.067A.040)
6. N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, The use of ellipsometry for studying adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 1. Methods for obtaining adsorption isotherms, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 4, 1716–1733. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-20](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-20)

-
7. N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, The use of ellipsometry for studying the adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 2. Adsorption of salts of organic acids and azoles, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 560–585. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-10)
 8. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, New York and London: Plenum Press, 1996, 283 p.
 9. Н.П. Андреева и Ю.И. Кузнецов, Эллипсометрическое изучение адсорбции фенилантранилат-аниона на железе, *Защита металлов*, 1989, **25**, № 2, 214.
 10. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Buffer Borate, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no 8, 1410–1417. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 11. I.A. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and Yu.A. Kovygin, Protection of copper against corrosion in neutral solutions by salts of 2-alkylmalonic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1401–1417. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-29](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-29)
 12. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, Kh.S. Shikhaliev and Yu.A. Kovygin, Adsorption and protective properties of alkylmalonic acids' derivatives on zinc in a neutral chloride solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 2438–2453. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-30](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-30)
 13. M.V. Vinnichenko, M.T. Pham, T. Chevolleau, L.V. Poperenko, M.F. Maitz, In situ ellipsometric investigation of stainless steel corrosion behavior in buffered solutions with amino acids, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **207**, 176–182.
 14. B.A. Noskov, A.V. Akentiev, D.O. Grigoriev, G. Loglio and R. Miller, Ellipsometric study of nonionic polymer solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **282**, 38–45. doi: [10.1016/j.jcis.2004.08.068](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.068)
 15. Q.R. Huang, C.H. Wang, Surface laser light scattering studies of the air/poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-water solution interface, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 6546–6552. doi: [10.1063/1.472463](https://doi.org/10.1063/1.472463)
 16. B.A. Noskov, A.V. Akentiev, A.Yu. Bilibin, D.O. Grigoriev, G. Loglio, I.M. Zorin and R. Miller, Adsorption kinetics of non-ionic polymers: an ellipsometric study, *Mendeleev Commun.*, 2005, **15**, 198–200. doi: [10.1070/MC2005v015n05ABEH002040](https://doi.org/10.1070/MC2005v015n05ABEH002040)
 17. B.A. Noskov, A.V. Akentiev, D.O. Grigoriev, G. Loglio and R. Miller, Ellipsometric study of nonionic polymer solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **282**, no. 1, 38–45. doi: [10.1016/j.jcis.2004.08.068](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.068)
 18. I.P. Purcell, R.K. Thomas, J. Penfold and A.M. Howe, Adsorption of SDS and PVP at the air/water interface, *Colloids Surf., A*, 1995, **94**, 125–130. doi: [10.1016/0927-7757\(94\)02980-6](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02980-6)

-
19. M. Harke, R. Teppner, O. Schulz, H. Orendi and H. Motschmann, Description of a single modular optical setup for ellipsometry, surface plasmons, waveguide modes, and their corresponding imaging techniques including Brewster angle microscopy, *Rev. Sci. Instr.*, 1997, **68**, 3130–3134. doi: [10.1063/1.1148256](https://doi.org/10.1063/1.1148256)
 20. J.A. De Feijter, J. Benjamins and F.A. Veer, Ellipsometry as a tool to study the adsorption behaviour of synthetic and biopolymers at the air-water interface, *Biopolymers*, 1978, **17**, 1759–1772. doi: [10.1002/bip.1978.360170711](https://doi.org/10.1002/bip.1978.360170711)
 21. D.E. Graham and M.C. Phillips, Proteins at liquid interfaces: III. Molecular structures of adsorbed films, *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, **70**, 427–439. doi: [10.1016/0021-9797\(79\)90050-x](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90050-x)

Monitoring of Ellipsometric Parameters for Studying Adsorption of Organic Compounds on Metal Surfaces from Aqueous Solutions

N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina

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

*E-mail: magafonkina10@gmail.com, andrnin@mail.ru

Abstract

The article presents an analysis of the application of the ellipsometric method for studying the adsorption of organic compounds on metal surfaces in aqueous neutral solutions. The interaction of both individual compounds and their substituted compounds on the surface of copper, zinc and iron from a neutral borate buffer pH 7.4 is considered. The dependence of the free energy of adsorption on the physicochemical characteristics of a number of compounds is revealed.

Keywords: *ellipsometry, adsorption isotherm, corrosion inhibitor, free energy of adsorption, monolayer, multilayers.*

УДК 620.193.82

Влияние N- и S-содержащих органических соединений на процесс электроосаждения меди и микологическая стойкость полученных покрытий

А.А. Михеева и М.А. Агиевич*

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: agievichmaria@mail.ru

Аннотация

В работе изучено влияние роданина на водородное охрупчивание при электроосаждении меди из этилендиаминового электролита и коррозионное разрушение полученных медных покрытий под действием *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*. Введение роданина в электролит позволяет увеличить выход меди по току, повысить защитные качества покрытия и уменьшить наводороживание электротехнических компонентов, что повысит их надежность и долговечность. Установлена эффективность введения в этилендиаминовый электролит меднения роданина в концентрации 5 ммоль/л, как ингибитора и наводороживания при электроосаждении стали и микромицетной коррозии под действием *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*.

Ключевые слова: меднение, наводороживание, ингибиторы коррозии, микробиологическая коррозия, выход по току, микологическая коррозия, этилендиаминовый электролит.

Поступила в редакцию 13.10.2025 г. После доработки 14.10.2025 г.; Принята к публикации 14.10.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-17-34](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-17-34)

Введение

Микробиологическая коррозия – процесс разрушения металла под воздействием микроорганизмов. По данным [1], более 50% коррозионных повреждений техники, эксплуатируемой в природных условиях, связано в той или иной мере с воздействием микроорганизмов, в частности, микромицетов. Непосредственное отношение к коррозии металлов имеют лишь микроскопические грибы – микромицеты [2, 3]. Грибы активно участвуют в разложении органических останков и в почвообразовании.

Повреждая различные промышленные материалы, микроскопические грибы наносят большой экономический ущерб.

Метаболиты многих микроскопических грибов вызывают коррозию чёрных и цветных металлов [4]. Биокоррозия под действием грибов характерна для атмосферных и почвенных условий. В результате жизнедеятельности организмов разрушается пассивная защитная плёнка металлов и сплавов, и поверхность металла активируется. Всё это способствует протеканию электрохимических реакций, ускорению анодного процесса ионизации металла и возрастанию скорости коррозии. В коррозионном процессе существует несколько путей: 1) непосредственное воздействие продуктов метаболизма (CO_2 , NH_3 , органические и неорганические кислоты); 2) образование метаболитов, которые могут действовать как деполяризаторы или промоторы коррозионных реакций; 3) метаболические циклы микроорганизмов, являющиеся отдельными звеньями коррозионных реакций.

Развитие микромицетной коррозии можно представить четырьмя стадиями [5]: 1) прораствание спор в соответствии с адаптивными возможностями культуры, стимулирующее контактный обмен; 2) рост мицелия с последующим формированием визуально наблюдаемых колоний гриба, локальное накопление метаболитов и проявление их коррозионной агрессивности; 3) развитие коррозионного процесса, разрушающее действие ферментов на полимерные, лакокрасочные и металлические покрытия; 4) обильное спорообразование грибов, локализация коррозионных повреждений, возникновение катодных зон.

Часто участие микроорганизмов сводится лишь к созданию агрессивных сред, в которых ускоряется анодный процесс коррозии. Микромицеты обладают специфическими ферментами, которые вызывают разнообразные химические превращения сложных субстратов, труднодоступные многим другим микроорганизмам. Особенно опасным метаболитом, вызывающим питтинговую коррозию, является щавелевая кислота [4]. Практически все ионы металлов образуют комплексные соединения с метаболитами МО: аминокислотами, пептидами, нуклеиновыми и карбоновыми кислотами, ферментами, полифосфатами. Для аминокислот установлено ступенчатое комплексообразование с металлами. Прочность связи в таких соединениях убывает в порядке: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} [6].

Повреждение может наступать как при непосредственном контакте мицелия с поверхностью металла, так и при прямом или косвенном влиянии продуктов метаболизма грибов. Внедрение гифов грибов в определённые участки поверхности образца можно рассматривать как первичный механизм повреждения, а действие продуктов их метаболизма – как вторичный.

По зарубежным данным, в среднем только одно из 4 тыс. соединений, испытанных в качестве потенциальных биоцидов, оказывается практически приемлемым [7–10]. Наиболее эффективна защита стальных материалов от коррозии

и наводороживания с помощью ингибиторов (ИК). Ингибиторы коррозии должны обеспечивать высокую степень защиты металла ($Z \geq 90\%$) [11] и соответствовать требованиям экологии, а они в последнее время, в том числе и к ИК, ужесточаются.

Важную роль в решении задачи по повышению срока службы металлопродукции играют защитные покрытия, использование которых позволяет увеличить стойкость и долговечность стальных изделий и являются одним из эффективных путей снижения потерь металла от коррозии [12].

Металлические покрытия наносят для защитных и защитно-декоративных целей. Медные покрытия не применяются как самостоятельные антикоррозионные покрытия, в следствие их малой устойчивости в атмосферных условиях. Медные покрытия не могут также рассматриваться как защитно-декоративные. В условиях с небольшой относительной влажностью медные покрытия тускнеют. При повышенной влажности на беспористых покрытиях со временем образуется зеленая патина, а в порах пористого медного покрытия проявляется рыжий цвет продуктов окисления стали – металла основы. Однако медные покрытия применяют в системах многослойных покрытий Cu–Ni–Cr. Вследствие высокой электропроводности медные покрытия незаменимы в электронике, связи и других цифровых областях, при производстве печатных плат, контактов, электротранзисторов, шин и других электротехнических компонентов [13]. На сегодняшний день большое внимание уделяется атмосферной биотической коррозии меди и медьсодержащих материалов, однако биокоррозия металлической меди изучена мало [14]. Металлическая медь проявляет небольшую токсичность к *Aspergillus niger*. Микромицет может колонизировать поверхность и развиваться в непосредственном контакте с медью [4].

При электроосаждении меди из водных растворов электролитов (в том числе диаминового электролита) на катоде одновременно с разрядом ионов металла происходит разряд ионов водорода. Адсорбированный водород может проникать вглубь металла основы и вызывать изменение физико-химических свойств электроосадков. Наводороживание приводит к снижению пластичности стали и уменьшению ее прочности.

Органическое соединение роданин (ОС), исследованное как ингибитор микологической коррозии и наводороживания, относится к классу тиазолидинонов. Роданин обладает противосудорожным, антибактериальным, противовирусным и противодиабетическим действием. ОС как хелатирующий агент из-за его уникальной тиокарбонильной группы может применяться в аналитических процедурах, связанных с исследованием фермента таназы, который отвечает за расщепление в микологических культурах танинов. В экологических технологиях очистки водных сред от ионов переходных металлов роданин используют в качестве хелатирующего агента. Это соединение также используют при синтезе функциональных материалов, производстве сенсоров для тяжёлых металлов и создании ингибиторов коррозии.

Целью данной работы было исследование влияния роданина на наводороживание стальной основы при электроосаждении меди из этилендиаминового электролита, физико-механические свойства медных покрытий и на скорость микробиологической коррозии в присутствии двух видов дейтеромицетов.

Методика эксперимента

Электроосаждение меди проводили при комнатной температуре и плотностях тока (D_k) от 1.0 до 4.0 А/дм² в этилендиаминовом электролите следующего состава (г/л): CuSO₄·5H₂O – 125; C₂H₈N₂, осн. 70% – 120; H₂SO₄ (конц.) – 60. Для удаления примесей электролит прорабатывали 4 часа при $D_k = 1.0$ А/дм².

ОС (Рисунок 1) вводили в электролит в различных концентрациях (ммоль/л): 1, 2 и 5.

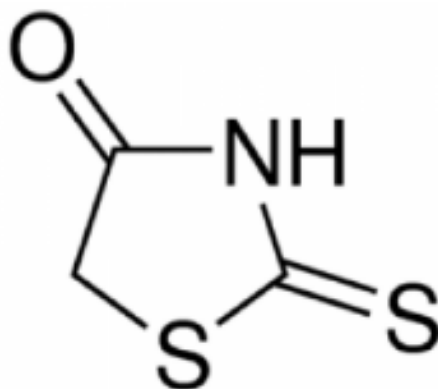


Рисунок 1. Структурная формула ОС.

Влияние состава электролита на катодный процесс электроосаждения меди изучали на плоских образцах 40×40×1.5 мм из конструкционной углеродистой стали обыкновенного качества Ст3 (Таблица 1). Перед покрытием образцы шлифовали, обезжиривали венской известью с последующей тщательной промывкой проточной водой и споласкивали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали.

Таблица 1. Химический состав Ст3.

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	N	Cu	As	Fe
0.14– 0.22	0.15– 0.3	0.4– 0.65	до 0.3	до 0.05	до 0.04	до 0.3	до 0.008	до 0.3	до 0.08	остальное

Время электролиза рассчитывали по (1):

$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho}{D_k \cdot g_{Cu} \cdot VT_{Cu}}, \quad (1)$$

где g_{Cu} – электрохимический эквивалент осаждаемого металла ($\text{г/А} \cdot \text{ч}$), ρ – плотность меди (г/см^3), δ – толщина слоя осаждаемого покрытия (2 мкм), $D_{\text{к}}$ – плотность тока на катоде (А/дм^2), ВТ_{Cu} – выход по току меди.

Силу тока для осаждения меди на плоский образец определяли по (2):

$$I = D_{\text{к}} \cdot S, \quad (2)$$

где S – обрабатываемая поверхность стальной пластинки.

Выход металла по току при электроосаждении меди (электрод сравнения – хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод) определяли с помощью медного кулонометра и рассчитывали по (3):

$$\text{ВТ}_{\text{Cu}} = \frac{\Delta m_{\text{Cu}} \cdot g_{\text{Cu}}}{\Delta m'_{\text{Cu}} \cdot g'_{\text{Cu}}}, \quad (3)$$

где Δm_{Cu} – разность масс стального катода до и после электроосаждения Cu , $\Delta m'_{\text{Cu}}$ – разность масс медного катода кулонометра до и после электролиза, g_{Cu} – электрохимический эквивалент меди ($\text{г/А} \cdot \text{ч}$), g'_{Cu} – электрохимический эквивалент меди ($\text{г/А} \cdot \text{ч}$).

В процессе электроосаждения меди (Рисунок 2) на плоские стальные образцы определяли потенциал катода.

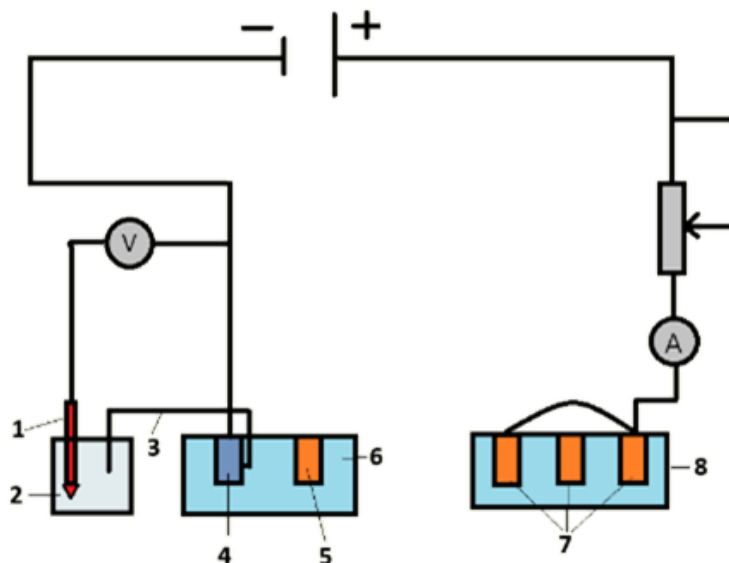


Рисунок 2. Схема установки для изучения влияния ОС на катодный процесс электроосаждения меди из этилендиаминового электролита и определения ВТ_{Cu} (1 – Ag/AgCl электрод, 2 – раствор KCl (насыщенный), 3 – электролитический ключ, 4 – стальной образец, 5 – медный анод, 6 – электролитическая ванна с этилендиаминовым электролитом и исследуемым ОС, 7 – медные электроды, 8 – кулонометр с раствором следующего состава (г): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 5, H_2SO_4 – 5, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 5, дистиллированная вода – 100).

Блеск покрытия определяли с помощью фотоэлектрического одноуглового 60°/60° блескометра ФБ 2.

Наводороживание металла-основы при электроосаждении меди изучали на машине К-5 по изменению пластичности проволоочных образцов из инструментальной качественной нелегированной стали У10 (Таблица 2) диаметром 1 мм и длиной 100 мм.

Таблица 2. Химический состав стали У10 в мас. %.

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Fe
0.96–1.03	0.17–0.33	0.17–0.33	до 0.25	до 0.028	до 0.03	до 0.2	до 0.25	остальное

Показатель сохранения пластичности N рассчитывали по (4):

$$N = \frac{n_0 \cdot 100\%}{n}, \quad (4)$$

где N – показатель сохранения пластичности (пластичность) в %, n_0 – среднее число оборотов до электролиза, n – среднее число оборотов после электролиза.

Расчет силы тока для проведения электроосаждения по схеме, изображенной на Рисунке 3, на проволоочные образцы проводили по (5):

$$I = 2\pi \cdot r \cdot n \cdot l \cdot D_k, \quad (5)$$

где r – радиус проволоки (дм), l – длина проволоки (дм), n – число проволоочных образцов, D_k – катодная плотность тока (А/дм²).

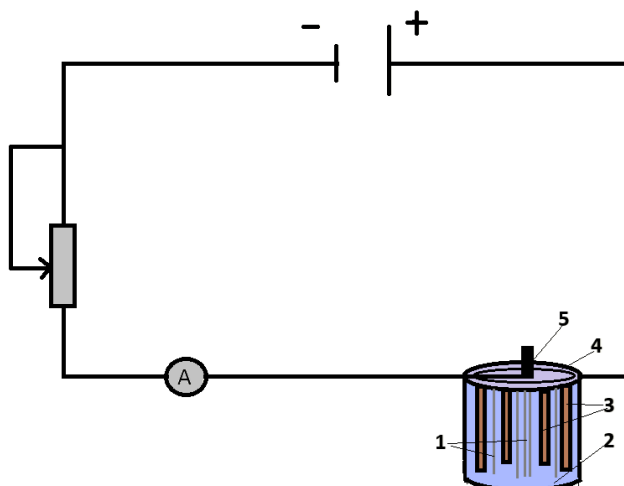


Рисунок 3. Схема установки для изучения влияния ОС на изменение пластичности проволоочных образцов при электроосаждении меди из этилендиаминового электролита (1 – стальные катоды, 2 – электролит, 3 – медные аноды, 4 – клемма подключения медных анодов, 5 – клемма подключения проволоочных образцов).

Время электролиза при нанесении покрытия на образцы из проволоки рассчитывали по (6):

$$\tau = \frac{\delta}{D_k \cdot g_{Cu} \cdot BT_{Cu}}. \quad (6)$$

Микроскопические грибы *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* выращивали на предварительно стерилизованной в автоклаве при давлении 1 атм и температуре 385 К в агаризованной среде Чапека (Таблица 3).

Таблица 3. Состав среды Чапека.

№	Наименование	Количество, г/л
1	NaNO ₃	2.0
2	KH ₂ PO ₄	1.0
3	MgSO ₄	0.5
4	KCl	0.5
5	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01
6	Агар-агар	20.0
7	Сахароза	30.0

В исследованиях использовали плоские образцы стали с медными покрытиями, полученными при различных плотностях тока. Предварительно взвешенные исследуемые образцы помещали в чашки Петри и заражали водной суспензией спор грибов. На питательную среду в контрольной чаше Петри для контроля жизнеспособности грибов с помощью бактериальной петли наносили споры микромицета методом штрихов и посева уколом. Экспозиция в камере составляла 28 суток.

После испытаний образцы извлекали из камеры и тотчас осматривали при освещенности 200–300 лк, затем под микроскопом при увеличении 56–60х и оценивали грибостойкость каждой детали изделия по интенсивности развития грибов, согласно ГОСТу 9.048-89 (изделия электронной техники). Продукты коррозии со стальных пластинок снимали жесткой щеткой и химически: путем выдержки в течение 12 мин при 350 К в смеси ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида, после чего образцы высушивали и взвешивали. Потерю массы определяли гравиметрическим методом. Рассчитывали скорость коррозии K (7). Рост грибов выражается в баллах, указывающих степень обрастания материалов мицелием грибов.

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (7)$$

где Δm – изменение массы образца (г), S – площадь поверхности образца (м^2), τ – время экспозиции (сут).

После экспозиции чашки Петри помещали в автоклав для стерилизации.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Катодная поляризация

Трудность получения высокой прочности сцепления меди со сталью объясняется тем, что потенциал покрываемого металла электроотрицательнее равновесного потенциала электроосажденной меди, вследствие чего возможен контактный обмен, обуславливающий переход в раствор ионов железа и ухудшение связи кристаллизующегося на катоде осадка со стальной основой. Отмечено, что подавление контактного обмена не является достаточным условием получения прочно сцепленных со стальной основой медных покрытий и предлагается повышать качество покрытий посредством воздействия поверхностно-активных веществ на электродные процессы [15–17]. В большинстве случаев добавки этих веществ повышают катодную поляризацию и способствуют образованию более мелкозернистых, плотных, иногда блестящих осадков меди на катоде. Подобное действие оказывают органические соединения, которые препятствуют свободному росту зародышей кристаллов и обеспечивают их более плотную упаковку.

В присутствии ОС потенциал катода смещается в положительную сторону. При увеличении плотности тока от 1 до 4 А/дм² наблюдалась значительная катодная поляризация и смещение значения потенциала катода в отрицательную область (Рисунок 4).

Смещение потенциала катода при электроосаждении из этилендиаминового электролита в отрицательную сторону свидетельствует о затруднении катодного процесса восстановления ионов меди и вызвано образующимися на поверхности катода адсорбционными слоями органических молекул. Зависимость потенциала катода от плотности тока описывается кинетическими параметрами электрохимических реакций и выражается уравнение Батлера–Фольмера, которое показывает, что при увеличении плотности тока потенциал катода смещается в сторону более отрицательных значений за счет перенапряжения, а также зависит от концентрационных потерь, возникающих при диффузии реагентов к поверхности электрода. При увеличении плотности тока реагентам становится сложнее достигать поверхности, что также способствует смещению потенциала.

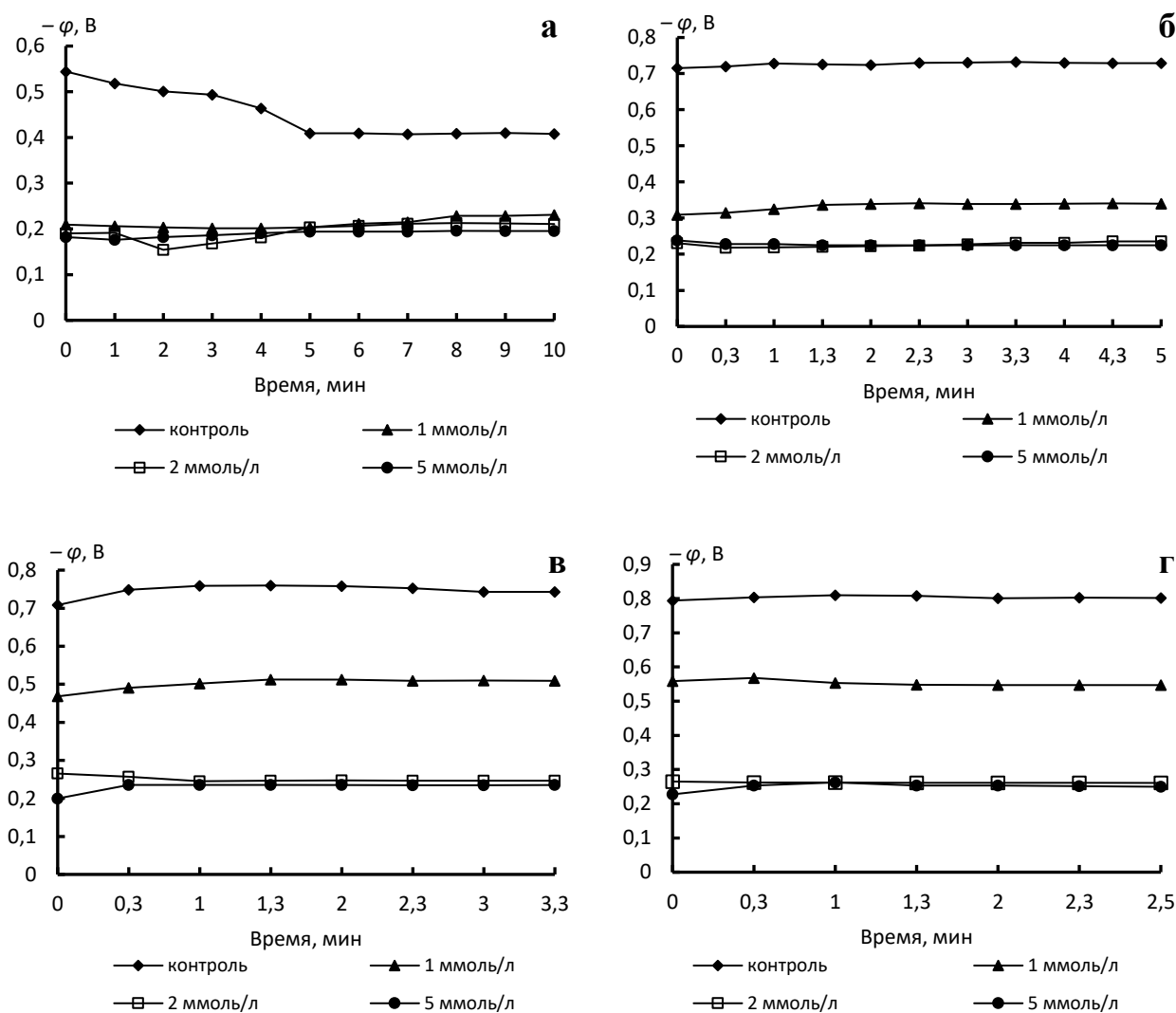


Рисунок 4. Зависимость потенциала катода ($-\phi$, В) от времени электроосаждения меди при различных D_k : (а) 1 A/dm^2 ; (б) 2 A/dm^2 ; (в) 3 A/dm^2 ; (г) 4 A/dm^2 в этилендиаминовом электролите без ОС (контроль) и в электролите, содержащем ОС в концентрациях 1, 2 и 5 ммоль/л.

Наибольшее смещение потенциала в положительную область наблюдается в присутствии ОС при концентрации 5 ммоль/л, достигая значений $\phi = -0.196 \text{ В}$ при $D_k = 4 \text{ A/dm}^2$ (Таблица 4).

Выход меди по току и качество полученных осадков

Возможность применения металлических покрытий характеризуется прочностью сцепления покрытия со стальной основой. С повышением плотности тока до 4 A/dm^2 осадки меди получались гладкими и мелкозернистыми, однако при $D_k = 5 \text{ A/dm}^2$ были получены рыхлые осадки. В электролите без ОС (контроль) с увеличением плотности

тока происходит закономерное увеличение выхода по току $ВТ_{Cu}$ от 76% при $D_k = 1 \text{ А/дм}^2$ до 92% при $D_k = 4 \text{ А/дм}^2$ (Таблица 4).

Таблица 4. Свойства медных осадков, полученных из этилендиаминового электролита без (контроль) и в присутствии ОС.

Электролит	C, ммоль/л	D_k , А/дм ²	Блеск, γ отн.ед.	$ВТ_{Cu}$, %	–φ, В
Контроль		1	40	76	0.407
		2	30	81	0.728
		3	28	84	0.745
		4	20	90	0.8
ОС	1	1	отсутствует	73	0.228
		2	отсутствует	78	0.338
		3	отсутствует	83	0.508
		4	отсутствует	89	0.558
	2	1	отсутствует	76	0.214
		2	20	83	0.235
		3	отсутствует	88	0.246
		4	отсутствует	92	0.261
	5	1	отсутствует	78	0.252
		2	отсутствует	85	0.225
		3	отсутствует	87	0.235
		4	отсутствует	94	0.196

Применение ОС в концентрации 1 ммоль/л привело к уменьшению выхода по току и ухудшению качества покрытий по сравнению с покрытиями, полученными из электролита без ОС. Покрытия получились плохо сцепленные с основой, без блеска, на всех покрытиях присутствуют нитевидные дендриты. А выход по току при концентрации 1 ммоль/л и всех плотностях тока осаждения меньше или равен $ВТ_{Cu}$, чем в электролите без ОС.

Значения выхода по току в пределах 84–94% свидетельствуют о том, что ионы двухвалентной меди восстанавливаются без затруднений. Выход по току при осаждении меди при $D_k = 4 \text{ А/дм}^2$ из этилендиаминового электролита, содержащего 5 ммоль/л, достигал максимального значения 94% (Рисунок 5), что указывает на эффективность электрохимического процесса. Электрический ток расходуется на восстановление ионов меди на катоде, а не на побочный процесс растворения анода.

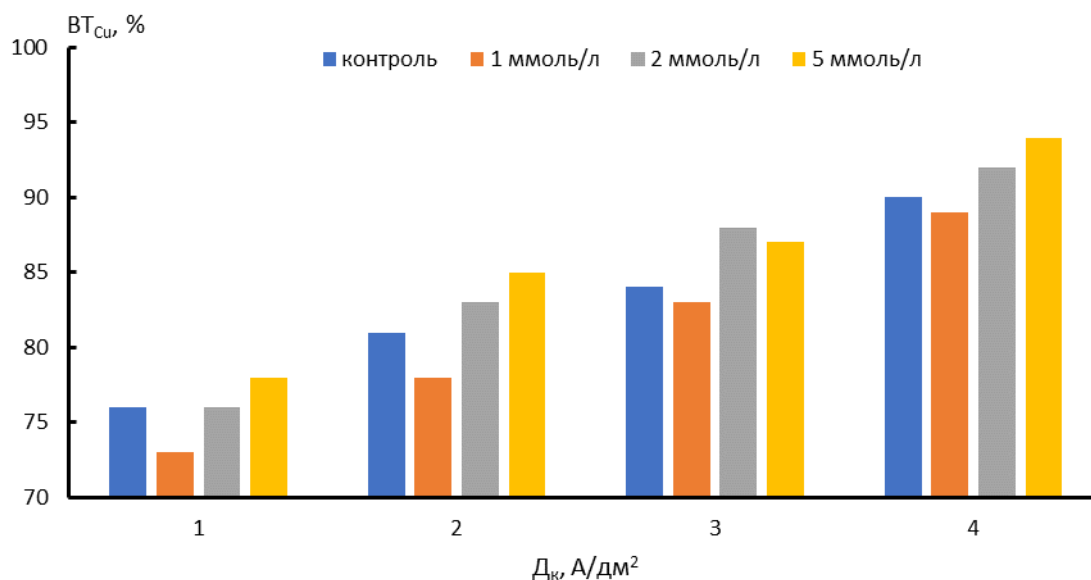


Рисунок 5. Зависимость выхода по току VT_{Cu} от плотности тока D_k при электроосаждении меди из этилендиаминового электролита, содержащего ОС в различных концентрациях.

Снижение значения выхода по току из электролита, модифицированного ОС, в сравнении с электролитом без ОС, можно объяснить образованием адсорбционных слоев органических молекул, затрудняющих разряд ионов двухвалентной меди.

Блестящие покрытия имеют ряд преимуществ перед обычными матовыми. Они твердые и износостойкие. Наряду с преимуществами, имеются и недостатки. К основным недостаткам относится сильное наводороживание как блестящих осадков, так и покрываемого металла [18].

Исследование влияния ОС на наводороживание стальной основы

Известно, что при электроосаждении металлов из кислых электролитов основной процесс сопровождается реакцией разряда ионов H_3O^+ с образованием $H_{ад}$ на поверхности катода, часть которых рекомбинируется в молекулярный водород и удаляется из раствора, а часть проникает в металл – основу, что приводит к ухудшению прочностных свойств стали. Одним из методов, снижающих наводороживание при электролизе, является применение ингибиторов наводороживания. При электроосаждении меди из этилендиаминового электролита без ОС было установлено падение пластичности при увеличении плотности тока от 1 до 4 A/dm^2 (Рисунок 2). При электроосаждении меди из этилендиаминового электролита в контрольной серии без ОС в электролите наблюдается уменьшение пластичности проволоочных образцов на 13% – с 90 до 77%. Исследованное ОС способствовало сохранению пластичности, причем пластичность образцов с медным покрытием, полученным из электролита, содержащего 5 ммоль/л ОС, была максимальной и достигала 97% при $D_k=1$ ммоль/л. Увеличение плотности тока

способствует уменьшению пластичности во всех случаях электролиза. Причем уменьшение пластичности образцов с медным покрытием, полученным из электролита, содержащего 5 ммоль/л, наименьшая по сравнению с пластичностью образцов с покрытием, полученным из электролитов, содержащих 1 и 2 ммоль/л, и достигает 5% – с 97 до 92%.

С увеличением концентрации ОС, введенного в электролит меднения, происходит увеличение пластичности проволоочных образцов с 90 до 97% при $D_k = 1 \text{ А/дм}^2$; с 88 до 96% при $D_k = 2 \text{ А/дм}^2$; с 80 до 94% при $D_k = 3 \text{ А/дм}^2$ и с 78 до 92% при $D_k = 4 \text{ А/дм}^2$. Как видно из Рисунка 6, наибольшее влияние на пластичность образцов из проволоки У10 при скручивании оказывает ОС, введенное в этилендиаминовый электролит меднения в концентрации 5 ммоль/л и электроосаждении при $D_k = 4 \text{ А/дм}^2$.

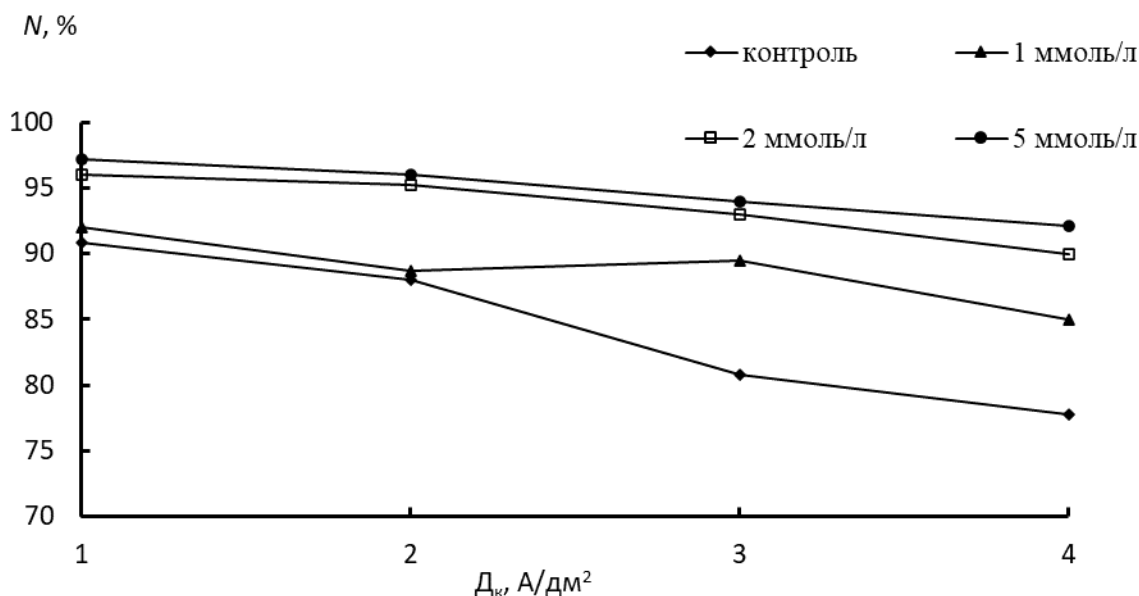


Рисунок 6. Зависимость пластичности проволоочных образцов У10 от плотности тока и концентрации ОС, введенного в этилендиаминовый электролит меднения.

При увеличении D_k , а следовательно, и времени электролиза наблюдается падение значений пластичности стальных образцов с медным покрытием, полученным как из электролита без ОС, так и из электролита, содержащего ОС в различных концентрациях, что говорит об усилении процесса наводороживания. Полученные данные коррелируют с результатами исследования катодной поляризации и качества полученных осадков.

Влияние органических соединений на скорость микологической коррозии стальных образцов с медным покрытием

На вторые сутки эксперимента происходило выделение воды на стенках чашек и образование продуктов коррозии на стальных образцах в результате развития микромицетов и выделения в среду продуктов жизнедеятельности. К концу 28 суток наблюдалось прекращение роста колоний и отсутствие воды, в результате истощения питательной среды. После удаления продуктов коррозии с поверхности образцов можно было наблюдать язвенный характер коррозии стальных образцов с медным покрытием.

Введение ОС (5 ммоль/л) в этилендиаминовый электролит способствовало уменьшению скорости коррозии в 1.6 раз до 0.30 г/м²·сут в присутствии *Aspergillus niger* (Таблица 5).

Таблица 5. Значение скоростей коррозии образцов стали с медным покрытием в присутствии *Aspergillus niger* в зависимости от концентрации ОС в этилендиаминовом электролите.

Электролит	С, ммоль/л	Дк, А/дм ²	Скорость коррозии, г/м ² ·сут
Контроль			1.86
Без ОС	—	1	0.35
		2	0.42
		3	0.45
		4	0.48
ОС	1	1	0.32
		2	0.39
		3	0.41
		4	0.44
	2	1	0.31
		2	0.39
		3	0.40
		4	0.44
	5	1	0.37
		2	0.31
		3	0.30
		4	0.28

Введение ОС (5 ммоль/л) в этилендиаминовый электролит способствовало уменьшению скорости коррозии в присутствии *Penicillium chrysogenum* в 3 раза до 0.13 г/м²·сут (Таблица 6).

Таблица 6. Значение скоростей коррозии образцов стали с медным покрытием в присутствии *Penicillium chrysogenum* в зависимости от концентрации ОС в этилендиаминовом электролите.

Электролит	С, ммоль/л	Дк, А/дм ²	Скорость коррозии, г/м ² ·сут
Контроль			1.68
Без ОС	—	1	0.20
		2	0.28
		3	0.30
		4	0.39
ОС	1	1	0.20
		2	0.23
		3	0.21
		4	0.28
	2	1	0.27
		2	0.39
		3	0.24
		4	0.21
	5	1	0.23
		2	0.27
		3	0.19
		4	0.13

Обнаружено, что во всех случаях применения ОС, вводимого в электролит меднения при электроосаждении, скорость коррозии закономерно уменьшается с увеличением концентрации. Образцы подвергаются значительному разрушению, особенно сильному в присутствии *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*. Скорость коррозии соответственно в контрольных образцах составляет 1.86 и 1.68 г/м²·сут (Таблица 6), прорастание спор соответствует 5 баллам; 90 и 95% площади пластин с медным покрытием оказывается покрыто продуктами коррозии. С введением в электроосадок исследованного ОС в трех концентрациях площадь и скорость коррозии уменьшаются по сравнению с контролем.

Лучшим биоцидным действием на *Aspergillus niger* обладает ОС при концентрации в электролите меднения 5 ммоль/л и плотности катодного тока 4 А/дм². При этом получили, что при последовательном увеличении концентрации добавки от 1.0; 2.0 до 5.0 ммоль/л скорость коррозии K уменьшается следующим образом: 0.44; 0.44; 0.28 г/м²·сут. Рост грибов соответствует 2; 1 и 1 баллам, площадь поверхности образцов, подвергнувшаяся коррозии – 45; 20 и 5%, соответственно. Среди всех исследуемых режимов электролиза наименее эффективным оказалось ОС при его содержании в электролите меднения в концентрации 1 и 2 ммоль/л и плотности тока осаждения меди 4 А/дм², которое уменьшало скорость коррозии в присутствии *Aspergillus niger* всего до 0.44 г/м²·сут.

На *Penicillium chrysogenum* самое губительное действие оказало ОС в концентрации в электролите меднения 5 ммоль/л. При его концентрациях в электролите 1.0; 2.0 и 5.0 ммоль/л и плотности тока осаждения меди 4 А/дм², получены следующие значения скорости коррозии: 0.28; 0.21; 0.13 г/м²·сут, рост грибов характеризуется как 2; 1; 0 баллов.

Самым слабым биоцидным действием на все 2 вида мицелиальных грибов обладает ОС в концентрации 1 ммоль/л и $D_k = 4$ А/дм².

Анализ экспериментальных данных показал, что скорость коррозии закономерно уменьшается в случае контакта с водно-солевой средой стальных образцов с электроосадком Cu, полученным из этилендиаминового электролита, с добавками исследованного ОС. Эффективность торможения коррозии увеличивается с ростом концентрации ОС в электролите. Причем, при попадании ОС с предполагаемой биоцидной активностью из электроосадков меди в коррозионную среду значения всех изученных параметров значительно отличаются от их величин в контрольной серии.

Выводы

1. Исследовано влияние роданина на процесс электроосаждения меди из этилендиаминового электролита, на наводороживание стальной основы, свойства гальванических осадков и на скорость микологической коррозии в присутствии *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*.
2. Найден оптимальный режим электроосаждения меди по току: $D_k = 4$ А/дм² и по концентрации ОС 5 ммоль/л. ОС, адсорбируясь на катоде, увеличивает катодную поляризацию, приводя к получению мелкозернистых осадков и уменьшая наводороживание металла основы и покрытия. Роданин обладает ингибирующим наводороживание действием. Будучи встроенными в электроосадки меди, он позволяет сохранить пластичность патентованной проволоки из перлитно-ферритной стали при скручивании в пределах 92...97%, если медь осаждали при $D_k = 1-4$ А/дм² на слой 2 мкм.
3. На возрастание выхода Cu по току до 94% наибольшее влияние оказало ОС, введенное в электролит в концентрации 5 ммоль/л. Найдено, что лучшим

ингибитором коррозии стали с медным покрытием, в присутствии микромицетов *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* является ОС в концентрации 5 ммоль/л.

Финансирование

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

Список литературы

1. W.P. Iwerson, *Biodeterioration of materials*, Birmingham, Univ. of Aston, 1972, 28 p.
2. С.Н. Литвиненко, *Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов*, Москва, Химия, 1977, 144 с.
3. О.В. Колотова и И.В. Могилевская, Процессы микробного биоповреждения в подземных горных выработках, *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*, 2020, **2**, 44–66.
4. D.V. Belov, S.N. Belyaev and P.A. Yunin, Biocorrosion of copper under the impact of microscopic Fungi, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2023, **97**, no. 12, 2871–2883. doi.: [10.1134/S0036024423120051](https://doi.org/10.1134/S0036024423120051)
5. H. Zhao, Y. Gu, T. Xi and C. Yang, *Aspergillus niger* reduces the corrosion resistance of maraging stainless steel by destroying the passive film, *Mater. Lett.*, 2025, **391**, 138522. doi.: [10.1016/j.matlet.2025.138522](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138522)
6. А.А. Герасименко, Микромицетная коррозия металлов, *Защита металлов*, 1998, **34**, № 4, 350–359.
7. А.А. Герасименко, Исследование микробной коррозии металлоконструкций нефтедобывающей промышленности, *Защита металлов*, 1976, **12**, № 1, 99.
8. А.А. Герасименко, Г.В. Матюша, Т.А. Андрюшенко, Н.Б. Лукина и Р.Л. Пелах, Микробная коррозия и защита от нее, *Коррозия: материалы и защита*, 2003, № 1, 37–41.
9. G. Płaza and V. Achal, Biosurfactants: Eco-friendly and innovative biocides against biocorrosion, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**, no. 6, 2152. doi.: [10.3390/ijms21062152](https://doi.org/10.3390/ijms21062152)
10. X. Shi, R. Zhang, W. Sand, K. Mathivanan, Y. Zhang, N. Wang, J. Duan and B. Hou, Comprehensive review on the use of biocides in microbiologically influenced corrosion, *Microorganisms*, 2023, **11**, no. 9, 2194. doi.: [10.3390/microorganisms11092194](https://doi.org/10.3390/microorganisms11092194)
11. Г.И. Ахмедеева и Р.Н. Загидулин, Ингибитор сероводородной коррозии стали на основе ди- и полипропиленполиаминов, *Защита металлов*, 2006, **42**, № 6, 620–626.
12. Е.В. Проскурин, Е.В. Попович и А.Т. Мороз, *Цинкование. Справочник*, Москва, Металлургия, 1988, 528 с.

-
13. I.O. Mladenović, M.V. Bošković, M.M. Vuksanović, N.D. Nikolić, J.S. Lamovec, D.G. Vasiljević-Radović and V.J. Radojević, Structural, mechanical and electrical characteristics of copper coatings obtained by various electrodeposition processes, *Electronics*, 2022, **11**, no. 3, 443. doi.: [10.3390/electronics11030443](https://doi.org/10.3390/electronics11030443)
 14. J. Zhao, L. Csetenyi and G.M. Gadd, Biocorrosion of copper metal by *Aspergillus niger*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2020, **154**, 105081. doi.: [10.1016/j.ibiod.2020.105081](https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105081)
 15. М.П. Криворучко и А.В. Рябченков, К теории подавления контактного обмена в комплексных нецианистых электролитах, *Защита металлов*, 1976, **12**, № 5, 545–550.
 16. И.С. Черепанов, В.В. Тарасов, А.В. Трубачев и А.В. Чуркин, Влияние внешних факторов на электрокристаллизацию медных покрытий в условиях восстанавливающего кулонометрического контроля поверхности, *Химическая физика и мезоскопия*, 2008, **10**, № 1, 91–95.
 17. E. Tabesh, H.R. Salimijazi, M. Kharaziha, M. Mahmoudi and M. Hejazi, Development of an *in-situ* chitosan-copper nanoparticle coating by electrophoretic deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, **364**, 239–247. doi.: [10.1016/j.surfcoat.2019.02.040](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.040)
 18. М.С. Капица и Н.П. Иванова, *Прикладная электрохимия*, Минск, БГТУ, 2006, 56 с.

The effect of N- and S-containing organic compounds on the process of copper electrodeposition and mycological resistance of the coatings obtained

A.A. Mikheeva and M.A. Agievich*

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

*E-mail: agievichmaria@mail.ru

Abstract

The effect of rhodanine on hydrogen embrittlement during the electrodeposition of copper from an ethylenediamine electrolyte and the corrosion destruction of the resulting copper coatings under the action of *Aspergillus niger* and *Penicillium chrysogenum* has been studied. The introduction of rhodanine into the electrolyte makes it possible to increase the current efficiency of copper, improve the protective qualities of the coating and reduce hydrogenation of electrical components, which will increase their reliability and durability. The effectiveness of the introduction of rhodanine into an ethylenediamine copper electrolyte at a concentration of 5 mmol/L as an inhibitor and hydrogenation during electrodeposition of steel and micromycete corrosion under the action of *Aspergillus niger* and *Penicillium chrysogenum* has been established.

Keywords: *cooper plating, hydrogenation, corrosion inhibitors, microbiological corrosion, current efficiency, mycological corrosion, ethylenediamine electrolyte.*

УДК 620.193.2

Коррозионная агрессивность атмосферы на испытательных станциях Тропического центра Вьетнама.

Ч2. Оценка 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

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект. 31, корп.4.

² 63, ул. Нгуен Ван Хуен, р-н. Кау Жай, г. Ханой, СР Вьетнам. Институт Тропического материаловедения / Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр
E-mail: igonintd@gmail.com

Аннотация

Для проведения данной работы были использованы результаты 4-х годовых испытаний типовых металлов ($K^{\text{экс}}$) при установке образцов верхней стороной в 2-х направлениях на трех коррозионных станциях (КС) Вьетнама. С использованием функций доза-ответ ФДОС и ФДОН для КС были определены первогодовые коррозионные потери металлов ($K^{\text{пр}}$). По величинам полученных $K^{\text{пр}}$ даны оценки коррозионной агрессивности атмосфер КС по отношению к типовым металлам. Сопоставления оценочных категорий коррозионной агрессивности с категориями, определенными по экспериментальным величинам $K^{\text{экс}}$, показали достаточно хорошую сопоставимость для стали и цинка с использованием ФДОС и ФДОН. Для меди отсутствует сопоставимость категорий с использованием по обеим моделям, а для алюминия сопоставимость категории получена только с использованием ФДОН. В ФДОН для стали, цинка и меди сделаны подгонки величин температурных коэффициентов для получения абсолютной сопоставимости, оцененных категорий коррозионной агрессивности атмосферы по $K^{\text{пр}}$ с категориями, определенными по $K^{\text{экс}}$. Показано, что подгонка температурных коэффициентов носит частный характер только для КС Вьетнама и требует проверки для применения в других местах.

Ключевые слова: типовые металлы, коррозионные потери, категории коррозионной агрессивности атмосферы, функция доза-ответ.

Поступила в редакцию 13.10.2025 г.; После доработки 13.10.2025 г.; Принята к публикации 13.10.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-35-48](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-35-48)

Введение

Для практических целей большое значение имеют сведения о коррозионной агрессивности атмосферы каждого места эксплуатации конструкций/изделий. В соответствии с коррозионной агрессивностью атмосферы определяется толщина металла конструкций, меры их защиты, срок службы и др. Для различных климатических регионов мира, представлена классификация коррозионной агрессивности атмосферы с учетом климатических характеристик, концентраций в воздухе диоксида серы и скорости осаждения хлоридов [1]. Для каждого металла даны 5 категорий коррозионной агрессивности с указанием для каждой категории интервала их коррозионных потерь/поражений (K). Однако информационная классификация не является надежной. Это, прежде всего, обусловлено: чрезвычайно большими территориями с указанными климатическими особенностями, отсутствием четких территориальных границ для каждой категории. Несоответствие величин K по информационной классификации с экспериментальными K отмечено в работах, например [2]. Надежный метод – это определение категорий коррозионной агрессивности по величинам экспериментальных K , полученных годовыми испытаниями в конкретном месте.

Согласно стандарту [1] в каждом месте категория для всех металлов должна быть одинаковой, то есть, по годовым испытаниям одного типа металла можно установить категории для других металлов. Однако испытания, проведенные на коррозионных станциях Вьетнама, свидетельствуют об отсутствии единой категории по отношению к конструкционным металлам в конкретном месте.

Эти несоответствия классификации коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к разным металлам приводят к необходимости проводить в каждом месте годовые испытания всех металлов. Испытания металлов являются трудоемкими, затратными по времени и финансам. Оценить величины K , а, следовательно, и категории коррозионной агрессивности атмосферы, можно с использованием математических моделей. По этой причине оправдан интерес к аналитическим и численным моделям оценки коррозионных потерь металлов, а, следовательно, и категорий коррозионной агрессивности, в зависимости от основных факторов атмосферной коррозии. Для территории Вьетнама в настоящее время отсутствуют такие модели.

Для разработки математических моделей для достоверной оценки коррозионных потерь металлов в определенном месте в любом климатическом районе достаточны разовые проведения годовых испытаний. Путем подгонки коэффициентов модели можно достичь положительных результатов, но данная модель или рассчитанные величины коэффициентов, входящих в эту модель, не могут быть использованы для других мест. Разработка моделей для больших территорий возможна только на основе большой базы данных. Для Вьетнама отсутствует большая база данных. Поэтому имеет смысл использовать модели, разработанные на основе данных, полученных во многих регионах мира, а именно, функции доза-ответ (ФДО). К таким моделям можно отнести ФДО, представленные в международном стандарте (далее ФДОС) [2] и ФДО (далее

ФДОН), представленные в работах [3]. Эти модели разработаны на большой базе данных коррозионных испытаний в различных регионах мира по международным программам. ФДОС разработаны по программам ISO CORRAG [4], MICAT [5] и UNECE [6]. ФДОН разработаны по результатам программ MICAT, UN/ECE и российских программ [3, 7, 8].

Целью данной работы является выбор модели из существующих моделей для достоверной оценки категорий коррозионной агрессивности атмосферы на территории Вьетнама.

Методика

Использованы модели ФДОС и ФДОН, разработанные для двух температурных интервалов: $T \leq 10^\circ\text{C}$ и $T > 10^\circ\text{C}$. Учитывая, что температура воздуха на КС Вьетнама выше 10°C , ниже приведены уравнения для данного интервала $T > 10^\circ\text{C}$. ФДОС Уравнение (1) – Уравнение (4):

Для углеродистой стали

$$r_{\text{corr}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp(0,020 \cdot RH - 0,054 \cdot (T - 10)) + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033 \cdot RH + 0,040 \cdot T) \quad (1)$$

для цинка

$$r_{\text{corr}} = 0,0129 \cdot P_d^{0,44} \cdot \exp(0,046 \cdot RH - 0,071 \cdot (T - 10)) + 0,0175 \cdot S_d^{0,57} \cdot \exp(0,008 \cdot RH + 0,085 \cdot T) \quad (2)$$

для меди

$$r_{\text{corr}} = 0,0053 \cdot P_d^{0,26} \cdot \exp(0,059 \cdot RH - 0,080 \cdot (T - 10)) + 0,01025 \cdot S_d^{0,27} \cdot \exp(0,036 \cdot RH + 0,049 \cdot T) \quad (3)$$

для алюминия

$$r_{\text{corr}} = 0,0042 \cdot P_d^{0,73} \cdot \exp(0,025 \cdot RH - 0,043 \cdot (T - 10)) + 0,0018 \cdot S_d^{0,60} \cdot \exp(0,020 \cdot RH + 0,094 \cdot T) \quad (4)$$

где

r_{corr} – скорость коррозии металла за первый год, мкм/год;

T – среднегодовая температура воздуха, $^\circ\text{C}$;

RH – среднегодовая относительная влажность воздуха, %;

P_d – среднегодовая скорость осаждения SO_2 , $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, с использованием щелочных пластин;

S_d – среднегодовая скорость осаждения Cl^- , $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

Отношения между скоростью осаждения SO_2 P_d , $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ и концентрацией SO_2 в воздухе P_c ($\text{мкг}/\text{м}^3$) приближенно выражено как: $P_d = 0,8 P_c$.

Далее r_{corr} в (1)–(4) переводим в $\text{г}/\text{м}^2$ и обозначаем как $K^{\text{пр}}$. Для перевода мкм в $\text{г}/\text{м}^2$ использованы плотности 7,8 $\text{г}/\text{см}^3$: 7,2 $\text{г}/\text{см}^3$: 8,96 $\text{г}/\text{см}^3$ и 2,7 $\text{г}/\text{см}^3$ соответственно для стали, цинка, меди и алюминия. P_d обозначаем в (1)–(4) как $[\text{SO}_2]$, S_d – $[\text{Cl}]$.

ФДОН, Уравнение (5) – Уравнение (8):

для углеродистой стали

$$K^{\text{пр}} = 7,7 \cdot \{ [\text{SO}_2]^{0,47} + 0,68 \cdot [\text{Cl}]^{0,58} \} \cdot \exp(0,024 \cdot RH - 0,065 \cdot (T - 10) + 0,00035 \cdot Prec) \quad (5)$$

для цинка

$$K^{\text{пр}} = 0,45 \cdot \{ [\text{SO}_2]^{0,36} + 0,64 \cdot [\text{Cl}]^{0,51} \} \cdot \exp(0,023 \cdot RH - 0,055 \cdot (T - 10) + 0,00035 \cdot Prec) \quad (6)$$

для меди

$$K^{\text{пр}} = 0,50 \cdot \{ [\text{SO}_2]^{0,38} + 0,61 \cdot [\text{Cl}]^{0,62} \} \cdot \exp(0,025 \cdot RH - 0,055 \cdot (T - 10)) + 0,0003 \cdot Prec \quad (7)$$

для алюминия

$$K^{\text{пр}} = 0,010 \cdot ([\text{SO}_2]^{0,67} + 0,46 \cdot [\text{Cl}]^{0,85}) \cdot \exp(0,039 \cdot RH - 0,065 \cdot (T - 10) - 0,0001 \cdot Prec) \quad (8)$$

где

$Prec$ – суммарное за год количество осадков (мм);

$[\text{SO}_2]$ – среднегодовая концентрация SO_2 в воздухе, мкг/м^3 ;

$[\text{Cl}]$ – среднегодовая скорость осаждения Cl^- , $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, определенная методом влажной свечи. Учитывается соотношение: 1 $[\text{SO}_2]$ мкг/м^3 соответствует 0,8 $[\text{SO}_2]$ $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

Параметры агрессивности атмосферы на КС

Для 4-х годовых экспозиций на каждой КС среднегодовые/суммарные за год климатические параметры T , RH , $Prec$ и суммарная солнечная радиация SR , МДж/м^2 , представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Средние и суммарные метеорологические параметры атмосферы за 4 годовые постановки для каждой КИС.

КС	№ постановки	T , °C	RH , %	$Prec$, 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
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
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

Среднегодовые величины $[\text{SO}_2]$ и $[\text{Cl}]$ для годовых экспозиций образцов приведены в Таблица 2 и Таблица 3 соответственно. Скорость осаждения хлоридов в Хоа Лак и Кон Зо не определяли, считая эти КС континентальными. Однако исследования, проводимые в ранние годы [9], свидетельствуют о наличии хлоридов в атмосфере Кон Зо, $[\text{Cl}] = 12,2 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Поэтому для Кон Зо эта величина $[\text{Cl}]$ в первом приближении принята для всех постановок.

Таблица 2. Скорость осаждения SO_2 , $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ для всех годовых периодов экспозиции образцов на КС

КС	$[\text{SO}_2]$, $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$
Хоа Лак	2,7
Кон Зо	11,1
Дам Бай	2,3

Таблица 3. Скорость осаждения хлоридов на влажную свечу ($[\text{Cl}]$, $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) для годовых периодов экспозиции образцов в Дам Бай и Кон Зо

№ месяца испытаний	Постановка			
	1	2	3	4
Дам Бай	17,9	19,9	22,4	28,4
Кон Зо		12,2		

Заметим, что неточные аэрохимические данные могут привести к неточным прогнозным величинам коррозионных потерь ($K^{\text{пр}}$).

Коррозионные потери металлов за первый год экспозиции (далее $K^{\text{КС}}$) на КС Вьетнама даны в Таблице 4.

Таблица 4. Первогодовые коррозионные потери металлов, $K^{\text{КС}}$, $\text{г}/\text{м}^2$

КС	металл	Постановка							
		1		2		3		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
КонЗо		152,3	185,9	175,7	179	145	189,4	190,4	204
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
КонЗо		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
КонЗо		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
КонЗо		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

Результаты и их обсуждение

Оценка категорий коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к металлам

ФДОС и ФДОН разработаны для предсказания первогодовых коррозионных потерь металлов. Согласно стандарта [1] область неопределенности для Ст3, Cu,

Zn составляет от -50% до $+33\%$, а для Al от -100% до $+50\%$. Следовательно, допускается относительная ошибка расчета $K^{пр}$ для каждого металла в указанных пределах. Для оценки категорий коррозионной агрессивности атмосферы (далее категории) совпадение $K^{пр}$ с $K^{экс}$ не обязательно даже в пределах указанных относительных ошибок. Важно, чтобы величина $K^{пр}$ соответствовала той же категории, что и $K^{экс}$. Следовательно, оценка категорий атмосферы может быть достоверной даже в случае несоответствия $K^{пр}$ с $K^{экс}$.

Сравнительная оценка $K^{пр}$ с $K^{экс}$ представлена на графиках (Рисунок 1) с координатами $y = K^{пр}$, $x = K^{экс}$. При достоверном прогнозе точки с координатами ($K^{экс}$; $K^{пр}$) должны находиться на линии $K^{пр} = K^{экс}$ или между линиями относительных ошибок $K^{пр}$. Сопоставление категории для каждого металла также представлено графически. На координатном поле графиков изображены квадраты соответствия категорий, определенных по $K^{экс}$ и оцененных по $K^{пр}$. При совпадении категорий точки ($K^{экс}$; $K^{пр}$) должны располагаться в квадратах. На границе категорий невозможно добиться точного совпадения категорий. В этом случае желательно совпадение $K^{пр}$ с $K^{экс}$ в пределах указанных относительных ошибок. Эта методика сопоставлений $K^{пр}$ с $K^{экс}$ и категорий реализована в работах [10, 11].

При настоящих испытаниях было проведено 4 одногодových постановок образцов с началом в разные сезоны года, при разных ориентациях образцов. Полученные величины $K^{экс}$ имеет существенный интервал значений (Таблица 3), соответствующих даже 2-м категориям: сталь – С2 и С3, медь – С4 и С5. При одинаковых аэрохимических параметрах для всех годовых постановок на каждой КС возможен неточный прогноз $K^{пр}$.

Прогноз $K^{пр}$ по ФДОС представлен на Рисунке 1а. Полученные результаты свидетельствуют:

Для Ст3 в Кон Зо и Дам Бай категории коррозионной агрессивности по $K^{пр}$ совпадают с категорией по $K^{экс}$ (С3) лишь для некоторых постановок, при этом все $K^{пр}$ с достаточной точностью соответствуют $K^{экс}$ при переходе из категории С2 в категорию С3. Для Хоа Лак значения $K^{пр}$ существенно ниже допустимых значений, но категории для всех постановок по $K^{пр}$ совпадает с категорией по $K^{экс}$, кроме одной постановки. **Для цинка** в Кон Зо для всех постановок, а в Дам Бай лишь для ряда постановок наблюдается совпадение категорий по $K^{пр}$ и по $K^{экс}$. (категория С3) и совпадение $K^{пр}$ с $K^{экс}$ в пределах допустимых ошибок. Для Хоа Лак категории по $K^{пр}$ (С2) не совпадает с категорией по $K^{экс}$ (С3) при всех постановках и $K^{пр}$ существенно меньше $K^{экс}$. **Для меди** для всех КС отсутствуют совпадения категорий и $K^{пр}$ существенно меньше $K^{экс}$. **Для алюминия** $K^{пр}$ совпадает с $K^{экс}$ по величине и по категории (С2) только в Хоа Лак. Для Кон Зо и Дам Бая $K^{пр}$ существенно больше $K^{экс}$. Категории по $K^{пр}$ С3 для Кон Зо и С3 и С4 для Дам Бай вместо С2 по $K^{экс}$.

Таким образом, прогноз $K^{пр}$ по ФДОС удовлетворительный только для стали и для цинка в Кон Зо и Дам Бай. Для меди и алюминия для всех КС неудовлетворительный как по соответствию $K^{пр}$ с $K^{экс}$, так и по сопоставлению категорий коррозионной агрессивности. Исключение прогноз алюминия в Хоа

Лак.

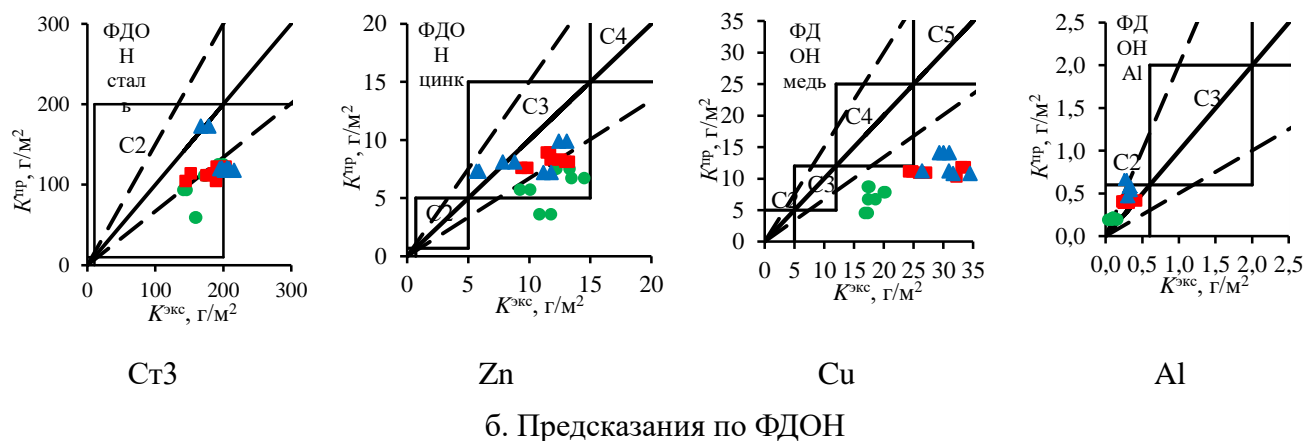
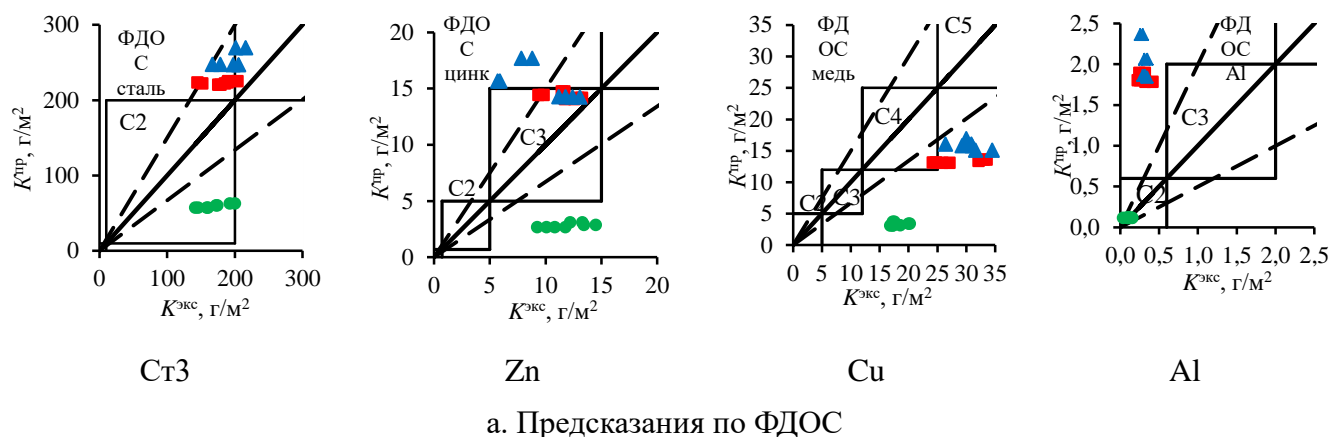


Рисунок 1. Сопоставление категорий по K^{np} , рассчитанных по ФДОС (а) и ФДОН (б), с категориями, определенными по $K^{экс}$, для Хоа Лак (●), Кон Зо (■) и Дам Бай (▲). Линия $K^{np} = K^{экс}$ (—) и линии относительных ошибок (---) для стали, меди, цинка от –50% до 33%, для алюминия –50% до +100%.

Прогноз по ФДОН представлен на Рисунке 1б. Согласно полученным результатам можно сделать следующие выводы:

Для стали на всех КС категория коррозионной агрессивности по K^{np} , как и по $K^{экс}$ – С2, хотя почти все значения K^{np} соответствуют нижней границе допустимой ошибки. **Для цинка** как для стали для всех КС категории по K^{np} соответствуют категории по $K^{экс}$, категория С3. Исключение для 2-х постановок в Хоа Лак, категория по K^{np} – С2 вместо С3. При этом практически все K^{np} соответствуют или ниже нижней границы допустимой ошибки. **Для меди** все K^{np} ниже допустимого предела и заниженные категории по K^{np} . **Для алюминия** для всех КС хорошее совпадение K^{np} с $K^{экс}$ и категорий С2.

Показано, что прогноз K^{np} по ФДОН можно считать удовлетворительным для алюминия, в первом приближении удовлетворительным для стали и цинка – обеспечивает совпадение категорий коррозионной агрессивности. Для меди прогноз по ФДОН неудовлетворительный.

Полученные результаты свидетельствуют, что выбор модели затруднительный. Для обеспечения совпадения K^{np} с $K^{экс}$ в пределах допустимых относительных ошибок приоритетными для стали и меди являются ФДОС. Но для

обеспечения совпадения категорий по $K^{\text{пр}}$ с категориями по $K^{\text{экс}}$ приоритетными для металлов, кроме меди, являются ФДОН.

Оценка категорий коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к металлам по результатам испытаний в ранние годы

Для дополнительной проверки приоритетности ФДО воспользуемся результатами исследований, проведенных на территории Вьетнама в ранние годы [9, 12–14]. В Таблице 5 приведены параметры агрессивности атмосферы и коррозионные потери стали, цинка и меди. В работе [12] для Дам Бай отсутствовали данные $[\text{SO}_2]$, для расчетов принято $[\text{SO}_2] = 1 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, а для $[\text{Cl}]$ дан интервал значений, условно принято среднее значение $[\text{Cl}] = 70 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

Таблица 5. Параметры агрессивности атмосферы и коррозионные потери металлов в районах Вьетнама.

Ссылк а	Место испытания	T , °C	RH , %	$Prec$, мм	$[\text{SO}_2]$, мг/м ² ·сут	$[\text{Cl}]$, мг/(м ² ·сут)		$K^{\text{экс}}$, г/м ²		
						полот но	свеча	стал ь	цинк	медь
[12]	Ханой	24,1	75,4	1692	3	–	–	327,7	4,5	10,3
	Хоа Лак	24,5	79,4	1716	5,2	–	9,7	216	10,3	13,6
	Дам Бай	27,4	82,5	1099	*	–	90– 56,6**	401	33	16,4
[9]	Кон Зо	28	79,9	2024	5,58	–	12,2	161	10,5	7,2
[13]	Ханой	23,9	82,7	1852	2,7	0,15	–	180,5	6,48	7,53
	Нячанг	26,6	78,9	1127	2,9	5,76	–	408,0	22,18	34,76
	Хошимин	27,0	78,9	1987	4,7	0,86	–	184,6	7,06	7,08
[14]	Досон	24	85,5	1406	2,80	–	17,51	277,6	–	–
	Ханой	24,1	79	1579	7,95	–	2,24	247,8	–	–
	Дананг	25,8	83,5	2732	3,83	–	4,99	262,6	–	–
	Нячанг	26,7	80,6	1728	1,34	–	13,8	316,3	–	–
	Хошимин	25,8	79,3	2850	12,63	–	4,58	189,1	–	–
	Вунгтау	27,4	77,7	1575	3,23	–	16,5	204,2	–	–

* Принято, равным 1,

** – принято 70 мг/(м²·сут)

Результаты сопоставлений категорий по $K^{\text{пр}}$ и по $K^{\text{экс}}$ представлены на Рисунке 2.

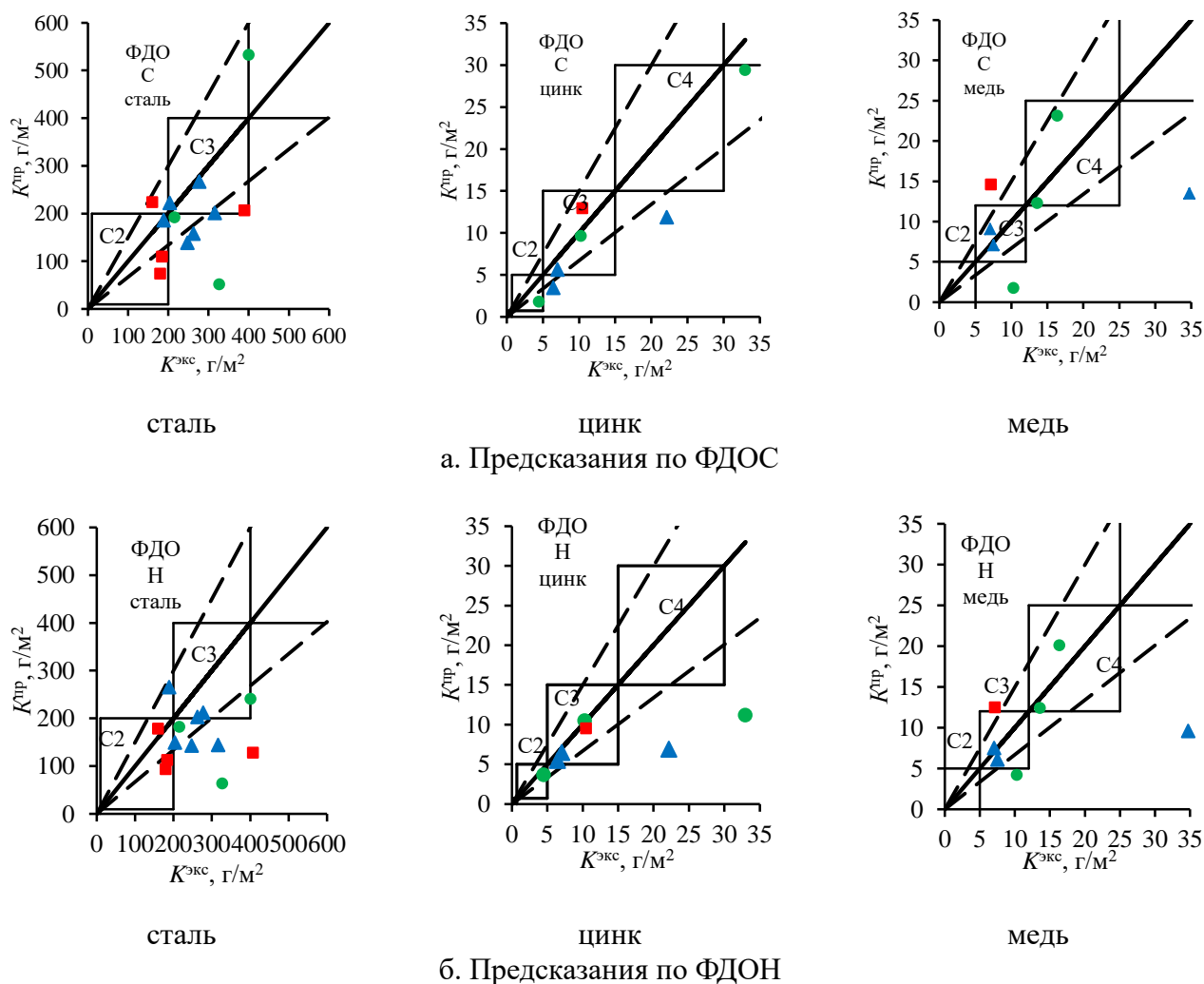


Рисунок 2. Сопоставление категорий по K^{np} , рассчитанных по ФДОС (а) и ФДОН (б), с категориями, определенными по $K^{экс}$, по результатам работ для стали: [12] (●), [9, 13] (■) и [14] (▲); для цинка и меди: [12] (●), [9] (■) и [13] (▲). Линия $K^{np} = K^{экс}$ (—) и линии относительных ошибок (---) для стали, меди, цинка от –50% до 33%, для алюминия –50% до +100%.

Результаты свидетельствуют, что величины K^{np} , определенные по ФДОС и ФДОН, в первом приближении имеют практически одинаковую сопоставимость с $K^{экс}$ и одинаковую оценку категорий по ним. Для цинка и меди существенное отличие для высоких величин $K^{экс}$. Приоритетность какой-либо модели трудно определить.

Возможные причины существенного несоответствия K^{np} с $K^{экс}$ могут быть связаны, прежде всего, с неточными аэрохимическими параметрами атмосферы.

Необходимо также иметь в виду, что на КС Вьетнама температура и относительная влажность воздуха и солнечная радиация соответствуют высоким показателям даже для тропического пояса. При этом температура и солнечная радиация за последние годы увеличились. Высокая температура (Кон Зо – 30,4°C), высокая относительная влажность (Хоа Лак, 89%), высокая солнечная радиация (Дам Бай, 7437 МДж/м²) могут оказать существенное влияние на коррозию, прежде всего, цинка и меди, для которых наблюдается наибольшая

недостоверность $K^{\text{пр}}$. Возможно синергетическое действие этих факторов на коррозию металлов, которое до настоящего времени не изучено.

Корректировка температурных коэффициентов в ФДОН

Ввиду невозможности создания новых моделей с учетом синергетического действия в условиях высокой солнечной радиации и относительной влажности воздуха, можно сделать подгонку коэффициентов, например, в ФДОН.

ФДОН разрабатывалось с учетом большого числа мест с среднегодовой $T \leq 10^\circ\text{C}$. Поэтому для достижения большей достоверности прогноза для мест с высокой температурой необходимо пересмотреть температурный коэффициент в ФДОН для стали, цинка и меди. Для алюминия температурный коэффициент оставить без изменения.

Используя различные варианты величин температурных коэффициентов в ФДОН для всех металлов, получили значения, обеспечивающие наиболее достоверные $K^{\text{пр}}$. Произведена замена величин температурных коэффициентов в соответствии с Таблицей 6.

Таблица 6. Величины температурных коэффициентов в ФДОН прежние и новые

Металл	Прежний	Новый
сталь	–0,065	–0,052
цинк	–0,055	–0,035
медь	–0,055	–0,001
алюминий	–0,065	–0,065

Результаты прогноза $K^{\text{пр}}$ с новыми температурными коэффициентами для стали, цинка и меди представлены на Рисунке 3. Получены достоверные оценки категорий коррозионной агрессивности атмосферы, а также сопоставимые $K^{\text{пр}}$ с $K^{\text{экс}}$ в интервалах относительных ошибок.

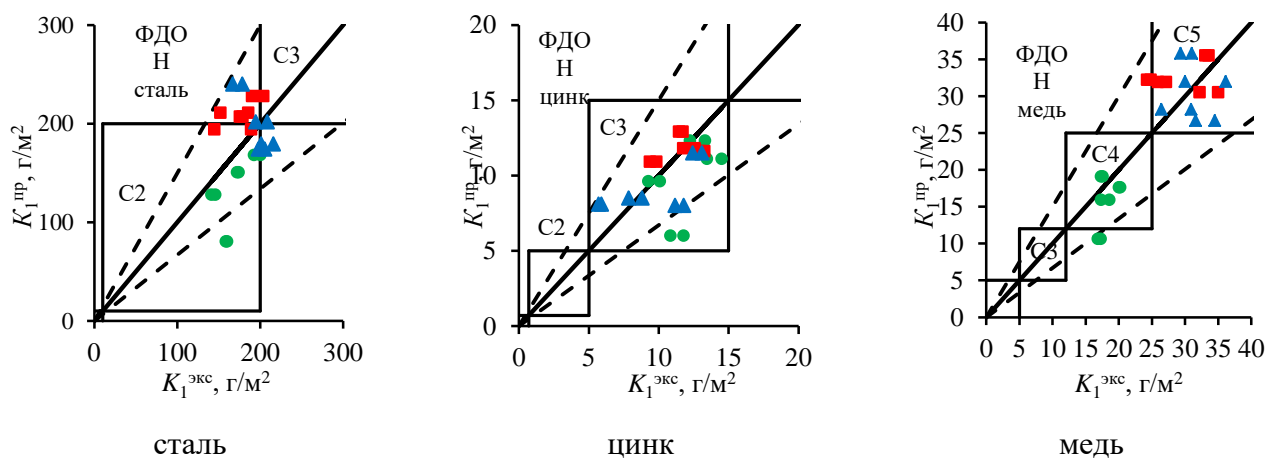


Рисунок 3. Сопоставление $K^{\text{пр}}$ с $K^{\text{экс}}$ и категорий по $K^{\text{пр}}$, рассчитанных по ФДОН (с измененными коэффициентами), с категориями, определенными по $K^{\text{экс}}$, для Хоа Лак (●), Кон Зо (■) и Дам Бай (▲). Линия $K^{\text{пр}} = K^{\text{экс}}$ (—) и линии относительных ошибок (---) для стали, меди, цинка от –50% до 33%.

ФДОН для всех металлов с измененными температурными коэффициентами

для стали, цинка и меди могут быть рекомендованы для тропического климата Вьетнама. Однако они требуют дополнительной тщательной проверки при получении качественных фактических метеорологических и аэрохимических параметров агрессивности атмосферы.

ФДОН с измененными температурными коэффициентами для мест с среднегодовой $T > 10^\circ\text{C}$ представлены в виде Уравнение (9) – Уравнение (12):

Для стали

$$K = 7,7 \cdot \{ [\text{SO}_2]^{0,47} + 0,68 \cdot [\text{Cl}]^{0,58} \} \cdot \exp(0,024 \cdot RH - 0,052 \cdot (T - 10) + 0,00035 \cdot Prec) \quad (9)$$

Для цинка

$$K = 0,45 \cdot \{ [\text{SO}_2]^{0,36} + 0,64 \cdot [\text{Cl}]^{0,51} \} \cdot \exp(0,023 \cdot RH - 0,035 \cdot (T - 10) + 0,00035 \cdot Prec) \quad (10)$$

Для меди

$$K = 0,50 \cdot \{ [\text{SO}_2]^{0,38} + 0,61 \cdot [\text{Cl}]^{0,62} \} \cdot \exp(0,025 \cdot RH - 0,001 \cdot (T - 10) + 0,0003 \cdot Prec) \quad (11)$$

Для алюминия

$$K = 0,010 \cdot ([\text{SO}_2]^{0,67} + 0,46 \cdot [\text{Cl}]^{0,85}) \cdot \exp(0,039 \cdot RH - 0,065 \cdot (T - 10) - 0,0001 \cdot Prec) \quad (12)$$

Коэффициенты для параметров агрессивности атмосферы имеют разные знаки.

Для **RH** для всех металлов коэффициент положительный. Это свидетельствует об увеличении коррозии с повышением относительной влажности.

Температурный коэффициент для всех металлов отрицательный. Это свидетельствует об уменьшении коррозии за счет сокращения пребывания пленки влаги на металлах за счет нагрева поверхности металла.

Коэффициент при *Prec* положительный для стали, цинка, и меди, что сказывается на увеличении коррозии. Это возможно связано с увеличением продолжительности нахождения пленки влаги на металлах, а также с моющим эффектом для продуктов коррозии, при механическом удалении которых коррозия увеличивается. Для алюминия коэффициент отрицательный, что связано с моющим эффектом металлической поверхности, что способствует отсутствию очагов питтинговой коррозии.

Выводы

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Для КС Вьетнама даны сопоставления категорий коррозионной агрессивности атмосферы по $K^{\text{тр}}$, рассчитанных с использованием ФДОС и ФДОН, с категориями, определенными по $K^{\text{экс}}$. Для стали и цинка получены близкие результаты с использованием ФДОС и ФДОН, лишь незначительно лучшие при использовании ФДОН. ФДОС и ФДОН не дают достоверного прогноза категорий агрессивности по отношению к меди. Для алюминия сопоставление категорий получено для всех КС только с использованием ФДОН.
2. На основе поправок температурного коэффициента в ФДОН для КС Вьетнама с

среднегодовой температурой воздуха выше 10°C получены ФДО, позволяющие прогнозировать коррозионные потери типовых металлов и категории коррозионной агрессивности атмосферы с достаточной достоверностью.

Литература

1. ISO 9223:2012(E). *Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation*, International Standards Organization, Geneve, 2012.
2. B. Marteinsson and J. Sigurjónsson, The Icelandic Building Research Institute Keldnaholt Iceland, Corrosion of Metals – Mapping of The Environment In Iceland. 9DBMC-2002, Paper 029.
3. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.N. Nikolaeva and T.N. Igonin, Development of models for the prediction of first-year corrosion losses of standard metals for territories with a coastal atmosphere in various climatic regions of the world, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2020, **55**, no. 8, 655–669. doi: [10.1080/1478422X.2020.1772535](https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1772535)
4. J. Tidblad, V. Kucera, A.A. Mikhailov, J. Henriksen, K. Kreislova, T. Yaites, B. Stöckle and M. Schreiner, Final Dose-Response functional froms the UN ECE Project jn Effects of Acid Deposition after 8 Years of Exposure. *14th International Corrosion Congress “Co-operation in Corrosion Control”*. CD Proceedings. Cape Town. South Africa. September 1999.
5. M. Morcillo, Atmospheric corrosion in Ibero-America. The MICAT project. In *Atmospheric Corrosion*; Kirk, W.W., Lawson, H.H., Eds.; ASTM STP 1239; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, USA, 1995, 257–275
6. J. Tidblad, A.A. Mikhailov and V. Kucera, Acid Deposition Effects on Materials in Subtropical and Tropical Climates. Data Compilation and Temperate Climate Comparison; *KI Report 2000:8E*; Swedish Corrosion Institute: Stockholm, Sweden, 2000; 1–34.
7. Ю.М. Панченко, Л.А. Шувахина и Ю.Н. Михайловский, Атмосферная коррозия металлов в районах Дальнего Востока, *Защита металлов*, 1982, **18**, № 4, 575–582.
8. М.Г. Абрамова, Ю.М. Панченко, Е.Ю. Ветрова и Т.А. Ненасева, Коррозионная агрессивность атмосферы в различных климатических районах РФ, *Коррозия: материалы, защита*, 2020. № 3, 12–22 doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-3-12-22](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-3-12-22)
9. 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)
10. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, T.N. Igonin, T.A. Nenasheva, L.A. Nikolaeva and A.A. Ivanenko, Corrosion Resistance of Zinc and Zinc-Aluminum-Magnesium Coatings in Atmosphere on the Territory of Russia, *Mater.*, 2023, **16**, 5214. doi: [10.3390/ma16155214](https://doi.org/10.3390/ma16155214)

-
11. 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, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2023, **58**, no. 7, 645–658. doi: [10.1080/1478422X.2023.2245642](https://doi.org/10.1080/1478422X.2023.2245642)
 12. В.А. Карпов, В.Н. Ивонин, Т.М. Тиен, 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.
 13. 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.
 14. L.T.H. Lien, P.T. San and H.L. Hong, Results of studying atmospheric corrosion in Vietnam 1995–2005, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, **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 2. Evaluation of atmospheric corrosivity 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 *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS).: 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia.*

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

Abstract

The results of four-year tests of typical metals (K^{exp}) with specimens exposed top side up in two directions at three corrosion stations (CS) in Vietnam were used. Using the dose-response functions FDOS and FDON for CS, the first-year corrosion losses of metals (K^{pr}) were determined. The obtained K^{pr} values were used to estimate the corrosivity of CS atmospheres with respect to typical metals. Comparisons of the estimated corrosivity categories with experimental K^{exp} values demonstrated fairly good comparability for steel and zinc using FDOS and FDON. For copper there is no comparability between the categories using both models, and for aluminum, category comparability was obtained only using FDON. In steel, zinc, and copper FDON adjustments were made to the temperature coefficients to achieve the absolute comparability between the estimated atmospheric corrosivity categories based on K^{pr} with categories determined using K^{exp} . It is shown that the adjustments of temperature coefficients is of a private nature only for the Vietnam CS and requires verification for application in other places.

Keywords: *typical metals, corrosion losses, atmospheric corrosivity categories, dose-response function.*

УДК 620.197.3

История развития коррозионных исследований в ИФХЭ РАН. II. Парофазная защита металлов от атмосферной коррозии ингибиторами¹

Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев*

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

*E-mail: n.andreev@mail.ru

Аннотация

Обзор продолжает серию публикаций, посвященных развитию коррозионных исследований в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. Он посвящен парофазной защите металлов от атмосферной коррозии органическими ингибиторами. Анализируются работы сотрудников лабораторий Ингибиторов коррозии, Физико-химических основ ингибирования коррозии и Окисления и пассивации металлов и сплавов.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, ингибиторы атмосферной коррозии, парофазная защита, летучие ингибиторы, камерные ингибиторы.

Поступила в редакцию 06.11.2025 г.; После доработки 09.11.2025 г.; Принята к публикации 12.11.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-49-60](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-49-60)

Введение

По данным НАСЕ в начале этого века прямой ущерб от коррозии в США составлял 276 миллиардов долларов в год [1]. В России потери от коррозии не оценивали, однако оснований считать, что ситуация в нашей стране значительно лучше нет: 40–60% этих потерь приходится на атмосферную коррозию [2, 3]. Эффективные средства защиты металлов от нее – парофазные ингибиторы коррозии: летучие (ЛИК) и камерные (КИН).

¹ 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)

Летучие ингибиторы коррозии

ЛИК – ингибиторы с высоким давлением насыщенных паров (p^0). Их применение целесообразно при возможности, хотя бы частичной герметизации защищаемого объема (плотно закрывающиеся металлические баки, металлоизделия, упакованные в полимерные пакеты, герметичные контейнеры, ящики и т.д.). При совместной герметизации источника ЛИК и металлоизделия, ингибитор испаряется, насыщает парами защищаемый объем, в виде паров достигает металла, растворяется в поверхностной влаге и/или адсорбируется на металле из газовой фазы и формирует антикоррозионные пленки. Пары ЛИК проникают в щели, зазоры и глухие отверстия, недоступные контактными ингибиторами.

Работы по парофазной защите металлов ЛИК проводятся в ИФХЭ РАН с 60-х годов прошлого столетия. Основные результаты, полученные в XX веке, подытожены в монографии [4] и многочисленных обзорах [5–7].

В 60-70-х годах И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева с сотрудниками исследовали способность широкого круга аминов, их солей с бензойной и нитробензойной кислотами к парофазной защите черных и цветных металлов. Анализировались физико-химические характеристики этих соединений, влияющие на эффективность этих ЛИК и их технологические свойства. Отмечалось влияние на защиту металлов молекулярных масс аминов, значений их pK_a , дипольных моментов, потенциалов ионизации и др. Установлено, что сами амины значительно уступают по защитным свойствам бензоатам и, еще в большей степени, нитробензоатам. Исследовано влияние этих солей на коррозионно-электрохимическое поведение металлов в модельных электролитах. Большое внимание уделялось экспериментальной оценке p^0 препаратов. Показано, что в качестве ЛИК могут использоваться ингибиторы с p^0 выше 10^{-5} мм. рт. ст.

Эти исследования легли в основу разработки эффективных ЛИК, некоторые из которых (например, МБГИ – метанитробензоат гексаметиленмина), используются на практике по сей день.

Помимо солевых ЛИК, широкое практическое применение получили т.н. гетероалкилированные амины – третичные амины, содержащие в одной из цепей гетероатомы. Эти соединения были объединены названием «ИФХАН» (Институт Физической Химии Академии Наук) и до недавнего времени (ИФХАН-1 и ИФХАН-100) использовались на практике. Позднее этой аббревиатурой стали маркироваться и не только ЛИК, но и другие ингибиторы, разработанные в Институте.

ЛИК ИФХАН-1, -100, -110 являлись жидкостями. В некоторых случаях это создавало неудобства. Сотрудниками ИФХЭ РАН было предложено пропитывать ими прокаленный силикагель. Новые материалы, получившие название линасилей (летучие ингибиторы на силикагеле), нарабатывались и нарабатываются промышленно. В виде линасилей, в настоящее время производятся ИФХАН-8, -61, -

118 [8]. Как правило, линасилы обладают большей эффективностью, чем используемые для их пропитки ЛИК. Они не только являются источником паров ЛИК, но и способны поглощать пары воды в защищаемом объеме, что обеспечивает дополнительную защиту изделий.

К середине 80-х годов работы исследования в области парофазной защиты металлов замедлились. Это имело объективные и субъективные причины: разработанные к тому моменту ЛИК, ИФХАН-1, -100, -110 позволяли решать широкий спектр практических задач по защите металлов от атмосферной коррозии и полностью удовлетворяли требованиям того времени. С другой стороны, после смерти И.Л. Розенфельда и В.П. Персианцевой, у лаборатории Ингибиторов коррозии, где проводились исследования в области парофазной защиты, изменилась научная направленность.

Новый виток развития тематика получила в 90-х годах. Кризисные явления в отечественной химической промышленности привели к прекращению выпуска ЛИК ИФХАН-1, -100, -110. Эти ингибиторы больше не были обеспечены отечественным сырьем. Кроме того, их производство было связано с тонким органическим синтезом. Всё это в эпоху рыночной экономики определило резкий рост стоимости препаратов. Более того, значительно ужесточились требования к токсичности средств временной защиты металлов. Ингибиторы же ИФХАН-1, -100, -110 относились к 1-2 классам опасности. Образовавшийся на рынке вакуум стал быстро заполняться импортными ЛИК. Они проникали во все области хозяйства, включая оборонную промышленность. Это актуализировало исследования в области парофазной защиты металлов от атмосферной коррозии и разработку новых, отвечающих современным требованиям, ЛИК и материалов на их основе.

К концу XX века было понятно, что ЛИК должны быть, во-первых, ингибиторами, во-вторых – иметь высокое p^0 . К этому времени была изучена возможность широкого круга органических соединений тормозить коррозию металла. Работы Ю.И. Кузнецова с сотрудниками, обобщённые в [9], позволяли корреляционными методами оценивать влияние структуры различных классов органических ингибиторов коррозии на их эффективность в нейтральных средах, в том числе электролитах, моделирующих условия атмосферной коррозии. Однако возможность использования органических ингибиторов, как ЛИК, оценивалась эмпирически в трудоемких экспериментах [10–12]. Актуальной задачей в это время было создание системы расчетной оценки давления паров.

Работая в этом направлении, сотрудниками лаборатории Физико-химических основ ингибирования коррозии, Н.Н. Андреевым и Ю.И. Кузнецовым было предложено использование принципа линейности свободных энергий, для количественной оценки давления насыщенных паров жидких органических соединений [13–16]. Корректность использования принципа обусловлена

функциональной связью p^0 и свободной энергией испарения жидких соединений ($\Delta G_{\text{исп}}^0$):

$$\lg p^0 = \frac{\Delta G_{\text{исп}}^0}{2,3 \cdot RT}$$

Разработана шкала ξ_R -констант летучести – структурных характеристик, отражающих влияние природы заместителя (R) на стандартное изменение свободной энергии испарения замещенного соединения. Для расчета ξ_R были использованы данные по давлениям насыщенных паров жидких монозамещенных бензолов, принятых за стандартную серию соединений:

$$\xi_R = \lg p^{0, Ph-R} - \lg p^{0, Ph-H}$$

Рассчитаны и табулированы величины ξ_R для 377 заместителей различного строения.

На первом этапе работ была показана возможность оценки упругости паров различных классов монозамещенных жидких ароматических соединений, исходя из их строения и данных, обеспечивающих расчет опорной корреляции вида:

$$\lg p^{0, X-R} = a + k_X \xi_R$$

Этот факт иллюстрируют линейные зависимости $\lg p^{0, X-R} - \xi_R$ для замещенных жидких нафталинов и тиюфенов, приведенные на Рисунке 1.

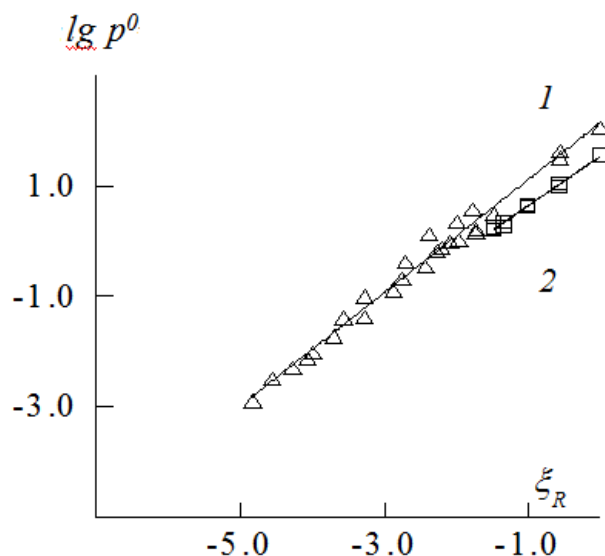


Рисунок 1. Зависимость $\lg p^0$ жидких монозамещенных нафталинов (1) и тиюфенов (2) от ξ_R .

Метод оказался применим и для оценки летучести жидких соединений алифатических и алициклических рядов (Рисунок 2).

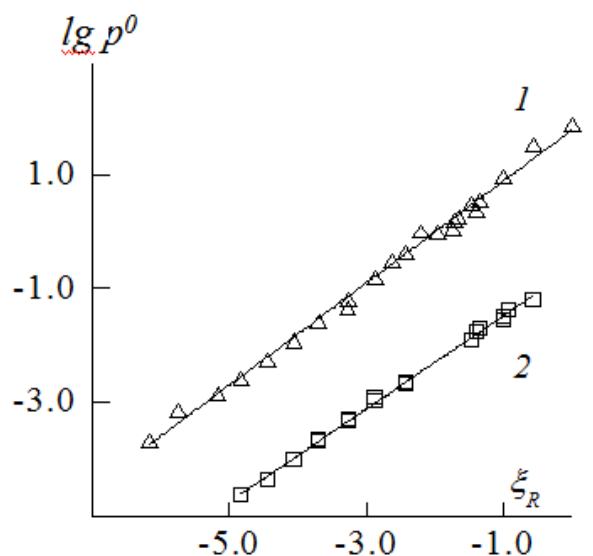


Рисунок 2. Зависимость $\lg p^0$ жидких монозамещенных гексанов (1) и циклогексанов (2) от ξ_R .

Кроме того, была установлена независимость и аддитивность вкладов заместителей в $\Delta G_{\text{исп}}^0$ и показана применимость метода к жидким полизамещенным соединениям (Рисунок 3).

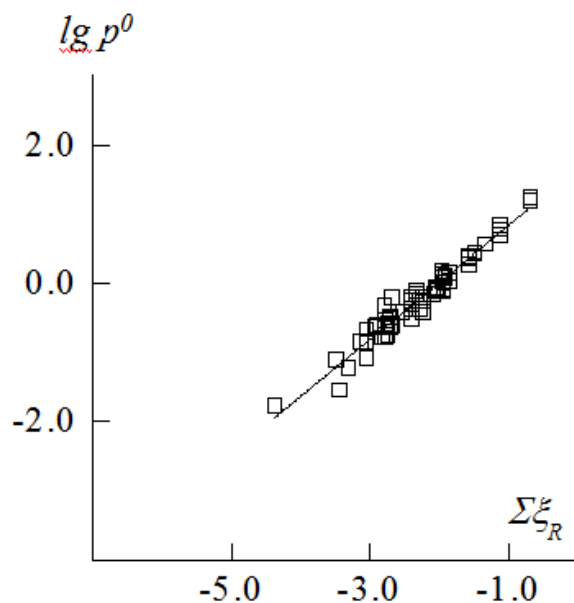


Рисунок 3. Зависимость $\lg p^0$ жидких дизамещенных бензолов от $\Sigma \xi_R$.

Таким образом, впервые была создана методология расчетной оценки давления паров органических соединений, удовлетворяющая потребности, связанные с

разработкой ЛИК. Это позволило значительно расширить круг органических ингибиторов атмосферной коррозии – потенциальных ЛИК, в т.ч. промышленно производимых в РФ.

Однако для направленного подбора эффективных ЛИК необходимо было создание модели их действия и понимание особенностей защиты ЛИК металлов в различных условиях. Основные положения модели были сформулированы в конце прошлого века для идеальных изолированных систем в работах Э.М. Агреса [17, 18]. Сотрудниками ИФХЭ РАН модель была адаптирована к реальным герметичным и не полностью герметичным системам [19, 20]. В современном виде она основывается на следующих постулатах:

- атмосферная коррозия протекает в тонких пленках поверхностного электролита;
- защита металла ЛИК реализуется при концентрации ингибитора в поверхностном электролите ($C_{\text{инг}}$) выше защитной ($C_{\text{защ}}$).
- нарушение условия $C_{\text{инг}} > C_{\text{защ}}$ ведет спустя определенное время (защитное последствие ингибитора – ЗП) к инициированию коррозии.

При консервации металлоизделий создается система, близкая к изолированной. Нормативные документы рекомендуют тщательно герметизировать защищаемый объем и выдерживать его при постоянной температуре. Защита металла обеспечивается, если пары ЛИК, диффундируя от источника, создают в поверхностном электролите на металле $C_{\text{защ}}$, раньше, чем коррозия повредит металл. Для таких систем, критерием эффективности ЛИК является радиус защиты. Он возрастает симбатно p^0 ингибитора и антибатно $C_{\text{защ}}$. Системы, защищенные ЛИК в начальный момент времени, остаются, при отсутствии обменных взаимодействий со средой, защищенными длительное время.

Одной из причин инициирования коррозии в системах, защищенных ЛИК, является массообмен со средой – испарение из нее ингибитора. При падении $C_{\text{инг}}$ ниже $C_{\text{защ}}$ происходит инициирование коррозии. Критерием эффективности ЛИК в таких не полностью герметичных системах является продолжительность защиты ($\tau_{\text{защ}}$). Она возрастает симбатно ЗП ингибитора и антибатно p^0 и $C_{\text{защ}}$.

В герметичных объемах защита металлов ЛИК может нарушаться за счет теплообменных процессов. Возникающий при них градиент температур способен вызвать перераспределение ЛИК в поверхностной влаге, аналогично происходящему при дистилляции растворов. При этом падение $C_{\text{инг}}$ ниже $C_{\text{защ}}$ приводит к коррозии. Критерием эффективности ЛИК в герметичных объемах является $\tau_{\text{защ}}$, которая зависит от режима теплообмена и возрастает симбатно их ЗП и антибатно $C_{\text{защ}}$. Однако каковы бы ни были эти параметры, для ЛИК не образующих с водой азеотропные растворы, всегда может существовать режим теплообмена, приводящий к инициированию коррозии.

В ИФХЭ РАН сформулирован новый принцип защиты металлов ЛИК в герметичных объемах: обеспечить защиту металла в них могут ЛИК, образующие с водой азеотропные растворы. Анализируя диаграмму «состав – давление пара» двойных смесей вода – ЛИК с азеотропной точкой (Рисунок 4.) Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов показали, что для ЛИК, образующих с водой азеотропный раствор в дозировке, обеспечивающей равновесную $C_{инг}$ в поверхностном электролите, превышающую концентрацию азеотропа $C_{аз}$, если $C_{аз} > C_{защ}$ [19]. Действительно, при самых неблагоприятных условиях теплообмена поверхностный электролит, отвечающий условию $C_{инг} > C_{аз}$ может быть разделен на чистый ингибитор и его азеотропный раствор. Если при этом $C_{аз} > C_{защ}$, то инициирование коррозии невозможно.

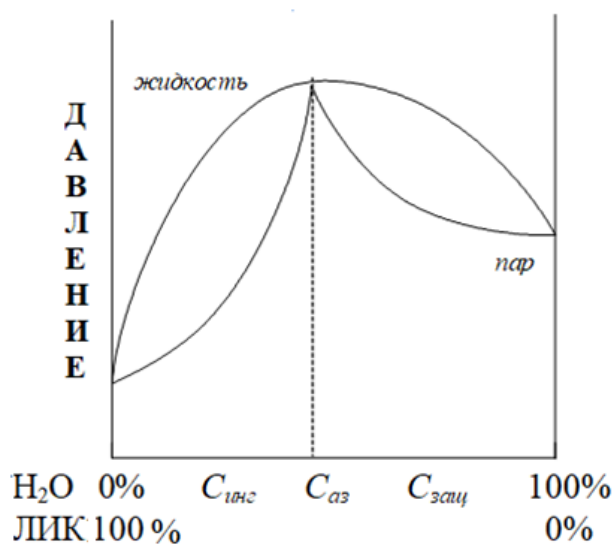


Рисунок 4. Диаграмма «состав – давление пара» двойных смесей вода – ЛИК с азеотропной точкой.

Отметим, что при разработке ЛИК основной упор сотрудниками делался не на индивидуальные соединения, а на смеси промышленно производимых веществ. Такой подход позволил значительно удешевить препараты. Особое внимание уделялось синергетическим композициям, компоненты которых усиливают защитное действие друг друга.

В [21] выведены критерии взаимного влияния компонент смесевых ингибиторов, позволяющие диагностировать эффекты синергизма и антагонизма, на основе данных о сроках полной защиты металлов. Для бинарных смесей ингибиторов 1 и 2 неравенство $\tau_{защ1,2} < \tau_{защ1} \tau_{защ2} / \tau_0$ (индекс «0» характеризует холостой опыт) свидетельствует об антагонизме компонент, а $\tau_{защ1,2} > \tau_{защ1} \tau_{защ2} / \tau_0$ – об их синергизме.

Развитие теории действия ЛИК позволили сотрудникам Института разработать спектр ингибиторов (ИФХАН-8, -61, -115, -116, -118), эффективных, не токсичных, технологичных и обеспечивающих решение широкого спектра практических задач. Применение ИФХАН-8, -61 и -118 в виде активных веществ и линасилей регламентировалось [8]. Наиболее масштабное внедрение ИФХАН-8 – консервация цистерн хранения авиационного топлива ТЗК Шереметьево; ИФХАН-118 – консервация топливных баков при реконструкции авианесущего крейсера «Адмирал Горшков», консервация газовых турбин АО ЗАО "Энергомаш" (Волгодонск) и создание модулей ингибированного воздуха для хранения военной техники.

Камерные ингибиторы коррозии

При всех достоинствах ЛИК, их применение ограничивается требованием совместной герметизации источника ингибитора и защищаемого изделия на все время консервации. Этому недостатка лишены КИН. Метод защиты металлов КИН (камерная обработка, КО) предложен Ю.И. Кузнецовым около 10 лет и интенсивно развивается в настоящее время [22–29]. Исследования в этой области нельзя в полной мере отнести к истории коррозионных исследований. Это настоящее лаборатории Окисления и пассивации металлов и сплавов. Для знакомства с ним мы рекомендуем читателям следить за текущими публикациями сотрудников лаборатории (Андреева Н.Н., Гончаровой О.А., Лучкина А.Ю., Макаровой О.С., Карауловой А.В.). Тем не менее, без краткого описания этого нового направления парофазной защиты металлов ингибиторами настоящий обзор был бы не полон.

Главные идеи метода камерной защиты:

- повышая температуру в замкнутом объеме (камере), можно добиться роста p^0 малолетучих в нормальных условиях ингибиторов до уровня, обеспечивающего быстрое формирование на металле защитных адсорбционных слоев из газовой фазы;
- при снижении температуры и разгерметизации системы, за счет низкого p^0 ингибиторов адсорбционные слои будут медленно улетучиваться с поверхности, обеспечивая длительное ЗП.

За счет такого последствия при правильном подборе ингибитора и условий КО (температуры и продолжительности) можно добиться эффективной защиты металла в атмосферных условиях.

При этом расход КИН ничтожно мал. Фактически он расходуется лишь на образование тонких адсорбционных слоев на защищаемом изделии и внутренних поверхностях камеры.

Для направленного создания КИН требовалась система прогнозирования p^0 органических соединений при различных температурах. Это возможно на базе принципа линейности свободных энергий и ξ_R констант летучести при использовании корреляционных зависимостей вида:

$$\lg p_{X-R(T)}^0 = A + B/T + C \sum \xi_R + D \sum \xi_R / T,$$

где A , B , C и D – константы, характеризующие серию соединений. Для расчета опорных корреляций этого вида предложено использовать справочные данные по температурам кипения органических соединений при различных давлениях.

Как и в случае, ЛИК, для КИН акцент делался на смеси веществ. Показано, что синергетическое взаимодействие компонентов является желательным, но не обязательным условием создания смесевых КИН с защитным действием, превышающим защитное действие составляющих. В отсутствии взаимодействия составляющих, сроки защиты металлов смесью КИН всегда больше, чем сроки защиты его компонентами.

Важной особенностью парофазной защиты изделий КИН является наличие для каждой системы «металл – ингибитор» оптимальной температуры обработки, превышение которой ведет к снижению эффективности защиты. Существование максимума на температурных зависимостях защитного действия обусловлено наличием двух противоположных тенденций. С одной стороны, с ростом температуры КО увеличивается p^0 в системе. Это, при прочих равных, ведет к росту адсорбции. С другой стороны, с ростом температуры, снижается способность металла адсорбировать пары.

Кроме того, для каждой системы «металл – КИН» существует оптимальное время КО, превышение которого не ведет к повышению защиты. За это время на поверхности формируются равновесные адсорбционные пленки КИН, толщина которых обычно не превышает 10–20 нм.

Работы в области КИН позволили разработать препараты, защищающие изделия из низкоуглеродистой стали, оцинкованной стали, цинка, меди, латуни, некоторые сплавы алюминия и магния. Есть все основания полагать, что в скором времени эти КИН найдут промышленное применение.

Список литературы

1. Н.К. Gerhardus, М.Р.Н. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani and J.H. Payer, *Corrosion costs and preventive strategies in the United States*, Publication № FHWA–RD–01–156, Contract Numbers: DTFH61–99–X–00004, Final Report.
2. А.А. Михайлов, Ю.А. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия защита металлов*, Тамбов, Изд-во Р.В. Першина, 2016, 555 с.
3. Ю.И. Кузнецов и А.А. Михайлов, Экономический ущерб и средства борьбы с атмосферной коррозией, *Коррозия: материалы, защита*, 2003, № 1, 3–10.
4. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, *Ингибиторы атмосферной коррозии*. – М.: Наука, 1985. – 278 с.
5. И.Л. Розенфельд, Летучие ингибиторы коррозии, *Коррозия и защита от коррозии. (Итоги науки и техники)*, ВИНТИ, 1971, Т. 1, 156–212.

6. В.П. Персианцева, Защита металлов от атмосферной коррозии летучими ингибиторами, *Коррозия и защита от коррозии. (Итоги науки и техники)*, ВИНТИ, 1978, Т. 7, 205–260.
7. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов, *Успехи химии*, 2005, **74**, № 8, 755–766.
8. ГОСТ 9.014-78. ЕСЗКС Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования., М., Стандартинформ, 2005, 91 с.
9. Yu.I. Kuznetsov, *Organic inhibitors of corrosion of metals*. – N.Y.: Plenum Press, 1996. – 283 p.
10. И.Л. Розенфельд, В.П. Персианцева и М.Н. Полтева, Давление насыщенных паров летучих ингибиторов, *Журнал прикладной химии*, 1969, **34**, № 10, 2056–2061.
11. И.Л. Розенфельд, М.Н. Полтева и В.П. Персианцева, Исследование физико-химических свойств летучего ингибитора коррозии дициклогексиламиннитрита, *Журнал прикладной химии*, 1961, **35**, № 7, 1474–1477.
12. М.Н. Полтева, В.П. Персианцева и И.Л. Розенфельд, Давление насыщенного пара некоторых бензоатов и нитробензоатов аминов, *Коррозия и защита металлов*. – М.: Наука, 1970. С. 140–146.
13. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Оценка давления насыщенного пара ароматических соединений, *Журнал физической химии*, 1993, **67**, № 9, 1912–1914.
14. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Оценка давления насыщенного пара ароматических соединений, *Журнал физической химии*, 1993, **67**, № 10, 1979–1982.
15. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, О прогнозировании давления паров летучих ингибиторов коррозии, *Защита металлов*, 1996, **32**, № 2, 163–169.
16. Н.Н. Андреев, О количественной оценке давления паров летучих ингибиторов коррозии, *Защита металлов*, 1998, **34**, № 2, 123–133.
17. Э.М. Агрес, О роли диффузии летучих ингибиторов при защите от атмосферной коррозии, *Журнал прикладной химии*, 1992, **65**, № 3, 571–577.
18. Э.М. Агрес, Прогнозирование эффективности летучих ингибиторов атмосферной коррозии, *Журнал прикладной химии*, 1993, **66**, № 5, 1044–1047.
19. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Защита металлов летучими ингибиторами в условиях теплообмена, *Защита металлов*, 2002, **38**, № 5, 470–473.
20. Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Летучие ингибиторы коррозии металлов. Часть 2. Особенности защиты систем с различной изоляцией, *Коррозия: материалы, защита*, 2004, № 3, 26–29.
21. А.Ю. Лучкин, И.В. Цветкова, О.А. Гончарова и Н.Н. Андреев, Смесевые камерные ингибиторы стали. Взаимодействие компонентов, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, № 6, 20–29.

-
22. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов, Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии, *Практика противокоррозионной защиты*, 2017, № 4, 7–12.
 23. O.A. Goncharova, A. Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **2**, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
 24. О.А. Гончарова, А.Ю. Лучкин, Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев, Парофазная защита цинка от атмосферной коррозии малолетучими органическими ингибиторами, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, № 8, 8–13.
 25. О.А. Гончарова, А.Ю. Лучкин, Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов и Н.П. Андреева, Камерная защита меди от атмосферной коррозии соединениями класса триазолов, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, № 7, 20–26.
 26. O.A. Betretdinova, A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and S.S. Vesely, Criteria of additivity in the protective effect of components of mixed corrosion inhibitors in the chamber protection of zinc and steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, no. 2, 771–779. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-24)
 27. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, Yu.B. Makarychev, I.A. Arkhipushkin, V.A. Luchkina, O.V. Dementyeva, I.N. Senchikhin and N.N. Andreev, Structuring of surface films formed on magnesium in hot chlorobenzotriazole vapors, *Materials*, 2022, **15**, 6625. doi: [10.3390/ma15196625](https://doi.org/10.3390/ma15196625)
 28. А.Ю. Лучкин, О.С. Макарова, О.Ю. Графов, И.А. Кузнецов, О.А. Гончарова и Н.Н. Андреев, Камерная защита цинка индивидуальными соединениями. Этилгексановая кислота, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, № 2, 49–71.
 29. O.S. Makarova, A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Protection of zinc, galvanized steel and “galvanic zinc-steel” contact couples by chamber corrosion inhibitors. Authors’ review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, no. 4, 2200–2223. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-15)

History of the development of corrosion studies of metals at the Institute of physical chemistry and electrochemistry of the Russian academy of sciences. II. Vapor phase protection of metals from atmospheric corrosion by inhibitors

Yu.I. Kuznetsov and N.N. Andreev*

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

*E-mail: n.andreev@mail.ru

Abstract

The review continues a series of publications dedicated to the development of corrosion studies at the Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. It focuses on vapor-phase protection of metals against atmospheric corrosion by organic inhibitors. The works of researchers from the Laboratory of Corrosion Inhibitors, the Laboratory of Physicochemical Fundamentals of Corrosion Inhibition, and the Laboratory of Oxidation and Passivation of Metals and Alloys are analyzed.

Keywords: *atmospheric corrosion, atmospheric corrosion inhibitors, vapor-phase protection, volatile inhibitors, chamber inhibitors.*

УДК 620.19:620.193:620.197:620.198:620.197.6

Процессы адаптации и роста защитных характеристик в многослойных полимерных покрытиях, модифицированных углеродными нанотрубками

В.А. Головин, С.А. Добриян и В.А. Щелков*

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: tehnolog@rocor.ru*

Аннотация

Изучены электрохимические (ЭХ) свойства многослойных адаптивных покрытий (АПк), модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ). В рамках теории о «приведенных» геометрических состояниях сформулирован методический подход для сравнения характеристик ЭХ импеданса многослойных покрытий разной толщины. Изучено влияние модификации АПк введением УНТ. Показано, что УНТ оказывают значительное влияние на ЭХ характеристики. Для рассматриваемых покрытий характерным является положительное значение потенциала подложки под покрытием с УНТ. Более того, с увеличением времени экспозиции наблюдается дальнейшее облагораживание как платиновой (Pt), так и стальной (Ст3) защищенных подложек. Показано, что кинетику импеданса многослойных АПк на разных подложках можно описать в рамках комбинации известных эквивалентных схем (ЭС) (Войт, Мансфельд, Мансфельд–Войт), соответствующих моделям бездефектного покрытия, покрытия со сквозными порами и покрытия с внутренними дефектами. Показано, что в процессе экспозиции в агрессивной среде наблюдается эволюция ЭС системы покрытие/подложка. Характер эволюции ЭС одного и того же покрытия различен на разных металлических подложках. Установлено, что для АПк нет явной корреляции потенциала подложек (корродирующей Ст3 и инертной Pt) с потенциалами коррозии соответствующих металлов и с их коррозионной устойчивостью при экспозиции в 3% NaCl. Высказано предположение, что в случае АПк потенциал подложки формируется не только анодным процессом на ней, но и ЭХ процессами окисления и структурирования в полимерной основе АПк при воздействии среды.

Ключевые слова: защита от коррозии, адаптивные покрытия, углеродные нанотрубки, электрохимический импеданс.

Поступила в редакцию 18.11.2025 г. После доработки 19.11.2025 г.; Принята к публикации 19.11.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-61-79](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-61-79)

Введение

Многослойные полимерные покрытия являются широко распространенным средством противокоррозионной защиты [1]. Их применение позволяет значительно повысить эффективность защиты различного технологического оборудования.

Одним из направлений дальнейшего развития композиционных полимерных противокоррозионных Пк является придание им адаптивных свойств для обеспечения способности к локальному самовосстановлению в агрессивных средах, что может быть реализовано при использовании, как активной полимерной основы, так и активных твердофазных добавок [2, 3].

Перспективным видом твердофазных добавок для полимерных композитов являются УНТ [4–7]. Указанные добавки принципиально меняют как локальную, так и брутто электропроводность слоя покрытия и являются мощным структурирующим фактором. С точки зрения эксплуатационных особенностей покрытий с УНТ в агрессивных жидких средах можно ожидать также влияние введения УНТ на проницаемость материала. Такое влияние может быть обусловлено низкой адгезией полимерных связующих к инертной поверхности УНТ, что способствует накоплению дефектов. УНТ могут также оказывать влияние на адгезионную устойчивость покрытий к металлическим подложкам.

Цель и задачи

Целью данной работы являлось установление закономерностей эволюции ЭХ свойств многослойных покрытий из адаптивных материалов, в которых реализуется механизм роста изолирующих свойств при использовании адаптивного полимерного связующего в присутствии наноразмерного инертного (как по отношению к проникающей среде, так и к связующему) наполнителя.

Задачами настоящей работы являлись: а) оценка ЭХ и изолирующих свойств различной послойной конструкции композиционного покрытия с УНТ на различных подложках; б) выбор цифровой модели для описания эволюции ЭХ свойств покрытий в агрессивных средах; в) развитие методики ЭХ исследований, в т.ч. спектроскопии импеданса многослойных полимерных АПк.

Объекты и методы

Объекты исследования

Объектами исследования являлись два вида композиционных полимерных покрытий: химически стойкое эпоксидное покрытие с реакционноспособными (фенол-фурановыми) функциональными добавками (Р-ЭФФ), обладающее адаптивными свойствами [2] и аналогичное по составу покрытие (Р-УНТ), модифицированное УНТ в количестве 0.06 масс. %. Указанные покрытия наносились на подложки в 1–6 слоев. Следует отметить, что из-за высокого объемного сопротивления

немодифицированного покрытия для него пришлось ограничиться испытаниями только тонкослойных вариантов. Для более четкого выделения искомых эффектов, обусловленных многослойностью, нанесение осуществляли непосредственно на металл, грунтовочные составы не использовались.

Методы исследования

Исследования ЭХ свойств АПк проводилось неразрушающим методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) [8–11], в сочетании с методом потенциометрии. Площадь рабочего электрода (металлической подложки с покрытием), в зоне контакта покрытия с агрессивной средой, составляла 6.2 см².

СЭИ выполняли с помощью анализатора FRA-1 производства ИФХЭ РАН по методике ИСО, рекомендованной для полимерных покрытий [12], в диапазоне частот (50 кГц–0.1 Гц). Площадь вспомогательного Pt электрода составляла 16.9 см². Для ускорения эксперимента экспозиция осуществлялась при 60°C, а измерения спектров электрохимического импеданса проводились при температурах от 30 до 60°C. Значения потенциалов подложек приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

Экспериментальные данные

Исходные положения для сравнения покрытий разной толщины

Как известно, защитная способность полимерных противокоррозионных покрытий в значительной степени определяется их изолирующими свойствами. В этой связи сравнение защитных и ЭХ свойств многослойных покрытий, которые существенно различаются по толщине, следует проводить в качественно подобных диффузионных состояниях. В противном случае существует вероятность, что при одинаковых временах экспозиции тонкое покрытие уже будет полностью насыщено электролитом и электролит достигнет подложки, тогда как в толстом покрытии окажется насыщенным только поверхностный слой.

В связи с этим целесообразно опираться на подходы, принятые в теории подобия [13], в соответствии с которыми в сравниваемых состояниях должны соблюдаться как геометрические, так и временные (т.е. в сходные моменты времени) критерии.

Для диффузионных процессов в полимерных покрытиях это может быть либо плотность массового потока диффузанта, либо, в первом приближении, в качестве критерия можно использовать одинаковую величину относительной глубины проникновения электролита в материал покрытия. Учитывая особенности проникновения растворов электролитов в покрытия на основе отвержденных смол, состоящие в диффузии с формированием т.н. обрывного профиля, второй критерий представляется более целесообразным.

Как показано в [14], для покрытий на основе умеренно гидрофильных реактопластов глубина проникновения электролита (X) линейно зависит от корня из времени экспозиции (t):

$$X = \lambda \cdot t^{0.5},$$

где λ – константа проникновения.

В рамках такого подхода «подобные» времена для покрытий разной толщины, в которые их необходимо сравнивать, будут пропорциональны соотношению квадратов толщин покрытий и могут быть рассчитаны по отношению к выбранному варианту (эталону) как:

$$t = (L / L_{\max})^2 \cdot t_{\max},$$

где L_{\max} – толщина многослойного покрытия с наибольшей толщиной («эталона»), t_{\max} – выбранное время экспозиции «эталона», L – толщина сравниваемого с «эталонном» покрытия, t – подобное время для сравниваемого покрытия.

В Таблице 1 приведены времена для покрытий различной толщины, соответствующие критерию подобия по относительному проникновению.

Таблица 1. Расчетные времена экспозиции в 3% NaCl при 60°C, соответствующие критерию подобия толщина/время, для исследуемых покрытий на Pt и Ст3 подложках.

Количество слоев	Толщина Пк, мкм	Времена экспозиции, соответствующие критерию подобия, сут	
		Pt-подложка	Ст3-подложка
1	270	18	21
2	600	90	100
4	850	160	200
6	1020	250	300

Результаты спектроскопии электрохимического импеданса покрытий

Ниже приведены результаты исследования СЭИ покрытий разной толщины с учетом вышеизложенных соображений по критериям диффузионного подобия. На Рисунках 1–3 приведены результаты для покрытий, модифицированных УНТ, на подложках из Pt и Ст3.

Как видно из полученных данных, при изменении количества слоев в покрытии наблюдается многоплановое изменение как ЭХ, так и адаптационных свойств полимерных покрытий.

Во-первых, с увеличением количества слоев наблюдается рост высокочастотной (ВЧ) (более 10 кГц) составляющей импеданса, как по абсолютной величине $|Z|$, так и

по фазовому углу диэлектрических потерь. Это свидетельствует о повышении диэлектрических свойств Пк с многослойной конструкцией. Во-вторых, наблюдаются существенные изменения в низкочастотном (НЧ) диапазоне спектра. При этом наибольшие количественные и качественные изменения в НЧ диапазоне наблюдаются не на корродирующей Ст3 подложке (что можно было предполагать), а на инертной Pt подложке.

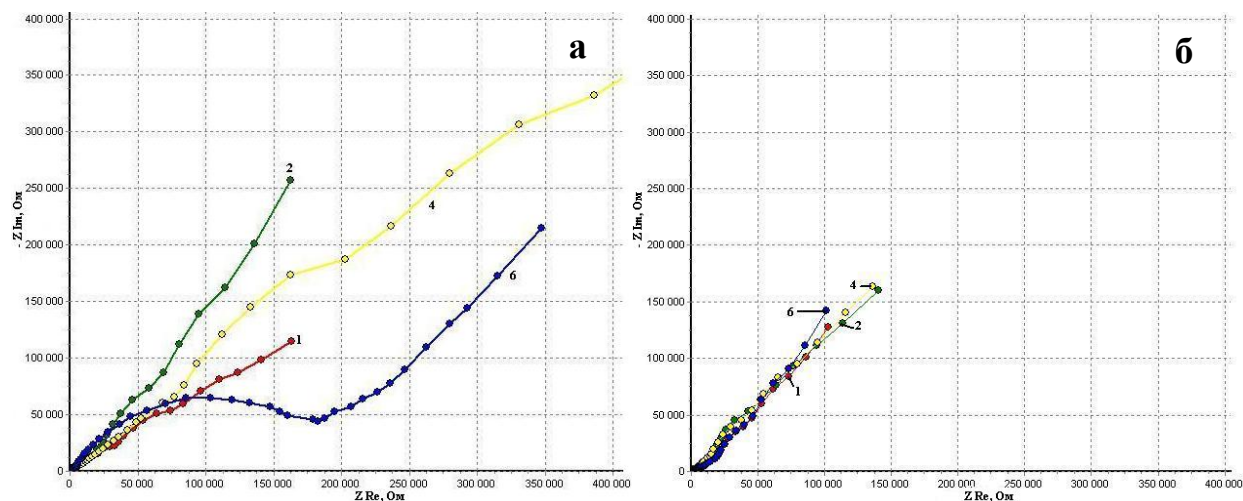


Рисунок 1. Диаграммы Найквиста (годографы) импеданса покрытий Р-УНТ, нанесенных на различные подложки: а – Pt; б – Ст3, после экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение: 1 – 1-слойное, 20 сут; 2 – 2-слойное, 110 сут; 3 – 4-слойное, 160 (а) и 200 сут (б); 4 – 6-слойное, 250 (а) и 300 сут (б). Температура измерений – 60°C.

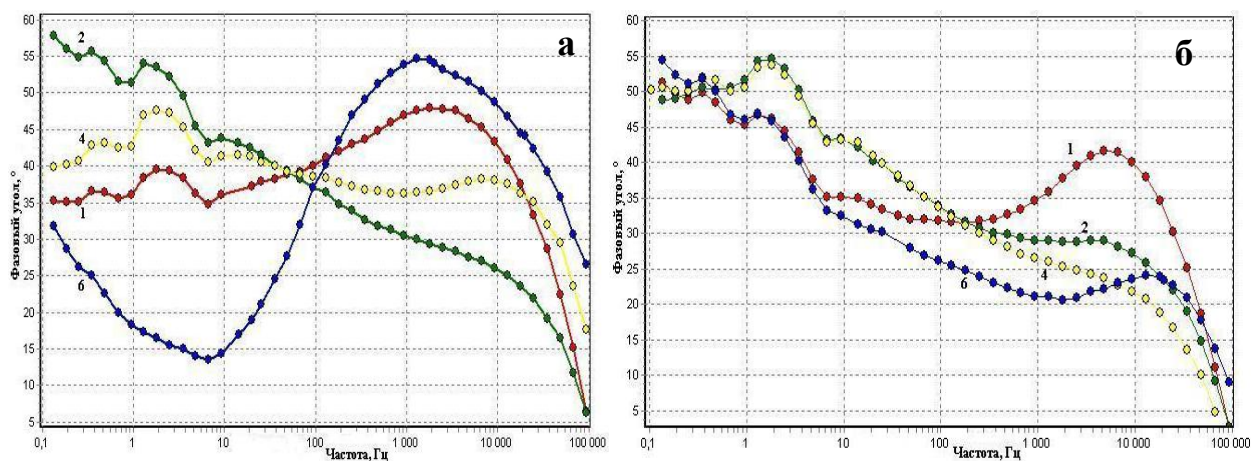


Рисунок 2. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг покрытий Р-УНТ, нанесенных на различные подложки: а – Pt; б – Ст3, после экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение: 1 – 1-слойное, 20 сут; 2 – 2-слойное, 110 сут; 3 – 4-слойное, 160 (а) и 200 сут (б); 4 – 6-слойное, 250 (а) и 300 сут (б). Температура измерений – 60°C.

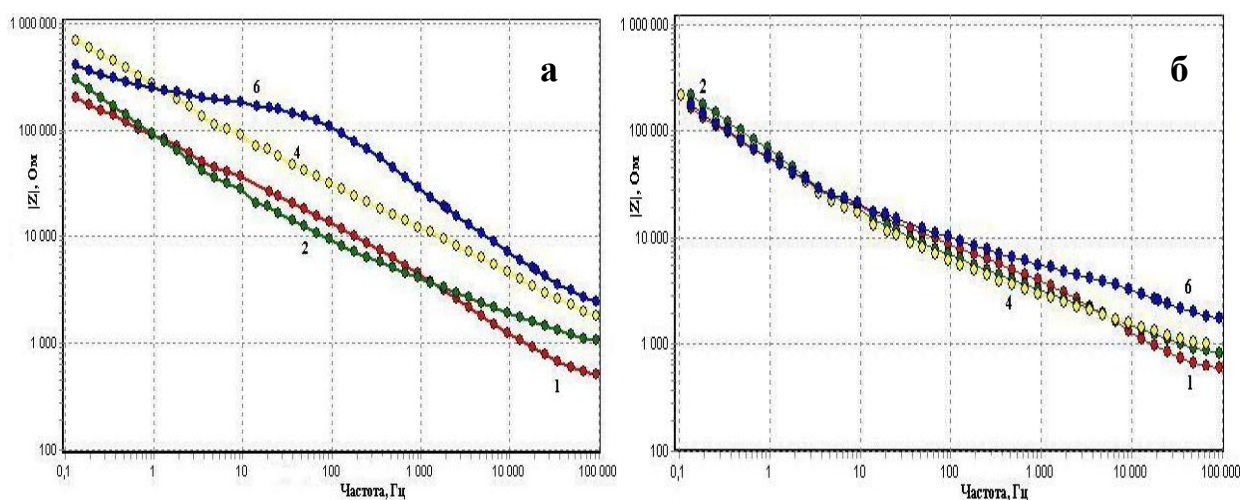


Рисунок 3. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса покрытий Р-УНТ, нанесенных на различные подложки: а – Pt; б – Ст3, после экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение: 1 – 1-слойное, 20 сут; 2 – 2-слойное, 110 сут; 3 – 4-слойное, 160 (а) и 200 сут (б); 4 – 6-слойное, 250 (а) и 300 сут (б). Температура измерений – 60°C.

Эффект деградации релаксационных максимумов на инертной Pt подложке наиболее ярко выражен для толстого 6-слойного покрытия. В этой системе зарегистрированы резкие изменения характеристик импеданса $|Z|$ и фазового угла в НЧ и среднечастотном (СЧ) (менее 100 Гц) диапазонах. Последнее позволяет заключить, что ЭХ свойства АПк в рассматриваемом НЧ диапазоне могут быть обусловлены не только развитием подпленочной коррозии. Вероятной причиной может быть увеличение адгезионно свободной площади поверхности или подложки, или углеродных частиц.

Весьма неожиданным было то, что относительные изменения ЭХ свойств подложек в НЧ диапазоне (связанном с протеканием Фарадеевских процессов) существенно меньше на корродирующей Ст3, чем на инертной Pt. Более того в НЧ диапазоне ЭХ параметры мало зависят от толщины и количества слоев в покрытии (Рисунок 3б).

Таким образом, тип металлической подложки оказывает существенное, но и неочевидное влияние на эволюцию ЭХ свойств АПк. Это надо учитывать при обосновании методики сопоставительного анализа результатов исследований СЭИ для покрытий разной толщины при подобных состояниях «толщина–время экспозиции».

Кинетика изменения потенциала подложки под покрытиями

Как известно, покрытия не являются абсолютным барьером для проникновения водных растворов электролитов. В этой связи одним из важнейших параметров оценки противокоррозионной эффективности полимерных покрытий является значение и характер изменения потенциала подложки под нанесенным покрытием в

процессе выдержки в агрессивной среде. Результаты исследования потенциала подложек под одно и многослойными покрытиями приведены на Рисунке 4.

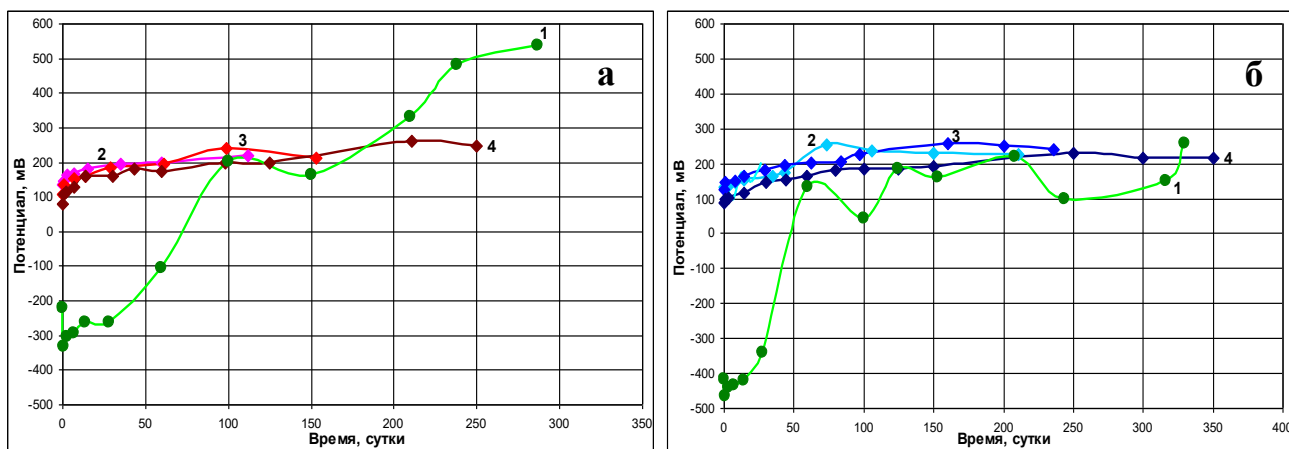


Рисунок 4. Кинетика потенциалов (НВЭ) различных подложек: а – Pt; б – Ст3 под покрытиями: 1 – Р-ЭФФ, 2 – 2-слойного Р-УНТ, 3 – 4-слойного Р-УНТ и 4 – 6-слойного Р-УНТ при экспозиции в 3% NaCl при 60°C. Температура измерений – 60°C.

Как видно из представленных данных можно выделить следующие особенности изменения потенциала подложек под АПк, которые определяются: а) стадией испытаний; б) количеством слоев в покрытии и его толщиной и в) типом металлической подложки, на которую нанесено покрытие.

При анализе и обсуждении данных по влиянию покрытий будем опираться на литературные данные [15] о потенциалах рассматриваемых металлов (Ст3 и Pt) без каких-либо покрытий. Соответствующие потенциалы непокрытых Ст3 и Pt в 3% NaCl составляют соответственно –420 мВ и +350 мВ, т.е. существенно различаются на величину около 770 мВ.

На начальной стадии испытаний потенциалы подложек под покрытиями для исходного покрытия и покрытия, модифицированного УНТ, демонстрируют существенные различия:

- Так, для однослойного покрытия без УНТ начальное значение потенциала при 60°C как на Pt (от –200 до –330 мВ), так и на Ст3 (–400 мВ) отрицательны. Обращает на себя внимание то, что отрицательный потенциал фиксируется и для покрытия на Pt подложке, хотя на незащищенной Pt потенциал положителен. Вторым моментом является то, что начальные потенциалы подложек под однослойным АПк без УНТ близки и слабо зависят от типа подложки.

- В тоже время для однослойного покрытия с УНТ начальное значение потенциала при 60°C как на Pt (+140 мВ), так и на Ст3 (+130 мВ) положительны.

- Для многослойных покрытий с УНТ начальное значение сохраняется положительным (+100–+150 мВ) и одинаково на Pt и Ст3.

При больших временах экспозиции потенциалы подложек под исследованными АПк для исходного покрытия и покрытия, модифицированного УНТ, также существенно различаются:

- Значения потенциалов на Pt для немодифицированного УНТ 1-слойного покрытия в процессе экспозиции резко выросли и перешли в положительную область (до +550 мВ), превысив потенциалы покрытия с УНТ (+250 мВ).

- Значения потенциалов на Ст3 как для 1-слойного немодифицированного АПк, так и для покрытий с УНТ при больших временах одинаковы (+200–+250 мВ).

- Потенциалы для всех многослойных покрытий на Ст3 (2, 4 и 6-слойных), модифицированных УНТ, близки (+200–+250 мВ), при этом, чем больше слоев в покрытии с УНТ, тем меньше колебания потенциала в процессе выдержки.

Важнейшей особенностью кинетики потенциалов является то, что для всех исследуемых АПк на исследованных подложках характерен рост потенциалов в процессе экспозиции в NaCl. При этом наиболее существенный рост наблюдается для однослойного покрытия без УНТ на Pt. Таким образом, проведенные исследования показали, что под АПк нет явной корреляции потенциала подложек из разных металлов (корродирующей Ст3 и инертной Pt) с их коррозионной устойчивостью на всех стадиях экспозиции.

Вероятно, что в случае АПк потенциал подложки формируется не только анодным процессом на ней, но и ЭХ процессами окисления и структурирования в полимерной основе покрытий при воздействии среды.

Вторым важным результатом является то, что модификация АПк УНТ обеспечивает положительный потенциал подложек под всеми АПк с УНТ и, более того, рост потенциала в процессе экспозиции.

Цифровые модели многослойных покрытий

Как отмечалось в [16], введение УНТ даже в низкой концентрации в состав полимерных противокоррозионных покрытий приводит к эффекту локальной армировки, обеспечивающей стабилизацию структуры покрытия. Однако из-за низкой адгезии полимерного связующего к инертной поверхности УНТ в покрытии могут создаваться предпосылки для образования протяженных линейных пор. Сочетание этих эффектов в процессе проникновения агрессивной среды приводит к сложному изменению ЭХ характеристик в процессе экспозиции, что должно проявляться и в эволюции ЭС.

Для АПк (без УНТ) как на инертной (Pt), так и на подложке из Ст3 в широком диапазоне времен и температур экспозиции в качестве цифровых моделей могут быть использованы схемы Войта, Мансфельда и их комбинации [3]. Каждая из указанных схем используется для описания различных состояний полимерных покрытий. Так, схема Войта широко используется для описания малодефектных покрытий из объемнонаполненных и (или) послойных композитов. Для покрытий с открытыми

(сквозными) порами используют схему Мансфелда, а гибридная схема Мансфелда–Войта соответствует модели покрытия с несквозными, замкнутыми порами, например, находящимися в одном из слоев или зон (верхней, внутренней или нижней) покрытия.

Все полученные экспериментальные данные СЭИ были обработаны по вышеупомянутым цифровым моделям. При выборе цифровой модели целесообразно ориентироваться на частотную зависимость фазового угла диэлектрических потерь, т.к. этот параметр наиболее чувствителен к расхождению между экспериментальными и расчетными значениями.

Ниже приведены лучшие результаты моделирования для начального момента (Рисунки 5–10) и «подобных» времен экспозиции (Рисунки 11–16).

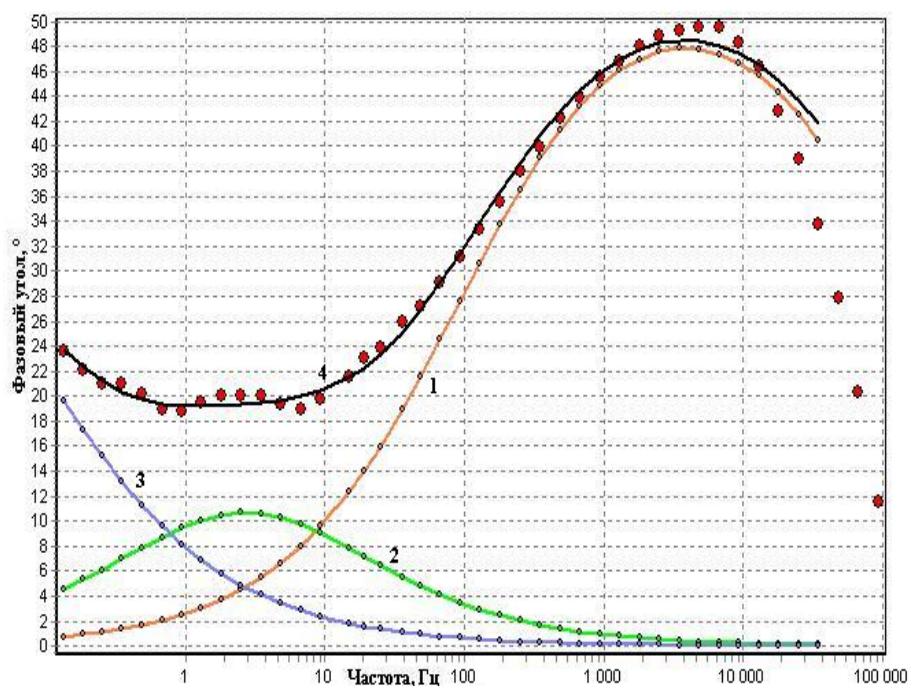


Рисунок 5. Диаграмма Бодэ 1-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.54%.

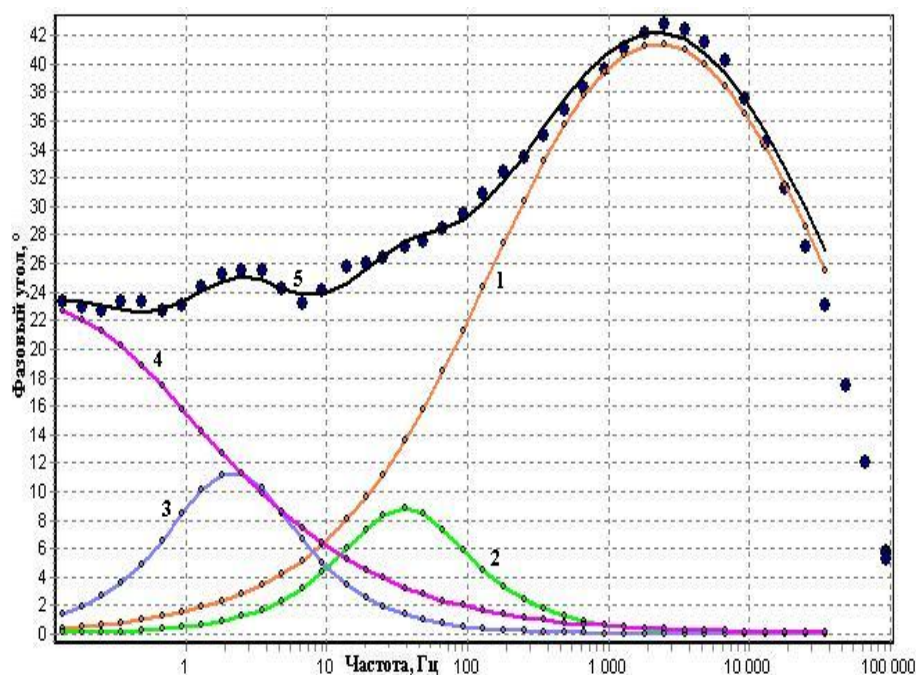


Рисунок 6. Диаграмма Бодэ 1-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по схеме Мансфелда–Войта (5) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2, 3) и НЧ (4) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.10%.

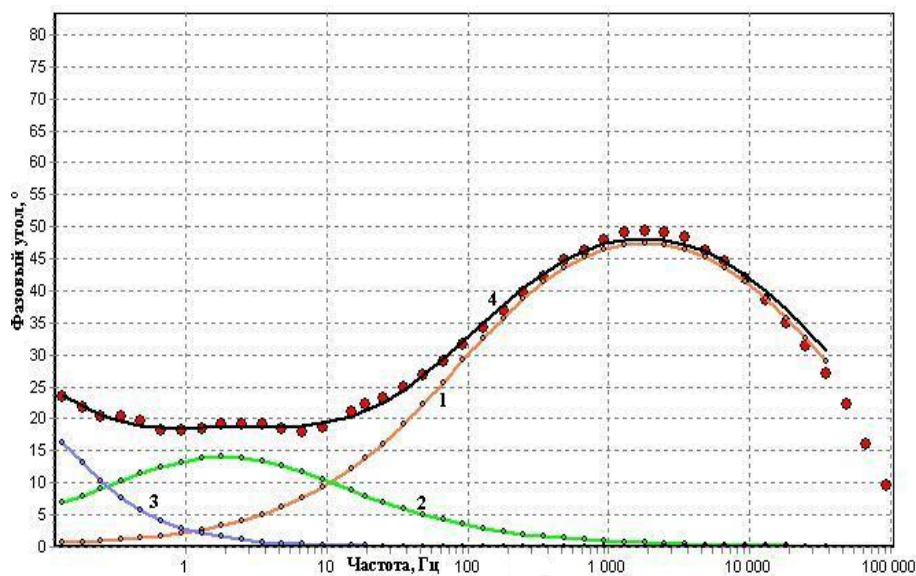


Рисунок 7. Диаграмма Бодэ 2-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.33%.

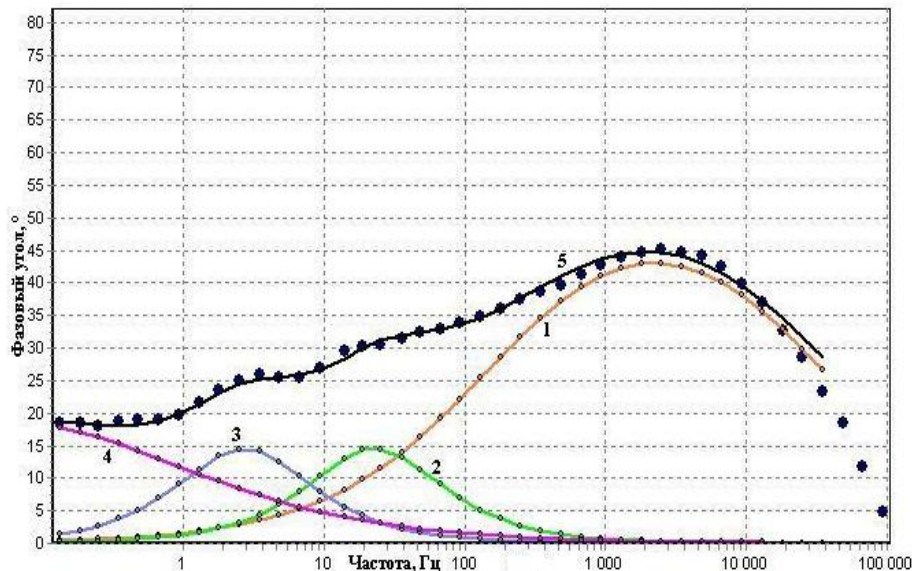


Рисунок 8. Диаграмма Бодэ 2-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 4-хфазной схеме Войта (5) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2, 3) и НЧ (4) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.32%.

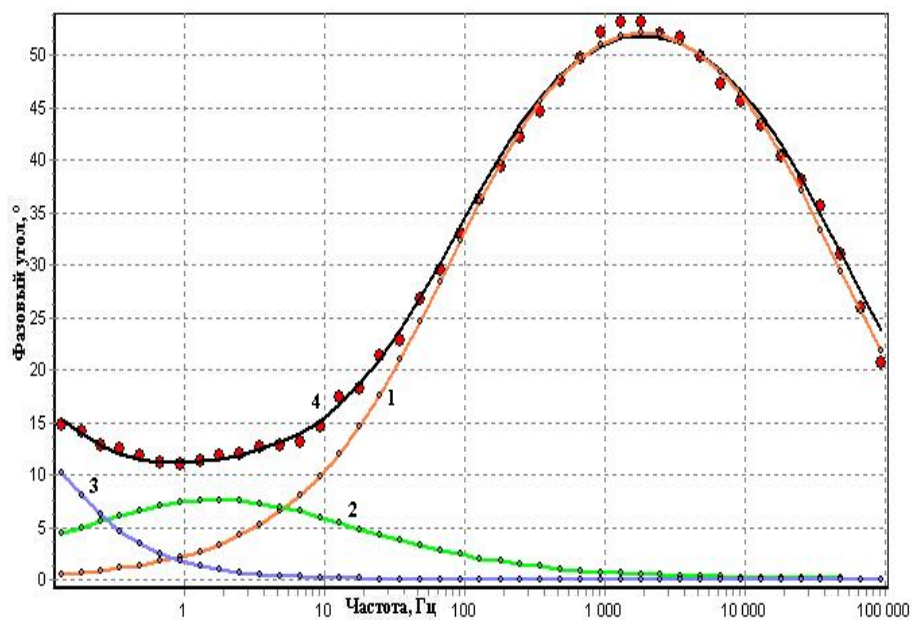


Рисунок 9. Диаграмма Бодэ 6-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.22%.

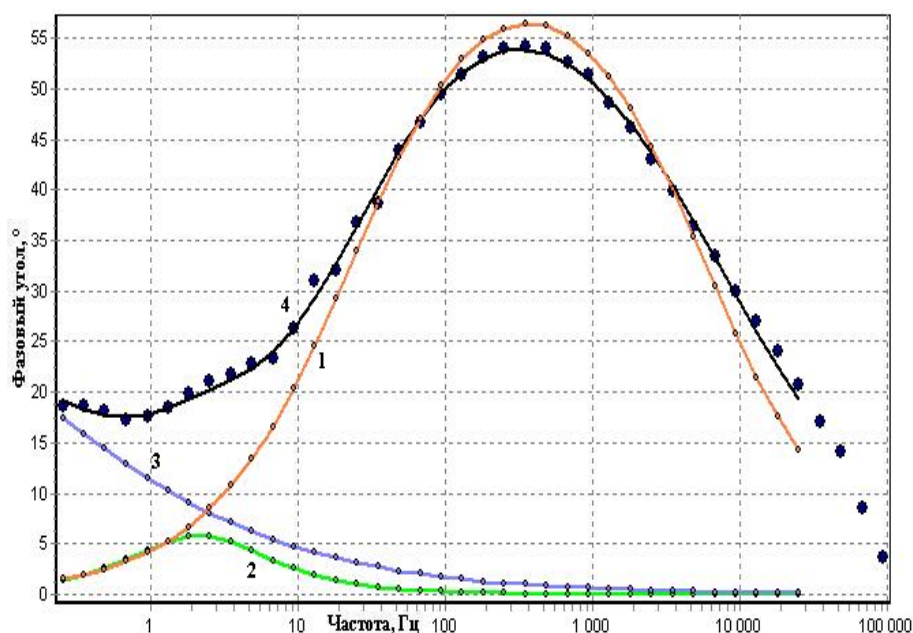


Рисунок 10. Диаграмма Бодэ 6-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 0.80%.

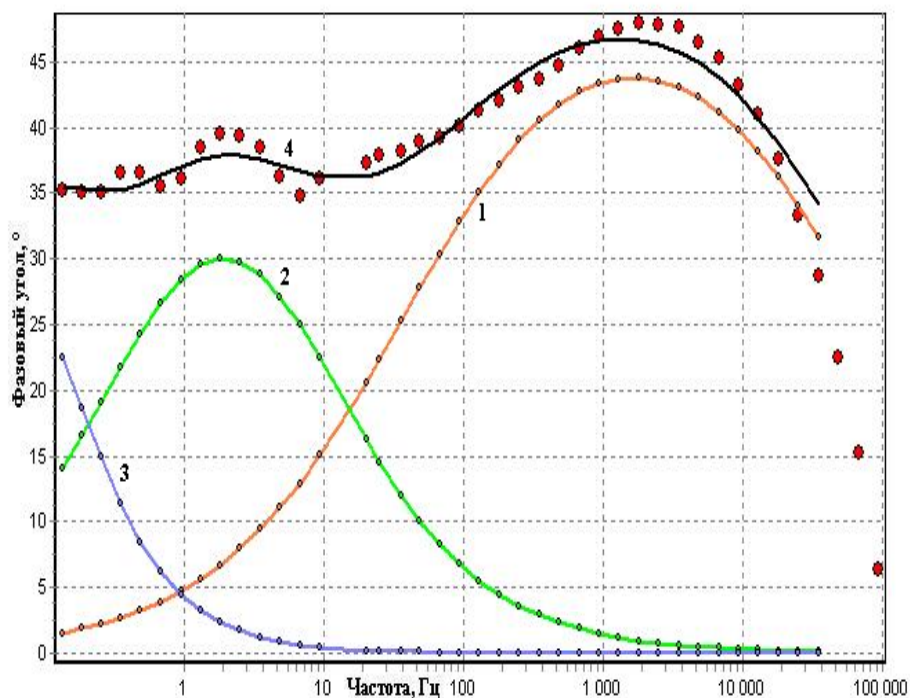


Рисунок 11. Диаграмма Бодэ 1-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 20 сут и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.86%.

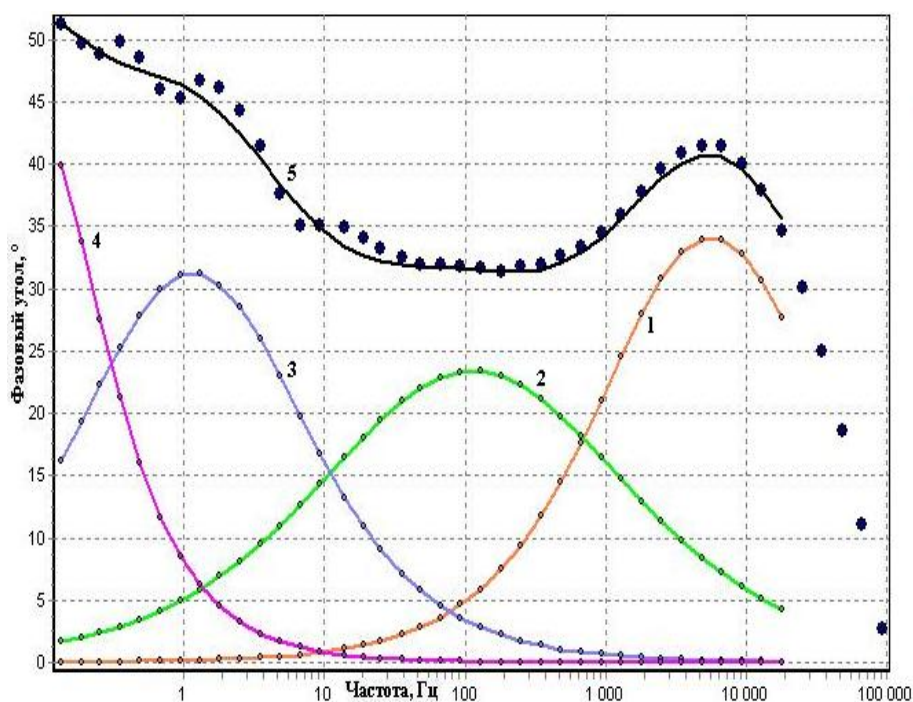


Рисунок 12. Диаграмма Бодэ 1-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 20 сут и ее аппроксимация по 4-хфазной схеме Войта (5) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2, 3) и НЧ (4) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.38%.

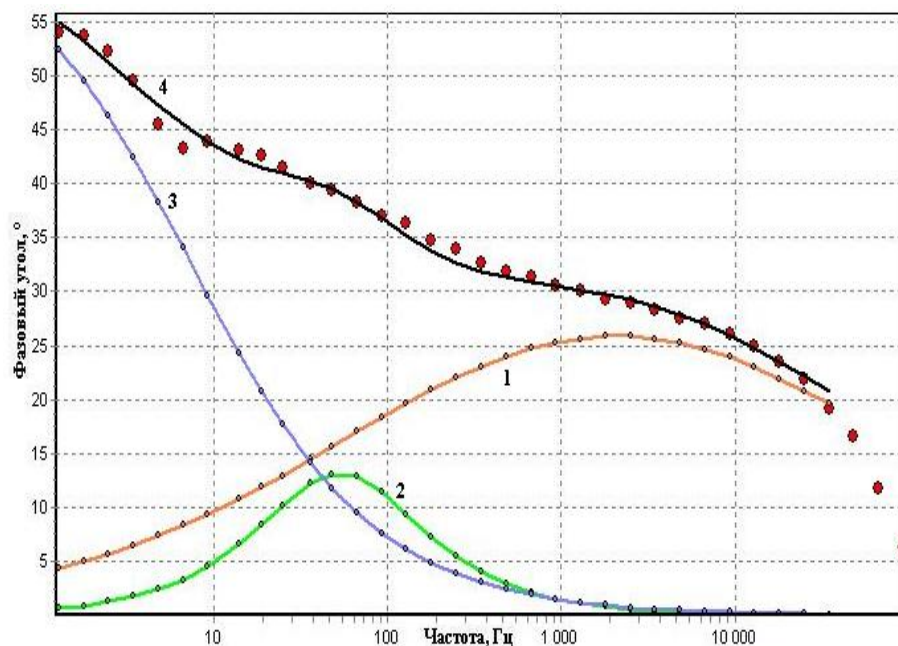


Рисунок 13. Диаграмма Бодэ 2-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 110 сут и ее аппроксимация по схеме Мансфельда–Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.40%.

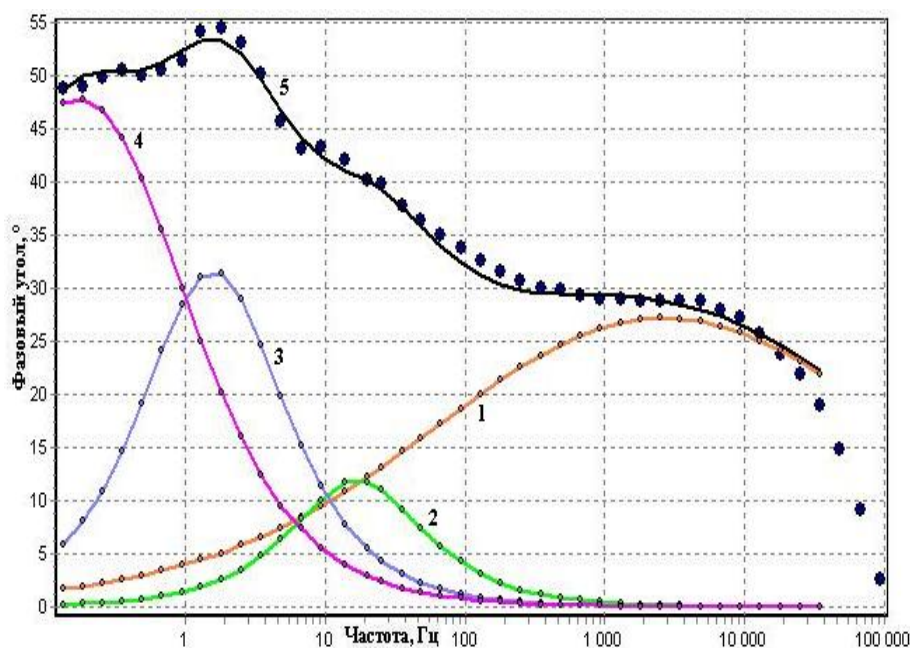


Рисунок 14. Диаграмма Бодэ 2-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 110 сут и ее аппроксимация по 4-х фазной схеме Войта (5) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2, 3) и НЧ (4) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.25%.

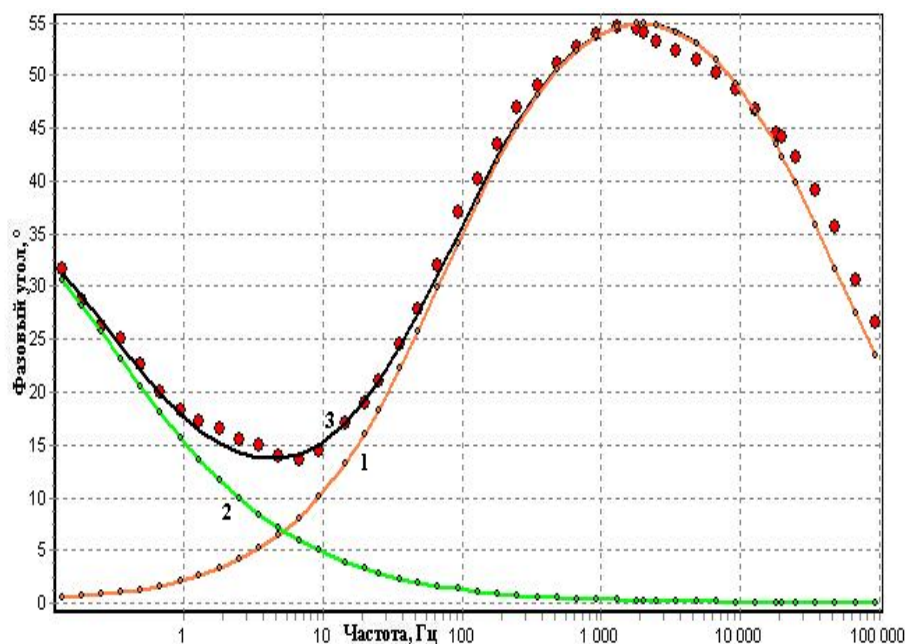


Рисунок 15. Диаграмма Бодэ 6-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 250 сут и ее аппроксимация по схеме Мансфельда (3) с разложением на ВЧ (1) и НЧ (2) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 2.11%.

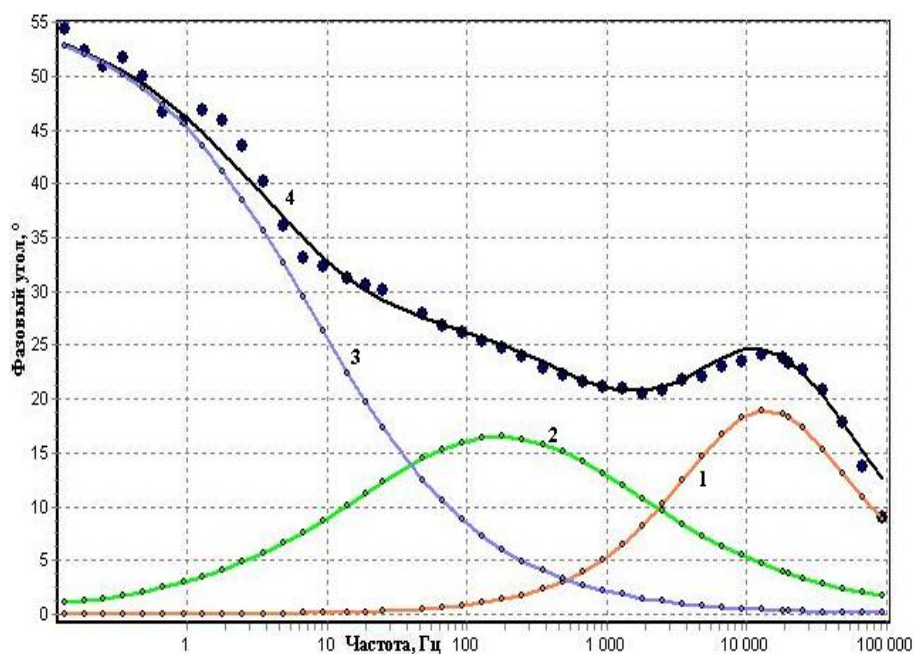


Рисунок 16. Диаграмма Бодэ 6-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 300 сут и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.19%.

Таким образом, при использовании рассмотренных цифровых моделей возможно качественное описание ЭС в широком диапазоне времен экспозиции для покрытий разной слоистости на различающихся по коррозионной активности (Pt, Ст3) подложках.

Вместе с тем следует отметить, что в процессе выдержки в агрессивной среде наблюдается эволюция ЭС, главным образом, обусловленная ростом дефектности или напротив снижением дефектности в покрытии.

Ниже в Таблице 2 приведены цифровые модели (Войта, Мансфельда и гибридные), наиболее полно удовлетворяющие критериям низкой невязки и физически обоснованных значений характеристик на различных стадиях процесса взаимодействия с агрессивной средой.

Анализ полученных экспериментальных данных и результатов расчета по моделям с различной степенью и видами дефектности позволяет сделать следующие выводы по закономерностям эволюции ЭС многослойных покрытий, модифицированных УНТ:

1. На Pt в начальный период экспозиции в агрессивной среде все одно и многослойные системы (Р-УНТ) наилучшим образом описываются как многофазные композиты с помощью последовательной комбинации схем Войта. Аналогичные схемы описывают начальное состояние и 2–6-слойных покрытий на Ст3. В то же

время, на Ст3 для однослойного покрытия удовлетворительное описание возможно только с использованием элемента Мансфельда, описывающего наличие дефектов.

2. Цифровые модели для покрытий на Pt в процессе выдержки проявляют определенную вариативность:

а. Для 6-слойного покрытия на Pt в начальный период набухания (до 20 сут) наблюдается кратковременный период активации внутренних дефектов, что требует включения элемента Мансфельда.

б. При приближении к расчетному времени деградации удовлетворительное описание может быть проведено по схемам Мансфельд–Войт (2-слойные покрытия при времени более 100 сут) или Мансфельда (6-слойное покрытие при временах более 250 сут).

с. Появление на ЭХ спектрах участков, соответствующих дефектности, коррелирует с большой вариативностью годографов на Pt (Рисунок 1а) и изменению экспериментальных значений $|Z|$ и фазового угла (Рисунки 2а и 3а).

3. Несмотря на потенциально менее устойчивую к коррозии стальную подложку, цифровые модели покрытий с УНТ на Ст3 могут быть описаны цепочкой последовательных схем Войта для малодефектных композитов.

Таблица 2. Эволюция ЭС покрытий Р-УНТ на Pt и Ст3 подложках в течение экспозиции в 3 % NaCl при 60°C. Температура измерений 60°C.

Покрытие	Время экспозиции	Количество слоев Пк/толщина, мкм		
		1/270	2/600	6/1020
Pt подложка				
Р-УНТ	30 мин	3 Войта	3 Войта	3 Войта
	20 сут	3 Войта	3 Войта	3 Войта
	100 сут	—	Мансфельд+Войт	3 Войта
	250 сут	—	—	Мансфельд
Ст3 подложка				
Р-УНТ	30 мин	Мансфельд—2 Войта	4 Войта	3 Войта
	20 сут	4 Войта	4 Войта	3 Войта
	100 сут	—	4 Войта	4 Войта
	300 сут	—	—	3 Войта

Заключение

1. Для многослойных покрытий разной толщины в рамках теории о «приведенных» геометрических состояниях сформулирован методический подход для сравнения характеристик электрохимического импеданса.

2. Количество слоев в АПк оказывает существенное влияние на кинетику ЭХ характеристик как самого слоя покрытия, так и потенциала защищенной подложки.
3. Изучено влияние модификации АПк введением УНТ. Показано, что УНТ оказывают значительное влияние на ЭХ характеристики. Для рассматриваемых покрытий характерным является положительное значение потенциала подложки под покрытием с УНТ. Более того, с увеличением времени экспозиции наблюдается дальнейшее облагораживание как Pt, так и СтЗ защищенных подложек.
4. Показано, что кинетику импеданса многослойных АПк на разных подложках можно описать в рамках комбинации известных ЭС (Войт, Мансфельд, Войт–Мансфельд), соответствующих моделям бездефектного покрытия, покрытия со сквозными порами и покрытия с внутренними дефектами.
5. Показано, что в процессе экспозиции в агрессивной среде наблюдается эволюция ЭС системы покрытие/подложка. Характер эволюции ЭС одного и того же покрытия различен на разных металлических подложках.
6. Установлено, что для АПк нет явной корреляции потенциала подложек (корродирующей СтЗ и инертной Pt) с потенциалами коррозии соответствующих металлов и с их коррозионной устойчивостью при экспозиции в 3% NaCl. Высказано предположение, что в случае АПк потенциал подложки формируется не только анодным процессом на подложке, но и ЭХ процессами окисления и структурирования в полимерной основе при воздействии среды.

Финансирование

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

Список литературы

1. ISO 12944-5:2007, *Лаки и краски. Анतिकоррозионная защита стальных конструкций с помощью защитных лакокрасочных систем. Часть 5. Защитные лакокрасочные системы*, Москва, Стандартинформ, 2008, 30 с.
2. V.A. Golovin and S.A. Dobriyan, Effects of adaptation and self-healing of protective polymer coatings in corrosive media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 705–726. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-18)
3. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and A.K. Buryak, Polymer coatings' long-term adaptation and self-healing effects in corrosive media. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1172–1190. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-16)
4. В.В. Родионов и А.М. Мякишев, Обзор применений углеродных нанотрубок в полимерных композиционных материалах, *Современные материалы, техника и технологии*, 2019, № 6, 8–12.

-
5. G. Cai, J. Hou, D. Jiang and Z. Dong, Polydopamine-wrapped carbon nanotubes to improve the corrosion barrier of polyurethane coating, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 23727–23741. doi: [10.1039/c8ra03267j](https://doi.org/10.1039/c8ra03267j)
 6. Д.В. Давыдова, Н.В. Тарасова, И.А. Дьяков и Ю.В. Литовка, Модифицирование гальванического покрытия олово-висмут углеродными нанотрубками для повышения коррозионной стойкости, *Наноиндустрия*, 2019, **12**, № 3–4, 212–219. doi: [10.22184/1993-8578.2019.12.3-4.212.219](https://doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.3-4.212.219)
 7. Е.А. Лукина, Д.В. Зайцев и В.А. Романенко, Структура и свойства композиционного материала на основе алюминиевого сплава с добавлением углеродных нанотрубок, *Авиационные материалы и технологии*, 2019, № 4, 27–34. doi: [10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34)
 8. C. Gabrielli, *Use and application of electrochemical impedance techniques*, Farnborough, 1990, 78 p.
 9. F. Brambilla, E. Campazzi, D. Sinolli, P.-J. Lathiere, et al., Accelerated corrosion testing: a productive tool, *Theses of The Annual Congress of the European Federation of Corrosion (EUROCORR 2018)*, Cracow, Poland, September 9–13, 2018, 120935.
 10. Н.А. Поклонский и Н.И. Горбачук, *Основы импедансной спектроскопии композитов*, Минск, БГУ, 2005, 130 с.
 11. D. Ramesh and T. Vasudevan, Evaluation of corrosion stability of water soluble epoxy-ester primer through electrochemical studies, *Materials Sciences and Applications*, 2012, **3**, no. 6, 333–347. doi: [10.4236/msa.2012.36049](https://doi.org/10.4236/msa.2012.36049)
 12. ISO 16773-4, *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens*, 2017.
 13. А.А. Гухман, *Применение теории подобия к исследованию процессов теплообмена*, Москва, Высшая школа, 1974, 328 с.
 14. 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)
 15. Н.П. Жук, *Курс теории коррозии и защиты металлов*, Москва, Металлургия, 1976, 472 с.
 16. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and V.E. Kasatkin, Evolution of electrochemical impedance spectra of adaptive polymer anticorrosive coatings modified with carbon nanotubes exposed to corrosive environment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 1521–1534. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-7)

Processes of adaptation and protective characteristics growth in multilayer polymer coatings modified with carbon nanotubes

V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and V.A. Shchelkov*

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

**E-mail: tehnolog@rocor.ru*

Abstract

The electrochemical (EC) properties of multilayer adaptive coatings (AC) modified with carbon nanotubes (CNT) have been studied. Within the framework of the theory of “reduced” geometric states, a methodological approach is formulated to compare the characteristics of the echoes of multilayer coatings of different thicknesses. The influence of AC modification by CNT has been studied. It is shown that CNTs have a significant effect on the EC characteristics. For the coatings under consideration, a positive value of the potential of the substrate under the coating with CNT is found. Moreover, with increasing exposure time, further refinement of both Pt and St3 protected substrates is observed. It is shown that the impedance kinetics of multilayer AC on different substrates can be described within the framework of a combination of known equivalent schemes (ES) (Voit, Mansfeld, Mansfeld–Voit), corresponding to models of defect-free coating, coatings with through pores and coatings with internal defects. It is shown that during exposure in an aggressive environment, the evolution of the coating/substrate ES system is observed. The nature of the evolution of the ES of the same coating is different on different metal substrates. It has been established that there is no obvious correlation of the potential of substrates (corroding St3 and inert Pt) with the corrosion potentials of the corresponding metals and with their corrosion resistance at an exposure of 3% NaCl. It is suggested that in the case of AC, the potential of the substrate is formed not only by the anodic process on the substrate, but also by EC processes of oxidation and structuring in the polymer base of the AC under the influence of the medium.

Keywords: *corrosion protection, adaptive coatings, carbon nanotubes, electrochemical impedance.*

УДК 620.197.3

Адсорбция и пассивация меди замещенными триазолами в нейтральных растворах¹

М.О. Агафонкина* и Н.П. Андреева

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

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

Аннотация

В нейтральных буферных растворах на меди изучено адсорбционное и пассивирующее действие замещенных 3-амино-1,2,4-триазолов (3-*R*-3-АТ), содержащих электронодонорные или электроноакцепторные заместители. Соединения с электроноакцепторными заместителями $R=\text{C}_6\text{H}_5-$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2-$ обладают большей адсорбционной активностью, чем аналогичные соединения с электронодонорными R . Изотермы адсорбции C_6H_5 -3-АТ и 5- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2$ -3-АТ на окисленной поверхности меди в боратном буферном растворе при постоянном потенциале $E=0,0$ В (н.в.э.) описываются полным уравнением Тёмкина с величинами свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_{\text{a,max}}^0)=93$ и 96 кДж/моль, соответственно. Минимальная концентрация, подавляющая на меди первый пик активного растворения, у замещенных 3-*R*-3-АТ ниже, чем у самого 3-АТ.

Ключевые слова: 3-амино-1,2,4-триазол, замещенные 3-АТ, медь, пассивность, адсорбция, эллипсометрия, потенциал локальной депассивации.

Поступила в редакцию 20.11.2025 г.; После доработки 24.11.2025 г.; Принята к публикации 27.11.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-80-93](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-80-93)

Введение

Медь является «полублагородным» металлом с положительным стандартным электродным потенциалом $E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,345$ В (н.в.э.), но в присутствии паров воды

¹ 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)

она быстро тускнеет, а затем подвергается различным типам коррозии. В связи с этим в нейтральных средах со значением pH 5,0–8,0, использование органических ингибиторов коррозии (ОИК) является надёжным и широко применяемым способом защиты меди и её сплавов. В этой функции своей эффективностью уже более 50 лет известны 1,2,3-бензотриазол (БТА) [1] и 2-меркаптобензотиазол (2-МБТ) [2]. Они используются на практике и по настоящее время, а сфера применения этих ОИК существенно расширилась [3–5].

Особенно популярно использование БТА не только как ОИК меди или её сплавов в различных средах, но и для создания тонких пассивирующих плёнок на их поверхности для предотвращения атмосферной коррозии [6–12].

Дальнейшие исследования проводились с целью поиска ещё более эффективного ОИК меди класса замещённых БТА, главным образом, 5-алкил- и 5-хлор-БТА [3, 6, 9, 13–18]. Аналогичная ситуация наблюдалась и с 2-МБТ, интерес к которому и другим производным тиазола, хотя и в меньшей степени, также сохранялся [19–22].

Несмотря на то, что защитная способность некоторых из этих соединений по отношению к меди оказывается выше, чем БТА и 2-МБТ, их повышенная гидрофобность часто создаёт технологические и экологические затруднения в применении ОИК в водных средах. Для того, чтобы устранить этот недостаток и расширить ассортимент эффективных ОИК для класса триазолов внимание исследователей привлекли 1-Н-1,2,4-триазол (ТА), 3-амино-1,2,4-триазол (3-АТ) и 5-меркапто-1,2,4-триазол, которые в отличие от БТА гидрофильны (величины $\log P$, характеризующие их гидрофобность, составляют соответственно $-0,58$; $-0,87$; $-1,45$) [6, 23–26]. Известны и другие эффективные ОИК меди, являющиеся производными 1,2,4-триазола [6, 27–30] и превосходящими в эффективности защиты БТА.

Однако закономерности влияния химической структуры триазолов на эффективность защиты ими меди остаётся не вполне ясной. Так, для 5-замещённых БТА (5-*R*-БТА) их пассивирующая способность по отношению к меди в буферном растворе с pH 7,4 линейно возрастает с увеличением их гидрофобности в ряду *R*: $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{C}_5\text{H}_{11}$ [17]. Отметим, что 5- C_5H_{11} -БТА, характеризуется $\log P = 3,19$, что не только указывает на его низкую растворимость, но и согласно [31] свидетельствует о возрастании его экологической опасности. Между тем, 5- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$ -3-АТ, превосходящий 5- C_5H_{11} -БТА в адсорбционной способности на медном электроде в боратном буфере pH 7,4 при потенциале $E = 0,0$ В, заметно менее гидрофобен ($\log P = 2,17$) [24]. Кроме того, в [26] при измерении адсорбции эллипсометрическим методом *in situ* на меди замечено, что ещё менее гидрофобный 5- $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -3-АТ ($\log P = 0,57$) обладает большей величиной стандартной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$), чем его высший гомолог 5- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$ -3-АТ (соответственно 89 и 83 кДж/моль). Этот факт показывает, что эффективность 5-*R*-3-АТ, по крайней мере, не всегда определяется их гидрофобностью.

В связи с этим в настоящей работе исследован процесс адсорбции на окисленной поверхности меди некоторых 5-замещённых 3-АТ, содержащих *R*, характеризующиеся разной гидрофобностью и индукционными константами [31], а также их пассивирующие и защитные свойства по отношению к металлу.

Методика эксперимента

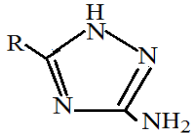
Адсорбцию на меди (Fe – 0,005%, Ni – 0,002%, S – 0,004 %, As – 0,004%, остальное – Cu) и пассивирующие свойства 3-амино-1,2,4-триазола и его 5-замещённых соединений, представленных в Таблице 1, изучали методами эллипсометрии и электрохимической поляризации электрода.

5-С₆Н₅-NH-3-АТ и 5-С₄Н₈N-3-АТ синтезированы по методикам [33], 5-С₃Н₇SO₂-3-АТ по методике [34], 5-С₆Н₅-3-АТ по методике [35], 3-АТ приобретен в компании Merck, а его алкил- и S-алкилзамещённые были синтезированы по методикам [35].

Адсорбционные измерения проводили в нейтральном боратном буфере рН 7,4 (ббр), а электрохимические – в ббр+0,01 моль/л хлорида натрия.

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых в ббр+0,01 моль/л хлорида натрия. Эти поляризационные кривые снимали на электродах из меди в электрохимической ячейке с разделёнными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 180–1000 и обезжиривали ацетоном. Потенциалы *E* электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод.

Таблица 1. Физико-химические параметры замещённых 5-*R*-3-амино-1,2,4-триазола

	Молекулярная масса	pK _a	log <i>P</i>	Индукционная константа σ _I для <i>R</i>	<i>t</i> _{кип} , °C	Чистота, % (LCMS)
3-АТ	84,0	10,50	–0,87	0,00	159	99,7
5- <i>R</i> -3-АТ с электронодонорными <i>R</i>						
5-С ₆ Н ₅ -NH-3-АТ	163,0	11,26	0,58	–0,02	128–130	96,5
5-С ₄ Н ₈ N-3-АТ	151,0	12,00	–1,00	–0,15	223–224	95,0
5- <i>R</i> -3-АТ с электроноакцепторными <i>R</i>						
5-С ₆ Н ₅ -3-АТ	160,0	10,78	1,20	0,06	178–180	96,3
5-С ₃ Н ₇ SO ₂ -3-АТ	190,0	7,62	–0,54	0,59	169–171	98,9

После удаления воздушнообразованной плёнки оксидов выдержкой электрода 15 мин в ббр + 0,01 моль/л хлорида натрия при $E = -0,60$ В потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося после адсорбции на электроде вводимых в ббр органических молекул ОИК, снимали поляризационные кривые со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с. Потенциал локальной депассивации меди хлоридами ($E_{\text{пт}}$) определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ составляет 0,02 В. Способность ОИК препятствовать локальной депассивации определяли как разность между $E_{\text{пт}}^{\text{ин}}$ в растворе с ОИК и в исходном ббр – $E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$, содержащем только 0,01 моль/л NaCl:

$$\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}} \quad (1)$$

Изучение адсорбции ОИК проводили методом «*in situ*» – эллипсометрией. Представленные в работе изотермы адсорбции 5-*R*-3-АТ получены на окисленной поверхности меди при постоянном потенциале $E = 0,0$ В. После восстановления воздушнообразованного оксида на медном электроде 15 мин при $E = -0,60$ В, потенциал переключали в анодную область $E = 0,0$ В на 90 мин. Во время окисления электрода эллипсометрические углы Δ и Ψ меняются. Через 60–70 мин изменения этих углов лежат в пределах ошибки измерения $\pm 0,05^\circ$. Поверхность электрода становится стабильной. Если в фоновый раствор добавить концентрат ОИК, то изменения углов можно объяснить ростом оксида или адсорбцией этого ОИК:

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

где угол Δ_0 – начальное значение эллипсометрического угла, а Δ – его текущее значение.

При адсорбции ОИК – эллипсометрический угол уменьшается, $\delta\Delta < 0$. Если после добавления очередной порции ингибитора, вводимого в раствор, угол Δ перестает меняться, то можно считать, что степень заполнения поверхности $\Theta \rightarrow 1$. Из экспериментальных данных строим зависимость $\delta\Delta = f(\lg C)$, которую перестраиваем в изотерму адсорбции $\Theta = f(\ln C)$. Эта изотерма описывается полным уравнением Темкина, предложенным в [17]:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + C \cdot B_{\text{max}}}{1 + C \cdot B_{\text{min}}} \quad (3)$$

Здесь f – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; B_{max} и B_{min} – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким

значениям энергии адсорбции. Величина B связана со свободной энергией адсорбции ($-\Delta G_a^0$) соотношением:

$$B_{\max, \min} = \exp[-\Delta G_{a, \max (\min)}^0 / RT] \quad (4)$$

Зная изменения углов Δ и Ψ при адсорбции ОИК можно определить и толщину адсорбированного монослоя (d).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Поляризационные исследования

Все исследованные нами заместители в 5-*R*-3-АТ можно разделить по индукционной константе σ_I на две группы: доноры и акцепторы [31]. Само незамещенное соединение, которое мы начали изучать ещё в [24, 29], характеризуется $\sigma_I = 0$. Величина свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a, \max}^0$) для 3-АТ, пересчитанная здесь на полную изотерму Тёмкина, согласно ур. (3), составляет 67,7 кДж/моль. Поляризационные кривые меди в ббр+0,01 моль/л хлорида натрия и добавки 3-АТ представлены на Рисунке 1.

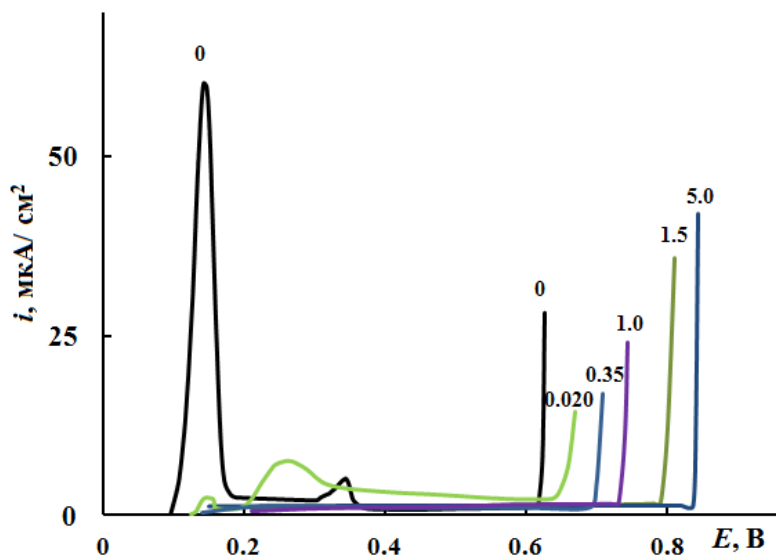


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые на меди в ббр+0,01 моль/л хлорида натрия и 3-АТ (концентрации у кривых в ммоль/л)

На анодных поляризационных кривых наблюдаются два пика анодной плотности тока: один из них (при $E = 0,15$ В) соответствует окислению меди до Cu^+ , а другой пик (при более положительном потенциале) обычно приписывается дальнейшему окислению меди до Cu^{2+} . Уже небольшие добавки незамещенного 3-АТ уменьшают ($C_{\text{ин}} = 0,020$ ммоль/л) и даже полностью подавляют (\geq

0,025 ммоль/л) первый пик. Однако для подавления второго пика требуется более чем на порядок высокая $C_{\text{ин}} \geq 0,35$ ммоль/л.

В качестве критерия эффективности ОИК можно принять его минимальную концентрацию $C_{\text{мин}}$, которая подавляет первый пик на анодной поляризационной кривой, поскольку он расположен вблизи потенциала свободной коррозии меди $E_{\text{кор}}$.

Вид поляризационных кривых с электронодонорным $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$ изменяется уже при очень низких $C_{\text{ин}}$, несмотря на относительно невысокие $\sigma_1 = -0,02$ (Рисунок 2). $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$ отличается от 3-АТ прежде всего возрастанием величины $\log P$, что указывает на повышение гидрофобности его молекулы (Таблица 1). Этот ОИК подавляет первый пик при $C_{\text{мин}} = 0,020$ ммоль/л, а второй при 0,023 ммоль/л (Таблица 2).

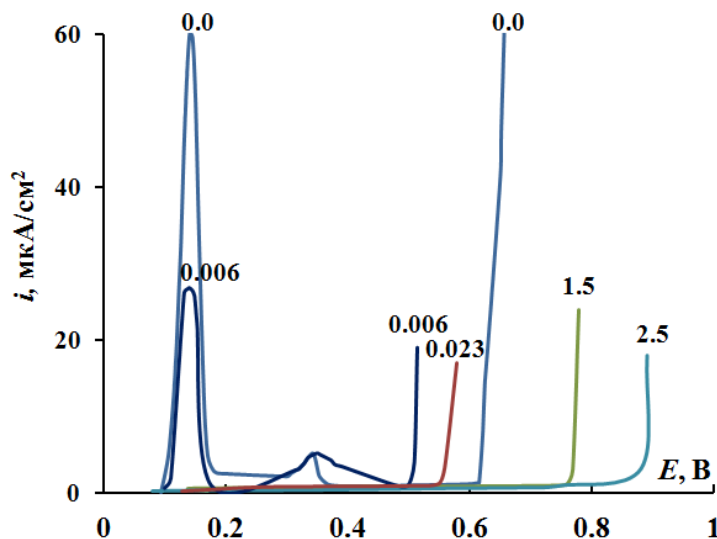


Рисунок 2. Анодные и катодные поляризационные кривые на меди в ббр + 0,01 моль/л хлорида натрия и 5- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-3-AT}$ (концентрации у кривых в ммоль/л).

Как и ожидалось, введение электроноакцепторных заместителей в структуру 3-АТ делает 5- R -3-АТ лучшим пассиватором меди (Рисунок 3). Гидрофильные молекулы ОИК, например 5- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2$ -3-АТ ($\log P = -0,54$) подавляют первый пик при $C_{\text{мин}} = 0,0027$ ммоль/л, а второй при $C_{\text{мин}} = 0,0051$ ммоль/л. Это самые низкие $C_{\text{ин}}$ из всего изученного ряда 5- R -3-АТ и, именно электроноакцепторные R ($\sigma_1 = 0,59$) в структуре 5- R -3-АТ позволяют прийти к высоким пассивирующим свойствам меди.

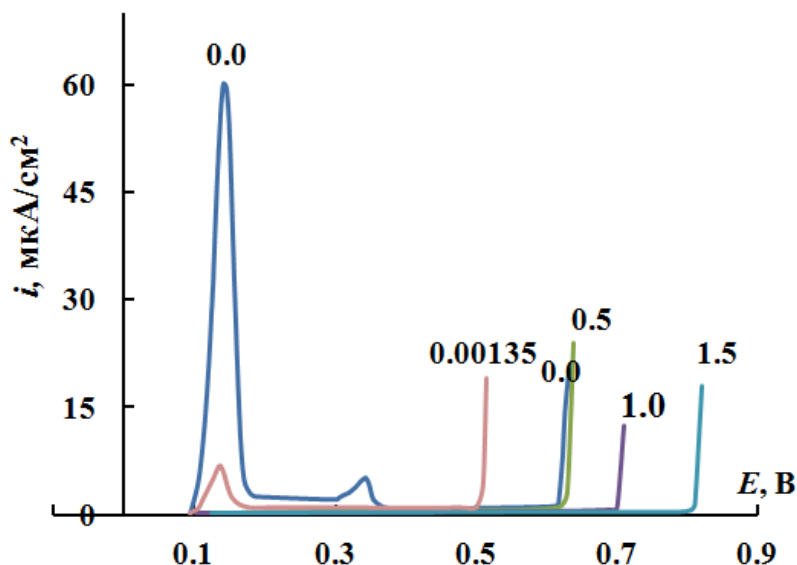


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые на меди в ббр + 0,01 моль/л хлорида натрия и 5-С₃Н₇SO₂-3-АТ (концентрации у кривых в моль/л).

Используя величину ΔE из ур. (1) в качестве критерия способности ОИК препятствовать локальной депассивации меди хлоридами при $C_{\text{ин}} = 1,5$ ммоль/л (Таблица 2) можно заметить, что при относительно небольших $\sigma_1 = -0,02$ для гидрофобного 5-С₆Н₅-NH-3-АТ величина ΔE составляет 0,16 В, а для гидрофильного 5-С₄Н₈N-3-АТ с $\sigma_1 = -0,15$ $\Delta E = 0,02$ В. В случае электроноакцепторных 5-*R*-3-АТ значение ΔE составляет 0,38 В для гидрофобного 5-С₆Н₅-3-АТ ($\sigma_1 = 0,06$) и $\Delta E = 0,20$ В для гидрофильного 5-С₃Н₇SO₂-3-АТ ($\sigma_1 = 0,59$).

Для лучшего понимания роли химической структуры изученных соединений в их способности пассивировать медь необходимо оценить адсорбцию этих ОИК на её поверхности. В настоящей работе, как и ранее в других наших исследованиях, на поверхности меди [17, 18, 24, 26] проводились эллипсометрические исследования.

Эллипсометрические исследования

На Рисунке 4 приведены зависимости $-\delta\Delta$ от $\lg C_{\text{ин}}$ для исследованных триазолов. Как видно из представленных зависимостей (Рисунок 4), адсорбция всех исследованных 5-*R*-3-АТ начинается в области более низких значений $C_{\text{ин}}$, чем самого незамещенного 3-АТ (кривая 1 на Рисунке 4).

Адсорбция триазолов с электроноакцепторными $R = \text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2^-$ и C_6H_5- происходит в области очень низких концентраций ($\lg C \approx -13,5 \div -12$ моль/л) и описывается высокими величинами $(-\Delta G_{\text{a,max}}^0) = 96$ и 93 кДж/моль, соответственно. На большую роль $\log P$ в адсорбционной способности 5-*R*-3-АТ с электроноакцепторными R указывает и сравнение самого 3-АТ с 5-С₆Н₅-3-АТ.

Несмотря на небольшую величину $\sigma_1=0,06$ для этого заместителя он повышает гидрофобность органического соединения, что существенно увеличивает $(-\Delta G_{a,\max}^0)$ с 67,7 до 93 кДж/моль.

5-С₃Н₇SO₂-3-АТ адсорбируется в области $\lg C = -13,5$, что на 4,5 порядка раньше, чем незамещенный 3-АТ. Величина $(-\Delta G_{a,\max}^0)$ составляет 96 кДж/моль, что практически сопоставимо с $(-\Delta G_{a,\max}^0)$ для гидрофобного 5-С₆Н₅-3-АТ с $\sigma_1=0,06$.

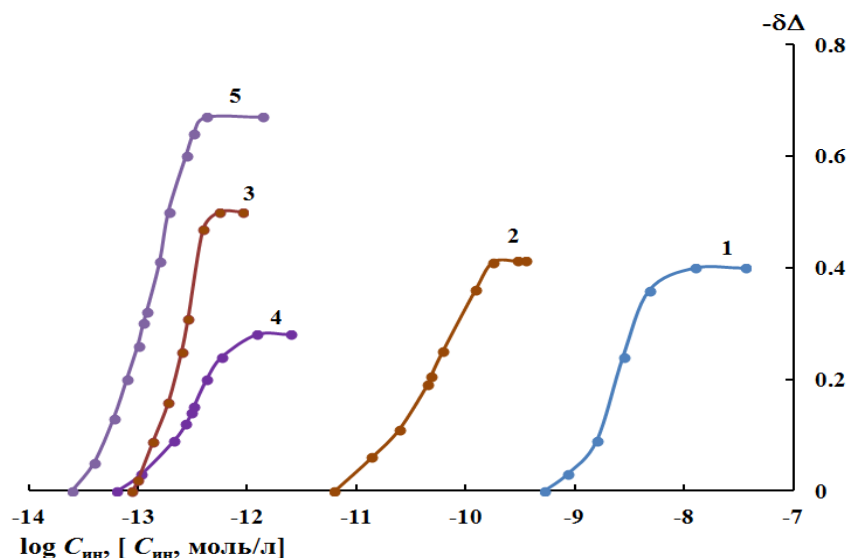


Рисунок 4. Изменение эллипсометрического угла Δ от логарифма концентрации ОИК на окисленной поверхности меди при $E=0,0$ В в ббр: 1 – 3-АТ, 2 – 5-С₆Н₅-NH-3-АТ, 3 – 5-С₄Н₈N-3-АТ, 4 – 5-С₆Н₅-3-АТ и 5 – 5-С₃Н₇SO₂-3-АТ

Триазолы с электронодонорными R ($\sigma_1 < 0$) адсорбируются в области более высоких $C_{инн}$ (Рисунок 4). Так, 5-С₆Н₅NH- и 5-С₄Н₈N-3-АТ адсорбируются при $C_{инн}$ на 4–5 порядков ниже, чем 3-АТ. Среди них наибольшей свободной энергией адсорбции обладает гидрофильный 5-С₄Н₈N-3АТ, в составе которого у R наиболее сильные электронодонорные свойства ($\sigma_1=-0,15$) (Таблица 1). Наиболее гидрофобный из этих соединений 3-С₆Н₅-NH-3-АТ ($\log P=0,58$, $\sigma_1=-0,02$) адсорбируется в области больших $C_{инн}$, чем 5-С₄Н₈N-3-АТ, но меньших, чем гидрофильный 3-АТ ($\log P \approx -0,87$).

В целом замещенные 3-АТ с электронодонорными R обладают меньшей адсорбционной способностью, чем аналогичные соединения с электроноакцепторными R , но все они заметно превосходят в этом сам 3-АТ.

Эти факты свидетельствуют о том, что адсорбционная способность 5-замещенных 3-АТ определяется двумя характеристиками R , т.е. его полярностью и гидрофобностью. Однако в отличие от рассмотренной выше группы соединений с акцепторными R в этом случае заметней проявляется его индукционный эффект.

Таблица 2. Величины индукционных σ_I -констант заместителей (R) в молекулах 3-амино-1,2,4-триазолов (5- R -3-АТ), минимальная концентрация этих соединений в ббр+0,01 моль/л хлорида натрия, подавляющая на меди первый пик активного растворения $C_{\text{мин}}$ и второй пик $C'_{\text{мин}}$ анодного тока, величины свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{\text{а, макс}}^0$) и защитный эффект ΔE при анодной депассивации меди хлоридами. Толщины монослоя ОИК рассчитаны из эллипсометрических данных, а длины молекул по программе Hyper8.0.

ОИК	$C_{\text{мин}}$, мкмоль/л	$C'_{\text{мин}}$, мкмоль/л	ΔE , В при 1,5 ммоль/л	$(-\Delta G_{\text{а, макс}}^0)$, кДж/моль	Длина молекулы, нм	Толщина пленки, нм
3-АТ	25,0	350,0	0,18	67,7	0,60	0,36*
5- R -3-АТ с электронодонорными R						
5- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-3-АТ}$	20,0	23,0	0,16	82,0	0,98	0,36
5- $\text{C}_4\text{H}_8\text{N-3-АТ}$	4,5	2000	0,02	93,0	0,78	0,27
5- R -3-АТ с электроноакцепторными R						
5- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-3-АТ}$	8,1	10,3	0,38	93,0**	0,91	0,46
5- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{-3-АТ}$	2,7	5,1	0,20	96,0	0,89	0,60

Значения толщины монослойной плёнки 3-АТ* взяты из [24], величины $(-\Delta G_{\text{а, макс}}^0)$ для 3-АТ* и 5- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-3-АТ}^{**}$ взяты из [24, 29] и пересчитаны соответственно на полную изотерму Тёмкина по ур. (3).

Толщины адсорбированных монослоев исследованных соединений приведены в Таблице 2. Для самого 3-АТ, как показано ранее [24], $d=0,36\pm 0,1$ нм при длине молекулы $l=0,60$ нм, что позволило предположить наклонное расположение адсорбированной молекулы. Из исследованных замещенных 3-АТ наиболее вероятна наклонная ориентация на поверхности меди всех четырех молекул, как с электронодонорными заместителями: 5- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-3-АТ}$ $l=0,98$ нм, $d=0,36$ нм и 5- $\text{C}_4\text{H}_8\text{N-3-АТ}$, так и электроноакцепторными: 5- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-3-АТ}$ $l=0,91$ нм, $d=0,46$ нм и 5- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{-3-АТ}$ $l=0,89$ нм, $d=0,60$ нм (Таблица 2).

Выводы:

1. Замещенные 3-АТ с электроноакцепторными R обладают большей адсорбционной способностью, чем аналогичные соединения с электронодонорными R . При этом все замещенные заметно превосходят сам 3-АТ.

2. Введение электроноакцепторных заместителей в 3-АТ позволяет получать структуры 5-*R*-3-АТ, которые являются лучшими пассиваторами меди, чем соединения с электронодонорными заместителями.

Благодарности

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)

Список литературы

1. I. Dugdale and J.B. Cotton, An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole, *Corros. Sci.*, 1963, **2**, 69–75. doi: [10.1016/s0010-938x\(63\)80001-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(63)80001-3)
2. J.I. Bregman, *Corrosion Inhibitors*, 1963, New York, The MacMillan Company.
3. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Подгорнова, Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами, *Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии*, 1989, М.: ВИНТИ, **15**, 132–184.
4. O. Hollander, *Structure-activity relationships of triazole copper-corrosion inhibitors: Rational Development of enhanced activity inhibitors*, In the book: *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. V. 2. Edited by A. Raman and P. Labine. 1993. Houston: NACE International. II-13-1 - XIII-12.
5. V. Brusic, *Corrosion inhibitors in the electronic industry*. In the book: *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. V. 2. Edited by A. Raman and P. Labine. 1996. Houston: NACE International. XIII-1 - XIII-12
6. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, 219–232. doi: [10.1070/RC2008V077N03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008V077N03ABEH003753)
7. S.M. Milić and M.M. Antonijević, Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 28–34. doi: [10.1016/j.corsci.2008.10.007](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.007)
8. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket and P. Slepiski, Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2573–2579. doi: [10.1016/j.corsci.2009.06.040](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.040)
9. 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.2010.05.00](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.00)
10. Zh. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qiu and X. Guo, Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers, *Corros. Sci.*, 2012, **65**, 214–222. doi: [10.1016/J.CORSCI.2012.08.019](https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2012.08.019)

11. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-benzotriazole, 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)
12. L.B. Coelho, M. Mouanga, M.-E. Druart, I. Recloux, D. Cossement, M.-G. Olivier. A SVET study of the inhibitive effects of benzotriazole and cerium chloride solely and combined on an aluminium/copper galvanic coupling model, *Corros. Sci.*, 2016, **110**, 143–156. doi: [10.1016/j.corsci.2016.04.036](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.036)
13. D. Gopi, K.M. Govindaraju, C. Prakash, D.M. Angeline Sakila and L. Kavitha, A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2259–2265. doi: [10.1016/j.corsci.2009.06.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.008)
14. L.P. Kazansky, I.A. Selyanonov and Yu.I. Kuznetsov, Angle resolved XPS of monomolecular layer of 5-chlorobenzotriazole on oxidized metallic surface, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **259**, 385–392. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.07.056](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.056)
15. G. Trabanelli, A. Frignani, C. Monticelli and F. Zucchi, Alkyl-benzotriazole derivatives as inhibitors of iron and copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no 1, 96–107. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107)
16. Z. Wang, Yu. Gong, C. Jing, H. Huang, H. Lia, S. Zhanga and F. Gao, Synthesis of dibenzotriazole derivatives bearing alkylene linkers as corrosion inhibitors for copper in sodium chloride solution: A new thought for the design of organic inhibitors, *Corros. Sci.*, 2016, **113**, 64–77. doi: [10.1016/j.corsci.2016.10.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.005)
17. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 8, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
18. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, I.A. Arkhipushkin and L.P. Kazanskii, Inhibiting the Corrosion of MNZh5-1 Alloy in Neutral Solutions of 5-Chloro-1,2,3-Benzotriazole, *Russ. J. of Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no 11, 2226–2233. doi: [10.1134/s0036024417110127](https://doi.org/10.1134/s0036024417110127)
19. M. Ohsawa and W. Suetaka, Spectro-electrochemical studies of the corrosion inhibition of copper by mercaptobenzothiazole, *Corros. Sci.*, 1979, **19**, no 10, 709–722. doi: [10.1002/chin.198003020](https://doi.org/10.1002/chin.198003020)
20. Yu.I. Kuznetsov, New possibilities of metal corrosion inhibition by organic heterocyclic compounds, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, **1**, no 1, 3–15. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-1-003-015](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-003-015)
21. L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on copper surface from phosphate solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, no 18, 6807–6813. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.03.097](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.097)
22. L.P. Kazansky, Yu.E. Pronin and I.A. Arkhipushkin, XPS study of adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on a brass surface, *Corros. Sci.*, 2014, **89**, 21–29. doi: [10.1016/j.corsci.2014.07.055](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.055)

-
23. M. Finšgar, EQCM and XPS analysis of 1,2,4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution, *Corros. Sci.*, 2013, **77**, 350–359. doi: [10.1016/j.corsci.2013.08.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.026)
24. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, Kh.S. Shikhaliev, N.P. Andreeva and A.Yu. Potapov, Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 2, 137–148. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-2-137-148](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-2-137-148)
25. 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)
26. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Kh.S. Shikhaliev and A.Yu. Potapov, Adsorption and passivation properties of S-containing heterocyclic compounds on copper, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 796–811. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-23)
27. Z. Khiati, A.A. Othman, M. Sanchez-Moreno, M.-C. Bernard, S. Joiret, E.M.M. Sutter and V. Vivier, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 10, 3092–3099. doi: [10.1016/j.corsci.2011.05.042](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042)
28. Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov, A.Yu. Potapov and V.E. Solov'ev, Formation of passivating layers by 1,2,4-triazole derivatives on copper in aqueous solutions, *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no 12, 2458–2465. doi: [10.1134/S0036024417120147](https://doi.org/10.1134/S0036024417120147)
29. A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky and A.Yu. Potapov, Adsorption of 5-alkyl-3-amino-1,2,4-triazoles from aqueous solutions and protection of copper from atmospheric corrosion, *Corros. Sci.*, 2018, **144**, 230–236. doi: [10.1016/j.corsci.2018.08.056](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.056)
30. W.W. Frenier, Review of Green Chemistry Corrosion Inhibitors for Aqueous Systems, *Proceedings of 9th Europ. Symp. on Corros. Inhibitors*, 2000, University of Ferrara (Italy), **1**, 1–38
31. А.Н. Верещагин, *Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа*, 1988, М.: Наука, 111 с. ISBN 5-02-001413-3
32. M.A. Ghaly, E. Elbendary, I. Shehata, E.-H. El-Sayed and S.M. Bayomi, Synthesis, Antimicrobial Activity, DNA-Binding Affinities and Molecular Docking of Certain 1,2,4-Triazole[1,5-a]Pyrimidines as Nalidixic Acid Isoteres, *J. Am. Sci.*, 2012, **8**, no 10, 617–628.
33. C.A. Lipinski, J.L. LaMattina and L.A. Hohnke, Pseudosymmetry and bioisosterism in biaryl pyridyl competitive histamine H₂-receptor antagonists, *J. Med. Chem.*, 1985, **28**, no 11, 1628–1636. doi: [10.1021/jm00161a005](https://doi.org/10.1021/jm00161a005)

-
34. K. Sasse, H. Niedrig, Kohlensäure-Derivate von 3-Alkylthio-5-amino- und – Alkylsulfonyl-5-amino-1,2,4-triazolen, *Angew. Chem.*, 1981, **93**, no 7, 835–836. doi: [10.1002/ange.19810930946](https://doi.org/10.1002/ange.19810930946)
35. С.М. Десенко и В.Д. Орлов, *Азаетероциклы на основе непредельных ароматических кетонов*, Харьков, Фолио, 1998, с. 121, 122. ISBN 966-03-0518-4.

Adsorption and passivation of copper by substituted triazoles in neutral solutions

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

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

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

Abstract

The adsorption and passivation effects of substituted 3-amino-1,2,4-triazoles (3-*R*-3-AT) containing electron-donating or electron-withdrawing substituents on copper were studied in neutral solutions. Compounds with electron-withdrawing substituents $R = \text{C}_6\text{H}_5-$ and $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2-$ exhibit higher adsorption capacity than similar compounds with electron-donating R . The adsorption isotherms of C_6H_5 -3-AT and 5- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2$ -3-AT on the oxidized copper surface in a borate buffer solution at a constant potential of $E = 0.0$ V are described by the complete Temkin equation with free energies of adsorption 93 and 96 kJ/mol, respectively. The minimum concentration that suppresses the first active dissolution peak on copper is lower for substituted 3-*R*-3-AT than for 3-AT itself.

Keywords: 3-amino-1,2,4-triazole, substituted 3-AT, copper, passivity, adsorption, free energy of adsorption, local depassivation potential.

УДК 544.7:544.22:544.08:544.032

Применение метода лазерной десорбционной масс-спектрометрии для исследования поверхности композитных материалов

И.В. Миненкова, Е.С. Кузнецова и И.С. Пыцкий*

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: ivanpic4586@gmail.com*

Аннотация

Работа посвящена анализу материалов на основе модельного адаптивного композита разного состава. Продемонстрированы возможности масс-спектрометрии с визуализацией с целью исследования поверхности материалов, включая боковые срезы. Построены двумерные диаграммы распределения ионов по исследуемым поверхностям. Разработанная методика позволила обнаружить как органические, так и неорганические компоненты модельных композитов. Представленная методика визуализации масс-спектрометрических данных с лазерной десорбцией/ионизацией позволяет анализировать поверхность композитных материалов, оценивать степень воздействия агрессивной среды на них и получать важную информацию о структуре поверхности и распределении соединений по глубине на всю толщину образца, что демонстрирует уникальность предлагаемого подхода.

Ключевые слова: *лазерная десорбция/ионизация, масс-спектрометрия, двумерные диаграммы распределения, кластеры.*

Поступила в редакцию 21.11.2025 г. После доработки 24.11.2025 г.; Принята к публикации 24.11.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-94-110](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-94-110)

Введение

Масс-спектрометрия является одним из востребованных методов исследования в современной науке [1]. Предметом исследования масс-спектрометрии могут быть самые разнообразные объекты практически из любой сферы деятельности человека [2]. Следует отметить, что при изучении современных публикаций в области естественных наук, более половины из них в какой-то мере связаны с масс-спектрометрией [3–5]. Особое место занимают методы масс-спектрометрии

поверхности – лазерная десорбция/ионизация (ЛДИ) и матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ).

В наших предыдущих работах [6–9] методы ЛДИ и МАЛДИ были использованы для идентификации конкретных ингибиторов как непосредственно на поверхности, так и после пробоподготовки, связанной с переносом вещества с поверхности на стандартную плашку. В работе [8] описано применение ЛДИ-масс-спектрометрии для обнаружения м-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот и их солей непосредственно на поверхности конструкционных материалов, используемых в ракетной технике в качестве отмывочных реагентов топливных баков после контакта с компонентами топлива. Анализируемые вещества смываются ацетонитрилом с исследуемой поверхности, затем анализируются методом высокоэффективной жидкостной хроматографией с ионизацией электрораспылением и параллельно методом ЛДИ. Для ионизации электрораспылением предел обнаружения составил 6 мкг/л, а для ионизации ЛДИ – 2 мкг/л.

Разработанная методика [10] исследования поверхностей материалов может быть применена для образцов различной природы. Применение этого метода стало возможным после доработки стандартной плашки масс-спектрометра. В такой плашке сделаны углубления, позволяющие закреплять на её поверхности фрагменты любых материалов размером до 2 см по обоим направлениям и толщиной до 6 мм. Применение доработанной плашки позволяет проводить исследования металлических сплавов непосредственно с поверхности. Показано [11], что ионизация в данном случае имеет некоторые особенности по сравнению с работой на стандартной поверхности плашки. На основе статистически обобщенных данных сделаны выводы о точности определения значений m/z , разрешающей способности, эффективности ионизации и искажении распределения изотопов при исследовании окисленных поверхностей. Продемонстрировано, что полученные результаты могут быть использованы для получения представления о химической природе и морфологии исследуемых поверхностей и, в частности, для построения диаграмм распределения анализируемых соединений по поверхностям. Однако при работе с металлическими материалами возможно накопление заряда на поверхности при многочисленном повторении эксперимента и, как следствие, сдвиг шкалы масс с появлением систематической ошибки. Проблема может быть решена использованием проводящего закрепляющего материала или конструированием заземления непосредственно на используемой плашке. Прямое исследование образцов без смывания также позволяет провести визуализацию масс-спектров, построив двумерные диаграммы распределения вещества по поверхности [12].

Последующее развитие масс-спектрометрической визуализации позволило применять метод для количественной оценки содержания веществ на поверхности. Авторами [13] продемонстрирована возможность анализа количества хлора на поверхности нержавеющей стали, и описан способ получения воспроизводимых

результатов путем измерения или устранения физико-химических особенностей поверхностной ионизации калибранта, кристаллизующегося из раствора. Установлено, что основным фактором, влияющим на качество калибровки и анализа, является форма полученной капли и ее размер. Показано, что интегрирование аналитического сигнала по всей капле является наиболее подходящим методом калибровки и получения наиболее воспроизводимых результатов. Представлены основные факторы, влияющие на физико-химические характеристики ионизации и, как следствие, на воспроизводимость калибровочных данных. Метод калибровки с интегрированием сигнала по капле может быть эффективно использован при анализе сверхмалых количеств хлора на поверхности нержавеющей стали в диапазоне от 0.12 до 120 пмоль/мм². В этом случае предлагаемый подход устраняет физико-химические факторы, влияющие на эффективность ионизации, которые ограничивают использование поверхностной ЛДИ для количественного анализа.

Таким образом, возможно применение ряда масс-спектрометрических методик исследования поверхностей различной природы, направленных на обнаружение продуктов коррозии, токсичных соединений, оценки качества обработки и отмывки материалов и прогнозирования сроков эксплуатации материалов. Из литературных данных видно, что метод ЛДИ имеет большие перспективы и может быть использован в исследованиях, связанных с изучением свойств поверхностей, изменений её морфологии в различных условиях.

В настоящей работе описана методика анализа композитных материалов, полученных различными способами, и показаны возможности ЛДИ-масс-спектрометрии с визуализацией поверхности при изучении состава материалов для установления качества покрытия и глубины проникновения веществ в основной слой материала.

Методика эксперимента

Объекты исследования – образцы модельного адаптивного композита (МАК). Исходные образцы: грунтовочное покрытие, содержащее металлический наполнитель из цинка (МАК1); грунтовочное покрытие, содержащее металлический наполнитель из цинка и микрокапсулированный ингибитор (МАК2). Также были исследованы образцы МАК после воздействия агрессивной среды – экспозиция в 3% водном растворе хлорида натрия при 60°C в течение 850 ч. Образцы исходные МАК1.О и МАК2.О после экспозиции – МАК1.Н и МАК2.Н, соответственно.

Исследование проводилось на трех сторонах каждого образца: верхняя, нижняя сторона и срез (боковая сторона) (например, МАК1.ОА – верхняя (матовая) сторона, МАК1.ОВ – нижняя (гляnceвая) сторона, МАК1.ОС – боковой срез).

В работе использовали масс-спектрометр Bruker Ultraflex II (Bruker, Германия). Образцы закрепляли на специальной доработанной плашке с углублениями, затем загружали ее в масс-спектрометр и вакуумировали до 10^{-9} атм. Ионизацию

осуществляли азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Масс-спектры регистрировали в режиме положительных и отрицательных ионов. Параметры эксперимента при работе в режиме с положительными ионами: вытягивающее напряжение – 25 кВ, доускоряющее напряжение – 21 кВ, напряжение на ионных линзах – 10 кВ, напряжение на рефлекторе – 26 и 14 кВ; при работе в режиме с отрицательными ионами: вытягивающее напряжение – 20 кВ, доускоряющее напряжение – 17 кВ, напряжение на ионных линзах – 7 кВ, напряжение на рефлекторе – 21 и 11 кВ. Полученные данные обрабатывались с использованием программы Flex Control (Bruker, Германия). Масс-спектры получали в диапазоне масс 10–1500 Да. Визуализацию результатов проводили с помощью автоматического сбора масс-спектров путем сканирования исследуемой поверхности и их обработки с использованием собственного программного обеспечения (программы Generator и MALDI2D).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования поверхности матовой стороны образца МАК1.ОА представлены на Рисунке 1. Согласно полученным результатам в режиме регистрации отрицательных ионов (Рисунок 1а) наблюдается последовательность пиков с разницей 12 Да. Это свидетельствует о наличии в образце соединений органической природы. Ряд 36–48–...–156–168 Да соответствует углеродным кластерам C_3 – C_{14} . Обнаруженные пики со значениями m/z 197, 211, 227, 255 Да относятся к органическим соединениям, содержащим кислород. При регистрации положительных ионов (Рисунок 1б) выявлен наиболее интенсивный пик с $m/z=64$ Да, соответствующий катиону цинка, пик с $m/z=130$ Да соответствует кластерной частице Zn_2^+ .

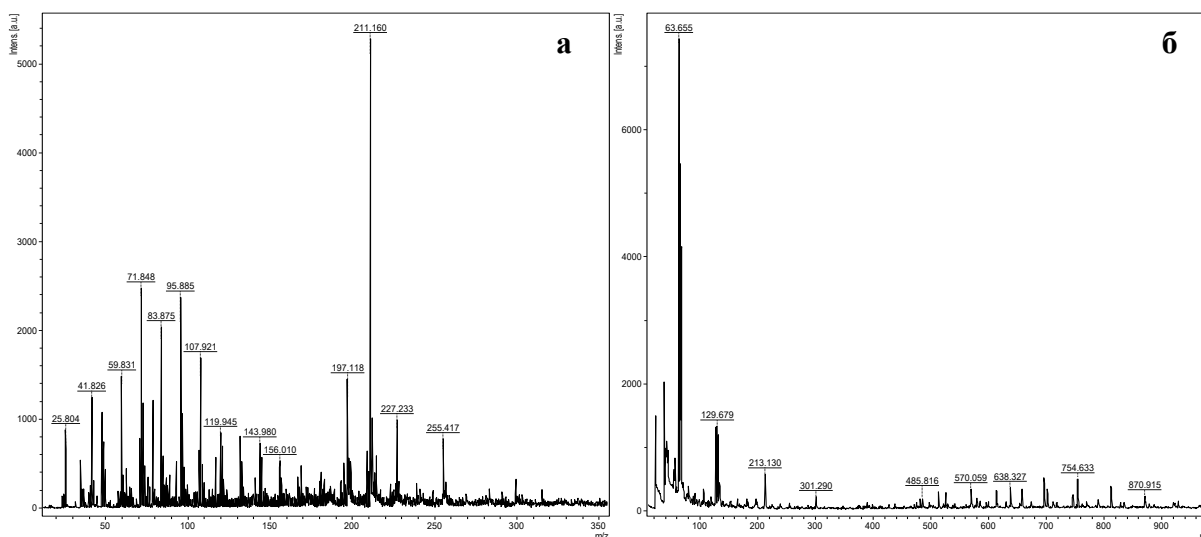


Рисунок 1. Масс-спектр образца МАК1.ОА в режиме регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов.

Для обнаруженных частиц Zn^+ и Zn_2^+ были построены двумерные диаграммы распределения по изучаемой поверхности (Рисунок 2). Полученные двумерные диаграммы показывают относительно равномерный характер распределения частиц цинка по поверхности, а также взаимосвязь иона Zn^+ с его димерным кластером.

Следует отметить, что на масс-спектре положительных ионов (Рисунок 1б) проявились два ряда пиков с разницей 44 и 58 Да. Значения m/z первого ряда 526–570–...–702–746 Да соответствуют гомологам полиэтиленгликоля с полимерным «звеном» 44 Да, а второго ряда 638–676–...–871 Да – гомологам политриметилен оксида со звеном 58 Да. Распределение по изучаемой поверхности первых представителей в гомологических рядах представлено на Рисунке 3.

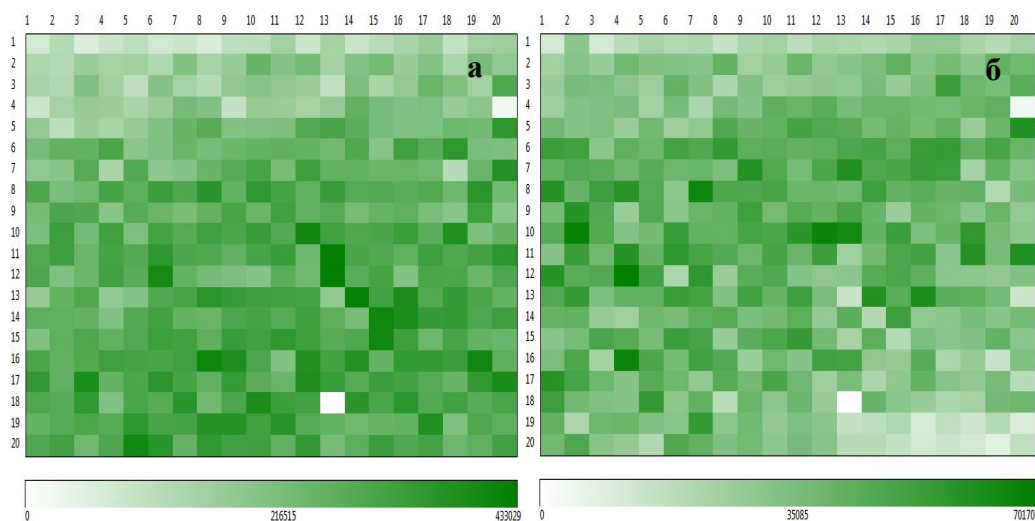


Рисунок 2. Двумерные диаграммы распределения по поверхности образца МАК1.ОА ионов с m/z 64 Да (Zn^+) (а) и 131 Да (Zn_2^+) (б) в положительном режиме регистрации ионов. Шаг построения – 200 мкм.

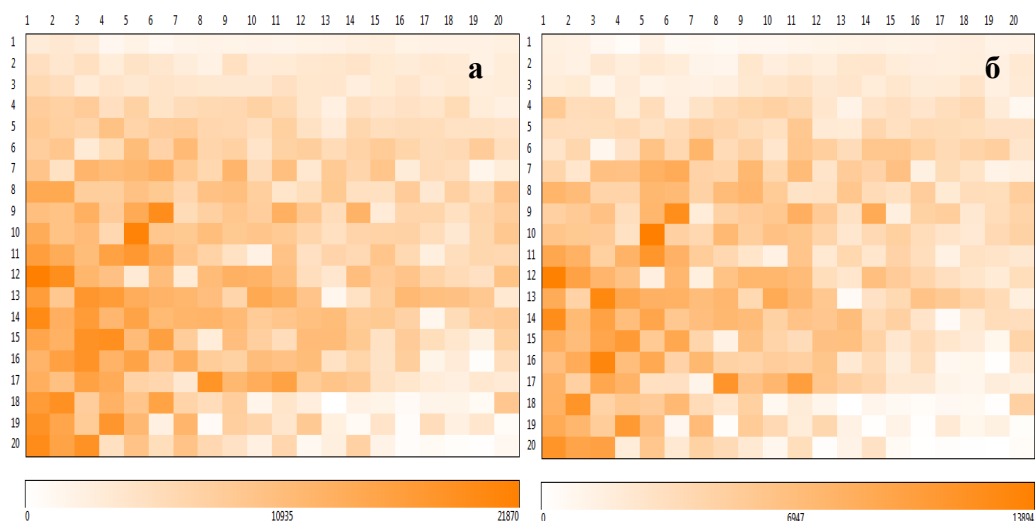


Рисунок 3. Двумерные диаграммы распределения по поверхности образца МАК1.ОА ионов с m/z 526 Да (а) и 638 Да (б) в положительном режиме. Шаг построения – 200 мкм.

Для второй глянцевой стороны (В) образца МАК1 масс-спектры качественно не отличаются от соответствующих спектров для образца МАК1.ОА: в масс-спектрах присутствуют пики кластеров углерода, гомологов органических соединений (169–183–...–211 Да) с разницей 14 Да, соответствующей CH_2 - группе, катиона цинка и его димера (64 Да – Zn^+ , 130 Да – Zn_2^+).

Распределение катиона цинка и его димера по изучаемой поверхности приведено на Рисунке 4. Анализ полученных двумерных диаграмм показывает относительную равномерность распределения частиц цинка по изучаемой поверхности и тесную взаимосвязь между ионом Zn^+ и его димером. При этом интенсивность для иона димера значительно ниже, чем для катиона металла. Можно отметить, что на поверхности диаграмм есть четкие белые точки (квадраты), которые соответствуют микропорам и микроотверстиям на реальной поверхности образца МАК1.ОВ.

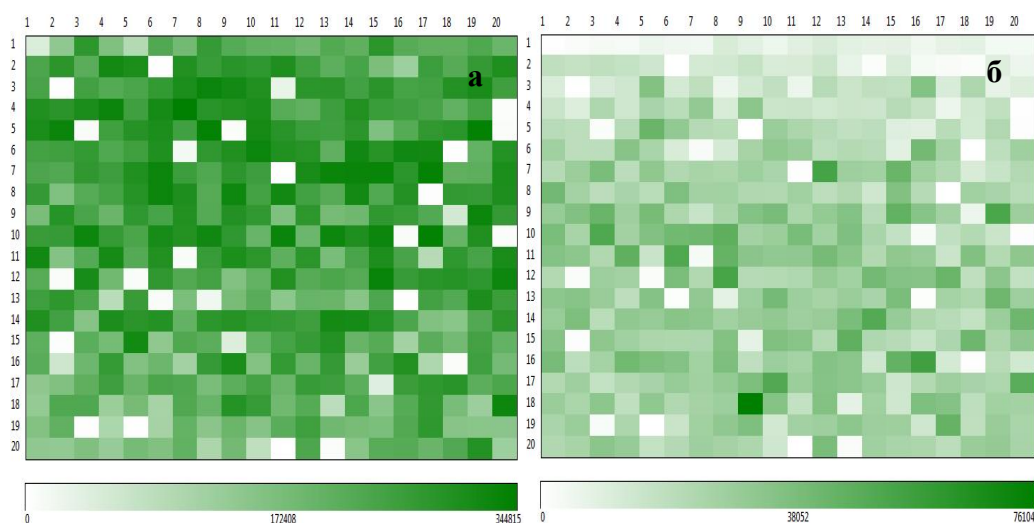


Рисунок 4. Двумерные диаграммы распределения по поверхности образца МАК1.ОВ ионов с m/z 64 Да (Zn^+) (а) и 130 Да (Zn_2^+) (б) в положительном режиме. Шаг построения – 200 мкм.

На масс-спектре положительных ионов (Рисунок 3б) проявилась группа пиков 214–302–390–478 Да с разницей между соседними пиками 88 Да, что соответствует удвоенному структурному звену полиэтиленгликоля. Интенсивность этих пиков относительно невелика. Для первого представителя этой группы была построена двумерная диаграмма распределения по поверхности (Рисунок 5). На этой диаграмме также присутствуют белые пятна, которые полностью совпадают с координатами идентичных пятен на предыдущих диаграммах образца МАК1.ОВ (Рисунок 4).

Наибольший интерес представляет третья – боковая сторона образца (МАК1.ОС). Пики, проявившиеся на масс-спектре образца МАК1.ОС, практически не отличаются от пиков для образцов МАК1.ОА и МАК1.ОВ. Для образца МАК1.ОС также были построены двумерные диаграммы для катионов цинка и его димера (Рисунок 6). Анализ полученных диаграмм показывает интенсивное и равномерное проникновение

катиона цинка во всю толщину образца МАК1. При этом со стороны матовой поверхности А наблюдается более низкое содержание металла.

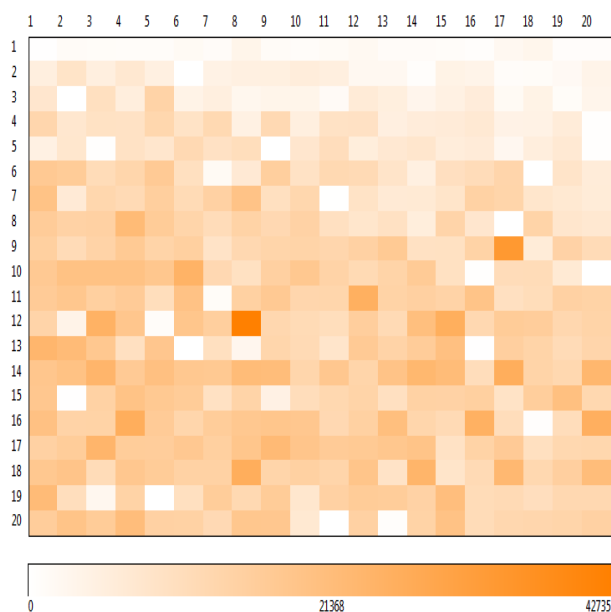


Рисунок 5. Двумерная диаграмма распределения по поверхности образца МАК1.ОВ иона с m/z 214 Да в положительном режиме. Шаг построения – 200 мкм.

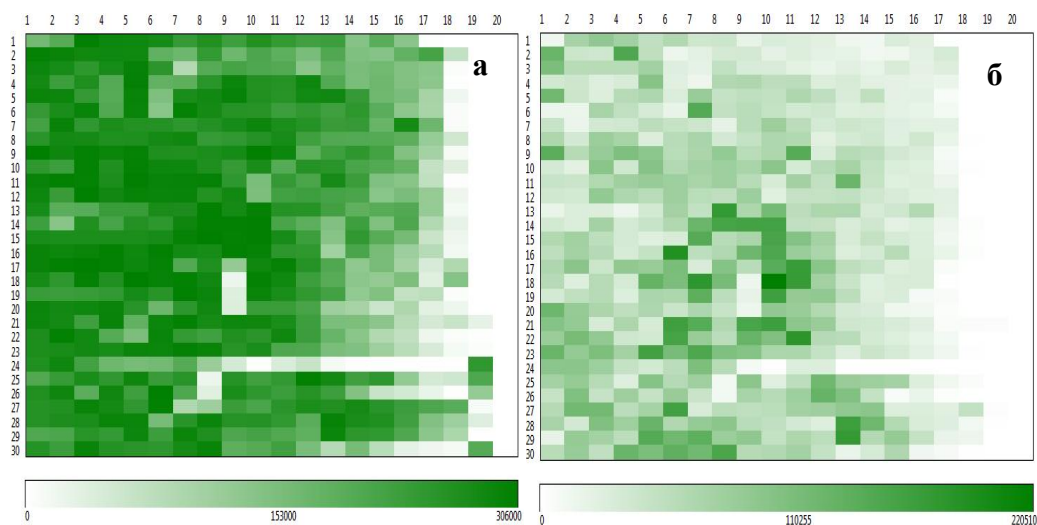


Рисунок 6. Двумерные диаграммы распределения по поверхности образца МАК1.ОС ионов с m/z 64 Да (Zn^+) (а) и 130 Да (Zn_2^+) (б) в положительном режиме. Шаг построения – 50 мкм, направление построения слева направо – от стороны ОВ к ОА.

Анализ полученных данных показал, что на трех исследованных поверхностях образца МАК1 присутствуют катион цинка и его димер, гомологи органических, кислородсодержащих соединений, возможно этиленгликолевых фрагментов. Металлический наполнитель образца распределен по поверхностям относительно равномерно, и наблюдается хорошее распределение по всей толщине образца.

Далее приведены результаты исследований поверхностей образца МАК1 после воздействия агрессивной среды. Рисунок 7 иллюстрирует масс-спектры, полученные с поверхности образца МАК1-2.NA. Большинство полученных пиков относятся или к примесям, или к низкомолекулярным органическим соединениям.

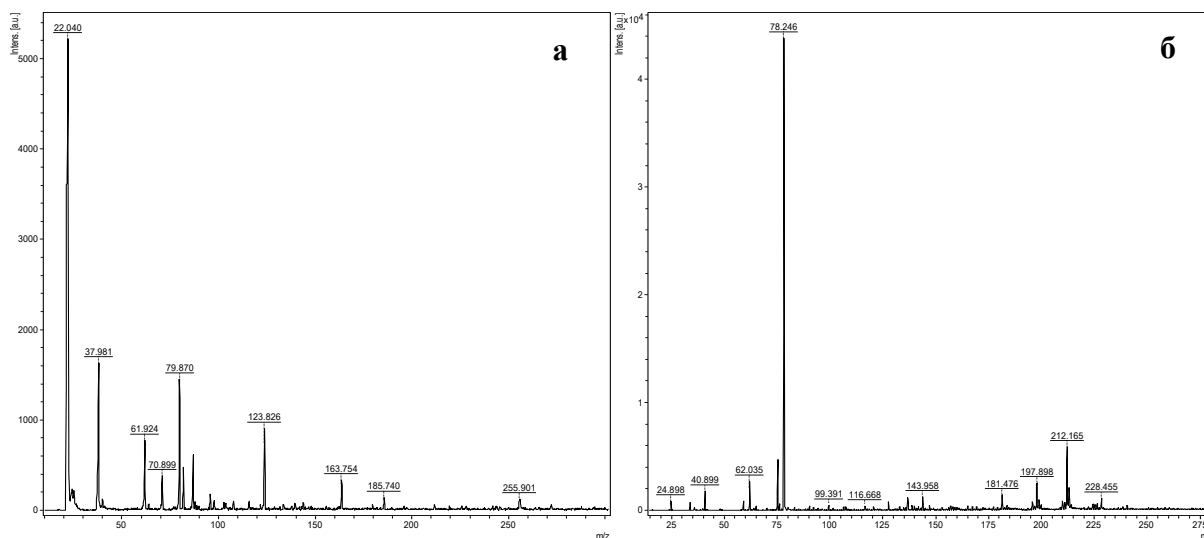


Рисунок 7. Масс-спектры образца МАК1-2.NA в режиме регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов.

Двумерная диаграмма распределения иона с m/z 64 Да (катион цинка) (Рисунок 8) показывает низкое и неравномерное присутствие частицы на поверхности, по сравнению с образцом МАК1.OA (Рисунок 2), не подвергавшемся воздействию раствора хлорида натрия.

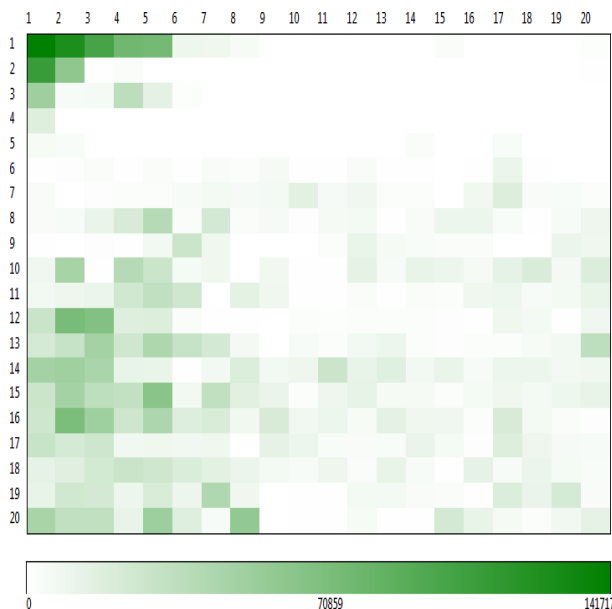


Рисунок 8. Двумерная диаграмма распределения по поверхности иона с $m/z = 64$ Да (Zn^{2+}) для образца МАК1-2.NA в положительном режиме. Шаг построения – 200 мкм.

Для нижней стороны – образец МАК1-2.NB – на масс-спектре в положительном режиме регистрации получен интенсивный пик с m/z 64 Да, характерный для катиона цинка (Рисунок 9). Кроме того, на масс-спектре наблюдаются пики, относящиеся к катионам цинка с кислородом и натрием в различном соотношении: ZnO^+ (80 Да), Zn_2^+ (128 Да), Zn_2O^+ (146 Да), $[\text{ZnO} \cdot \text{Zn}_2\text{O} \cdot \text{Na}]^+$ (251 Да), $[\text{Zn}_2\text{O} \cdot \text{ZnO}_2 \cdot \text{Na}]^+$ (268 Да). Для некоторых из перечисленных ионов построены двумерные диаграммы распределения (Рисунок 10). На изученном участке образца МАК1-2.NB катион цинка распределен неравномерно. На поверхности присутствуют очевидные участки с низким или полным отсутствием Zn^+ (Рисунки 10а, 10б). Распределение многокомпонентного катиона $[\text{ZnO} \cdot \text{Zn}_2\text{O} \cdot \text{Na}]^+$ (Рисунок 10в) по поверхности образца, в отличие от распределения моноконпонентных частиц Zn^+ и Zn_2^+ , характеризуется большей централизацией. В то же время распределение катиона натрия Na^+ , входящего в состав созданной агрессивной среды, отличается относительно интенсивным, равномерным распределением по поверхности (Рисунок 10г).

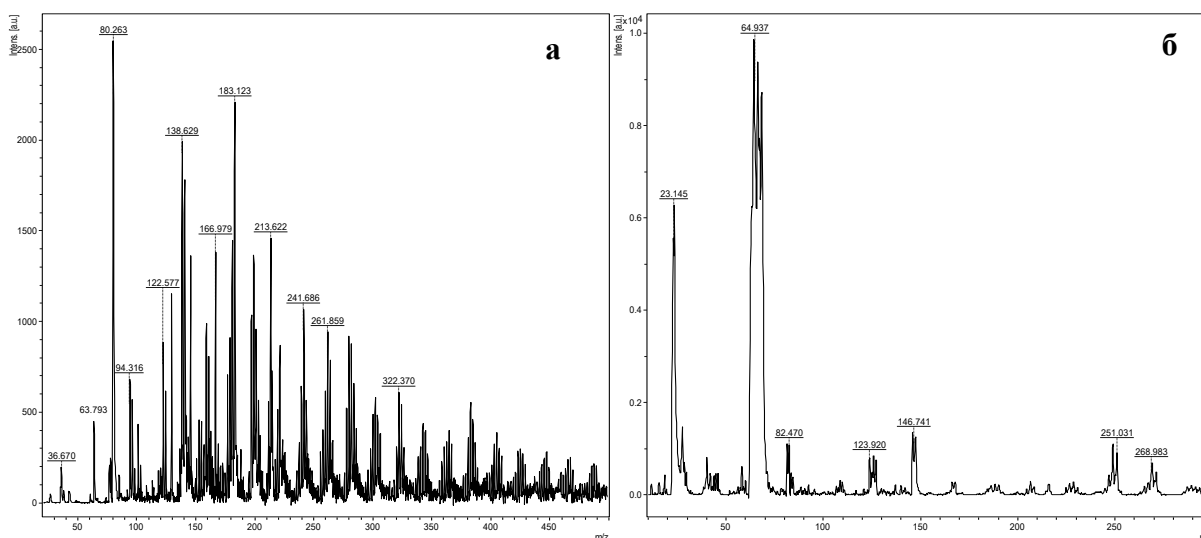


Рисунок 9. Масс-спектры образца МАК1-2.NB в режиме регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов.

Для боковой стороны образца МАК1-2.NC также получены масс-спектры (Рисунок 11). На масс-спектрах в отрицательном режиме регистрации ионов (Рисунок 11а) получены только пики с характерным для органических соединений распределением. Кроме того, между пиками сохраняется разница 14 Да, соответствующая CH_2 -группе. В масс-спектрах для положительных ионов (Рисунок 11б) основными являются пики с m/z 23, 64, 130 и 213 Да, которые соответствуют ионам Na^+ , Zn^+ , Zn_2^+ и органического соединения, соответственно. Для этих ионов построены двумерные диаграммы распределения (Рисунок 12). Анализ полученных диаграмм распределения показал, что интенсивность катиона цинка уменьшается при переходе от поверхности А к поверхности В (Рисунок 12а). Для иона Na^+ наблюдается аналогичное изменение интенсивности. В случае с органическим

соединением, его интенсивность относительно мала и в большей степени сосредоточена у поверхности В (Рисунок 12г).

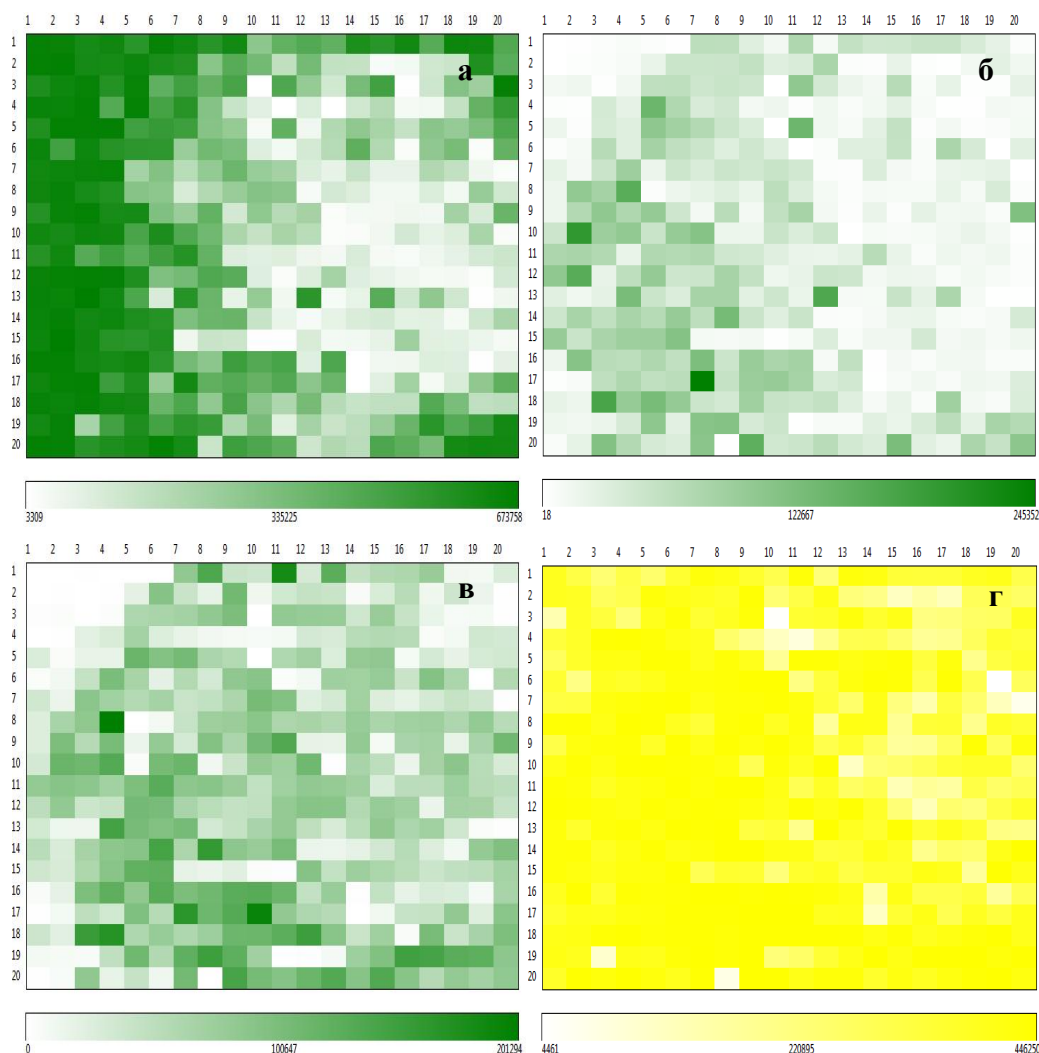


Рисунок 10. Двумерные диаграммы распределения по поверхности ионов с m/z 64 Да (Zn^+) (а), 128 Да (Zn_2^+) (б), 251 Да ($[\text{ZnO} \cdot \text{Zn}_2\text{O} \cdot \text{Na}]^+$) (в) и 23 Да (Na^+) (г) для образца МАК1-2.НВ в положительном режиме. Шаг построения – 200 мкм.

Далее представлены результаты масс-спектрометрического исследования поверхностей образца с металлическим наполнителем и микрокапсулированным ингибитором МАК2. Масс-спектры для матовой стороны А оказались неинформативными, значимых пиков не было зафиксировано. Для глянцевой стороны В масс-спектры также получились мало информативными: зафиксированы только пики, характерные для кластеров углерода.

Относительно информативные масс-спектры были получены с поверхности боковой стороны С образца МАК2 (Рисунок 13). На масс-спектре отрицательных ионов (Рисунок 13а) зафиксирована группа гомологичных органических соединений,

а для положительных ионов (Рисунок 13б) получены катион цинка и его димер. Аналогичные результаты наблюдались и для образца МАК1.

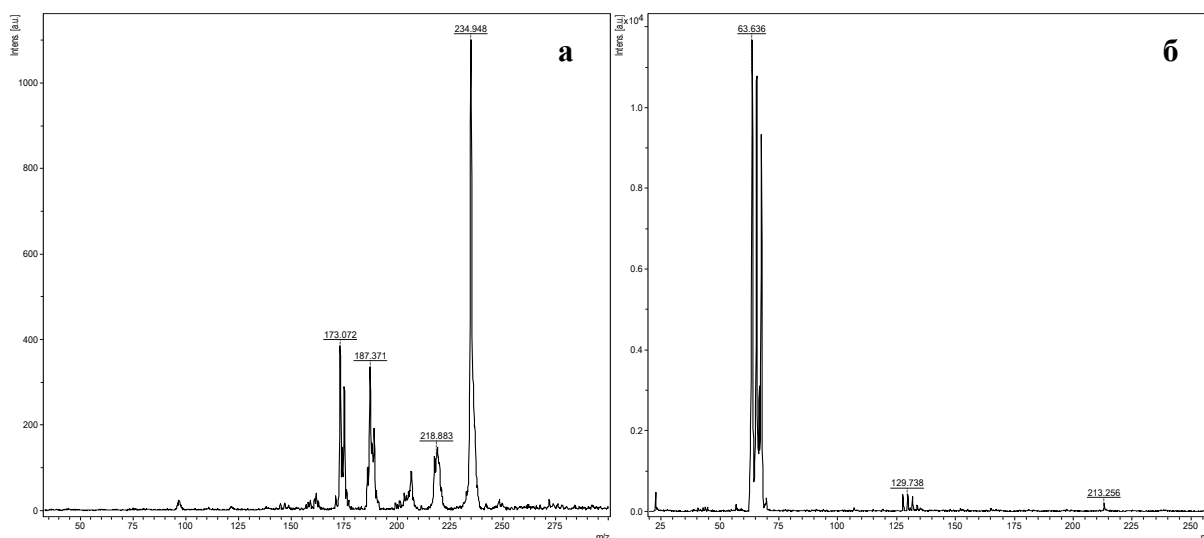


Рисунок 11. Масс-спектры образца МАК1-2.NC в режиме регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов.

Рисунок 14 иллюстрирует степень и характер проникновения металлического катиона цинка. Согласно полученным двумерным диаграммам распределения частиц по поверхности, металлический наполнитель наиболее интенсивно представлен с глянцевой стороны В. При этом глубина проникновения составляет примерно половину толщины слоя образца.

На Рисунке 15 представлены масс-спектры, полученные для образца МАК2 после воздействия агрессивной среды. Масс-спектры для образцов после воздействия агрессивной среды мало отличаются от соответствующих результатов для исходных образцов: масс-спектры мало информативны, большинство пиков относятся к соединениям органической природы. Следует отметить, что после обработки хлоридом натрия на поверхности одной из сторон проявился ряд пиков 640–698–...–874–932 Да (Рисунок 15г) характерный для полимерных соединений с разницей 58 Да.

Масс-спектры для боковой стороны образца после экспозиции в растворе хлорида натрия представлены на Рисунке 16. Масс-спектр в отрицательном режиме (Рисунок 16а) содержит пики характерные примесям и органическим соединениям, а в положительном режиме (Рисунок 16б) – пики, характерные для катионов цинка и его димера.

Двумерные диаграммы распределения катионов цинка и его димера представлены на Рисунке 17. Полученные двумерные диаграммы характеризуются относительно равномерным плотным распределением Zn^{+} , которое находится примерно на одинаковом расстоянии от внешних сторон образца.

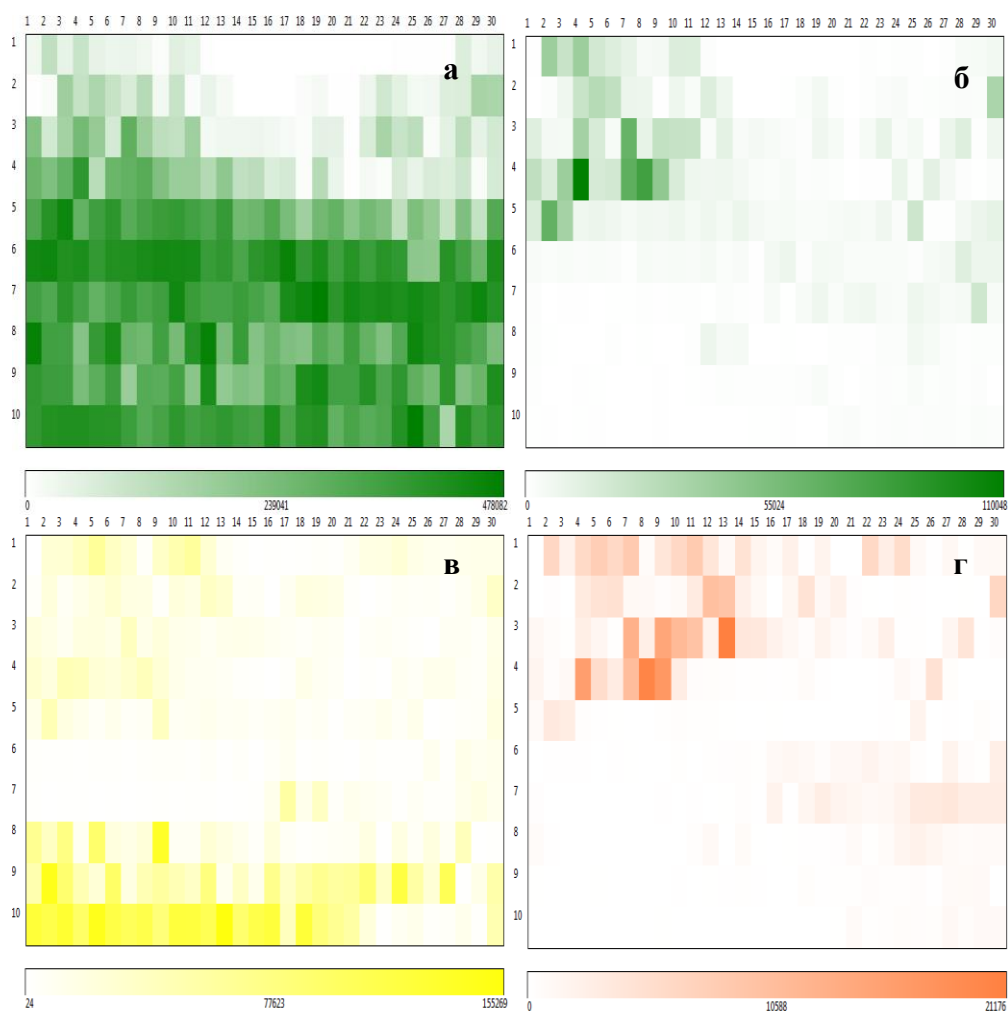


Рисунок 12. Двумерные диаграммы распределения по поверхности ионов с m/z 64 Да (Zn^+) (а), 130 Да (Zn_2^+) (б), 23 Да (Na^+) (в) и 213 Да (г) (органическое соединение) для образца МАК1-2.НС в положительном режиме. Шаг построения – 100 мкм, направление построения сверху вниз – от стороны NB к NA.

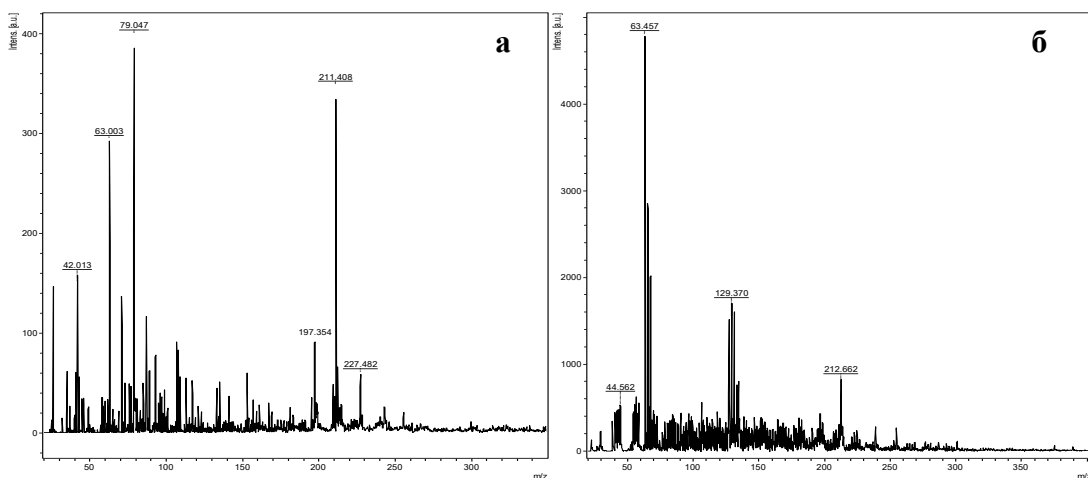


Рисунок 13. Масс-спектры образца МАК2.ОС в режиме регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов.

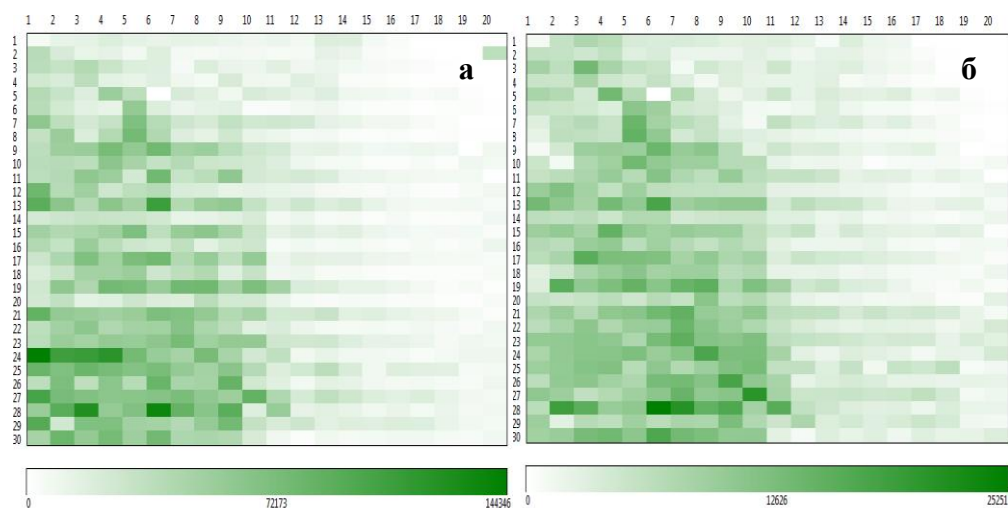


Рисунок 14. Двумерные диаграммы распределения по поверхности образца МАК2.ОС ионов с m/z 64 Да (Zn^+) (а) и 130 Да (Zn_2^+) (б) в положительном режиме. Шаг построения – 100 мкм, направление построения слева направо – от стороны В к А.

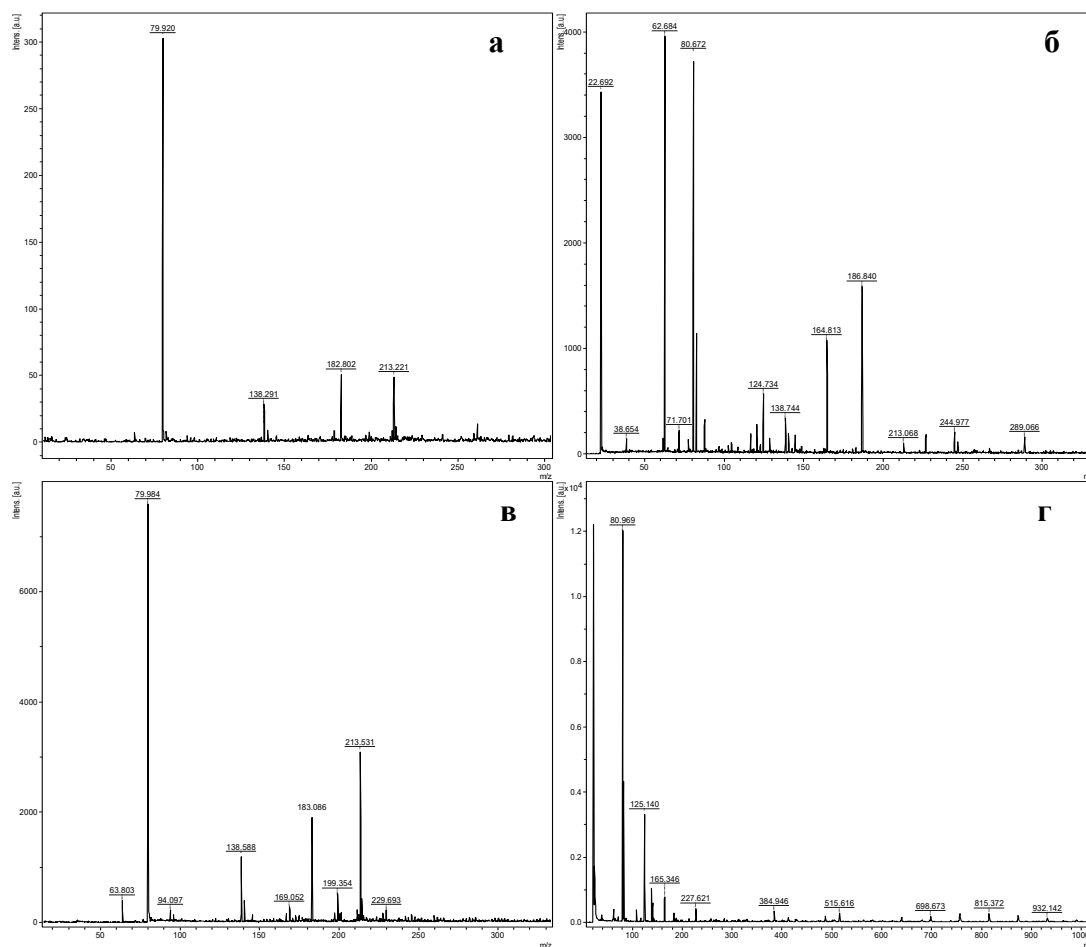


Рисунок 15. Масс-спектры образцов МАК2-2.НА (а, б) и МАК2-2.НВ (в, г) в режиме регистрации отрицательных (а, в) и положительных (б, г) ионов.

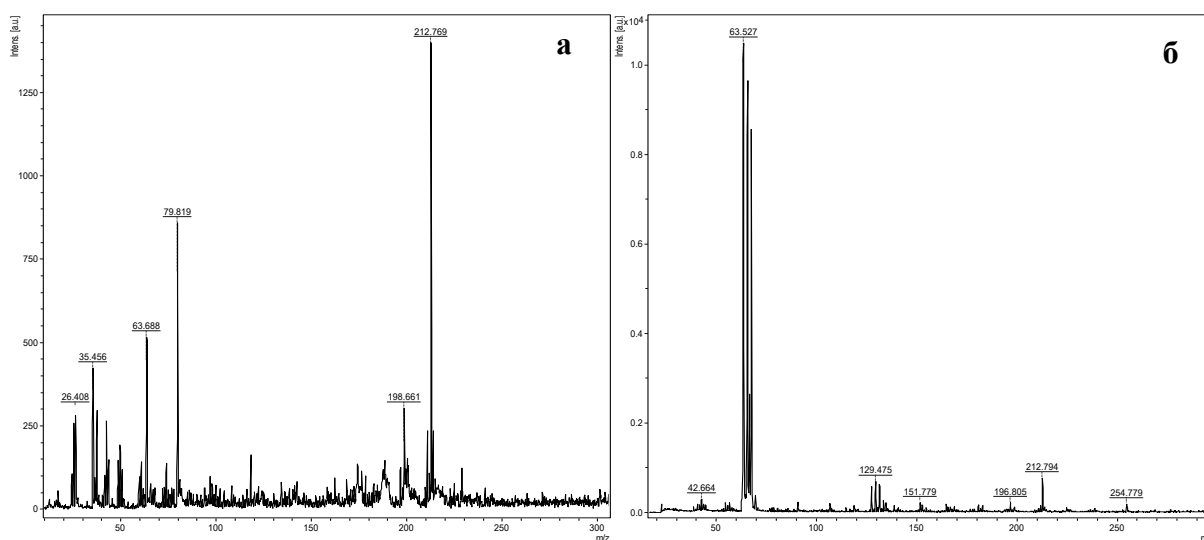


Рисунок 16. Масс-спектры образца MAK2-2.NC в режиме регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов.

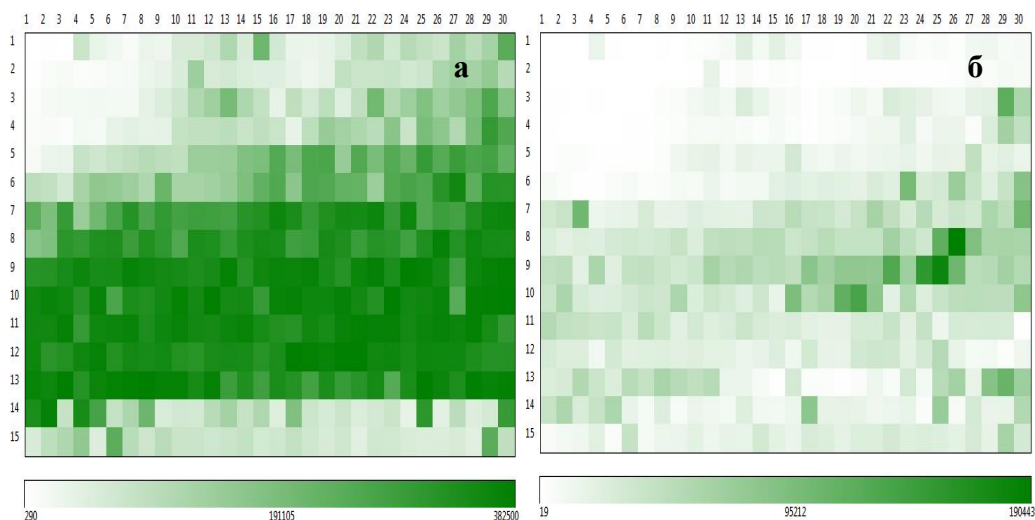


Рисунок 17. Двумерные диаграммы распределения по поверхности ионов с m/z 64 Да (Zn^+) (а) и 130 Да (Zn^{2+}) для образца MAK2-2.NC в положительном режиме. Шаг построения – 50 мкм, направление построения сверху вниз – от стороны NB к NA.

Заключение

В работе продемонстрировано применение физико-химической методики масс-спектрометрических исследований методом ЛДИ-визуализации. Представленная методика дает возможность получить информативные результаты исследования поверхности полимерных композитов для антикоррозионных покрытий. Составной частью методики является программа визуализации масс-спектрометрической информации, которая позволила построить двумерные диаграммы распределения

ионов по исследуемым поверхностям, в том числе для торцевых срезов/сколов образцов.

Исследование образцов модельного адаптивного композита до и после экспозиции в агрессивной среде позволило обнаружить и визуализировать продукты взаимодействия цинкового порошка с хлоридом натрия. Полученные результаты свидетельствует об адаптации покрытия к воздействию агрессивной среды. На поверхностях образцов МАК обнаружен ион с $m/z = 212$ Да, изотопное распределение которого характерно для органических соединений. Вероятно, ион соответствует иону 2-гидроксиэтилметакрилату, фрагменту адаптивной добавки на основе акрилового полимера в составе МАК.

Таким образом, новая методика визуализации масс-спектрометрических измерений с ЛДИ-визуализацией позволяет обнаруживать компоненты МАК, оценивать степень воздействия агрессивной среды на материал и получать информацию о структуре поверхности и торцевых сколов антикоррозионных покрытий, недоступную другим методам.

Финансирование

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

Список литературы

1. H. Awad, M.M. Khamis and A. El-Aneed, Mass spectrometry, review of the basics: ionization, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, **50**, no. 2, 158–175. doi: [10.1080/05704928.2014.954046](https://doi.org/10.1080/05704928.2014.954046)
2. G.L. Glush and R.W. Vachet, The basics of mass spectrometry in the twenty-first century, *Nature reviews drug discovery*, 2003, **2**, no. 2, 140–150. doi: [10.1038/nrd1011](https://doi.org/10.1038/nrd1011)
3. P.L. Urban, Quantitative mass spectrometry: an overview, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2016, **374**, no. 2079, 1–5. doi: [10.1098/rsta.2015.0382](https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0382)
4. S. Tamara, M.A. den Boer and A.J. Heck, High-resolution native mass spectrometry, *Chemical reviews*, 2021, **122**, no. 8, 7269–7326. doi: [10.1021/acs.chemrev.1c00212](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00212)
5. S.R. Shuken, An introduction to mass spectrometry-based proteomics, *Journal of proteome research*, 2023, **22**, no. 7, 2151–2171. doi: [10.1021/acs.jproteome.2c00838](https://doi.org/10.1021/acs.jproteome.2c00838)
6. А.К. Буряк, Н.П. Платонова, И.С. Пыцкий и А.В. Ульянов, Масс-спектрометрия для исследования коррозионных процессов на поверхностях конструкционных материалов, *Аналитика*, 2019, **9**, no. 2, 126–135. doi: [10.22184/2227-572X.2019.9.2.126.135](https://doi.org/10.22184/2227-572X.2019.9.2.126.135)
7. A.K. Buryak and T.M. Serdyuk, Chromatography–mass spectrometry in aerospace industry, *Russian Chemical Reviews*, 2013, **82**, no. 4, 366–392. doi: [10.1070/RC2013v082n04ABEH004304](https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004304)

-
8. S.D. Iartsev, I.S. Pytskii, A.S. Belova and A.K. Buryak, Mass spectrometry detection of nitrobenzoic acids and their salts on the surface of construction materials, *Journal of analytical chemistry*, 2018, **73**, no. 1, 46–51. doi: [10.1134/S1061934818010124](https://doi.org/10.1134/S1061934818010124)
 9. S.D. Iartsev, I.S. Pytskii, I.G. Zenkevich and A.K. Buryak, Chromatographic and mass-spectrometric study of the surfaces of construction materials after contact with 1,1-dimethylhydrazine, *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, **72**, no. 6, 624–631. doi: [10.1134/S106193481706017X](https://doi.org/10.1134/S106193481706017X)
 10. E.S. Kuznetsova, I.S. Pytsky and A.K. Buryak, Introducing catonization agents in the soft ionization of short-chain peptides: Laser desorption and electrospraying, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2025, **99**, no. 1, 98–104. doi: [10.1134/S0036024424702686](https://doi.org/10.1134/S0036024424702686)
 11. I.S. Pytskii, E.S. Kuznetsova, S.D. Iartsev and A.K. Buryak, Methodological features of mass-spectrometric studies of oxidized metal surfaces, *Colloid Journal*, 2017, **79**, 526C531. doi: [10.1134/S1061933X17040111](https://doi.org/10.1134/S1061933X17040111)
 12. I.S. Pytskii, E.S. Kuznetsova and A.K. Buryak, Express search and characterization of nitro compounds via visualization mass spectrometry, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2023, **97**, no. 11, 2559–2563. doi: [10.1134/S0036024423110262](https://doi.org/10.1134/S0036024423110262)
 13. I.S. Pytskii, E.S. Kuznetsova and A.K. Buryak, Surface imaging in applied research, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, **96**, no. 10, 2215–2221. doi: [10.1134/S0036024422100260](https://doi.org/10.1134/S0036024422100260)

Application of laser desorption mass spectrometry to study the surface of composite materials

I.V. Minenkova, E.S. Kuznetsova and I.S. Pytsky*

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

**E-mail: ivanpic4586@gmail.com*

Abstract

The work is devoted to the analysis of materials based on a model adaptive composite of different compositions. The possibilities of mass spectrometry with visualization are demonstrated in order to study the surface of materials, including side cuts. Two-dimensional diagrams of ion distribution over the studied surfaces are constructed. The developed technique made it possible to detect both organic and inorganic components of model composites. The presented method for visualizing mass spectrometric data with laser desorption/ionization allows for the analysis of the surface of composite materials, the assessment of their exposure to aggressive environments, and the acquisition of important information about the surface structure and the distribution of compounds throughout the thickness of the sample, demonstrating the uniqueness of the proposed approach.

Keywords: *laser desorption/ionization, mass spectrometry, two-dimensional distribution diagrams, clusters.*

УДК 620.197.3

Защита меди и гальванических медных покрытий камерным ингибитором на основе октадециламина и бензотриазола

А.А. Шишкин,^{1,2} А.Ю. Лучкин,¹ О.А. Гончарова,¹ О.В. Трипачев,¹
А.В. Кузов,¹ Н.Н. Андреев¹ и Т.А. Ваграмян²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект. 31, корп.4.

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, (РХТУ им. Д.И. Менделеева), 125047 Москва, Миусская площадь, д. 9

Аннотация

Изучено влияние горячих паров смеси октадециламина и бензотриазола на коррозионную стойкость монолитной меди и гальванического медного покрытия. Установлено, что ингибитор эффективно тормозит инициирование коррозии обоих материалов в солевом тумане. Оптимальные условия камерной обработки меди: 20 минут при температуре 150°C. Такой режим позволяет сформировать устойчивую защитную пленку без нарушения декоративных свойств поверхности. Показано, что смесевой ингибитор формирует на поверхности меди пленки, сокращающие площадь активной поверхности металла и стабилизирующие его пассивное состояние.

Ключевые слова: медь, коррозионная стойкость, камерная обработка, октадециламин, бензотриазол, вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса.

Поступила в редакцию 25.11.2025 г.; После доработки 25.11.2025 г.; Принята к публикации 25.11.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-111-123](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-111-123)

Введение

Медь как основной конструкционный материал или в виде покрытий широко используется в технике [1–5]. Однако низкая стойкость этого металла в атмосферных условиях требует специальных мер по его защите [6].

Часто для борьбы с атмосферной коррозией меди используют ингибиторы – контактные, либо паровые: летучие или камерные (КИН). Напомним, что защита металлов КИН состоит в их кратковременной обработке изделий парами малолетучих в обычных условиях ингибиторов в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре [7–11]. Рациональный выбор активного вещества и условий его применения при камерной обработке (КО) обеспечивает сохранность металлов на протяжении длительного времени за счет защитного последствия

(ЗП) адсорбционных пленок ингибитора. Преимущества КИН относительно других классов ингибиторов описаны в [9, 12].

В ИФХЭ РАН разработан универсальный КИН, обеспечивающий защиту черных и цветных металлов (ИФХАН-125) [12–16]. В качестве активного вещества в нем выступает смесь октадециламина и бензотриазола. Цель настоящей работы – оценка эффективности ИФХАН-125 при защите монолитной и гальванической меди.

Материалы и методика

Подготовка образцов

В работе также использовали образцы меди М1 размером 40×20×4 мм. Перед КО их шлифовали, абразивными кругами зернистостью Р60 – Р1500, обезжиривали венской известью, промывали дистиллированной водой и высушивали.

Гальваническую медь толщиной 15–18 мкм (М15) наносили на поверхность плоских образцов Ст3 тех же размеров в соответствии с рекомендациями [17, 18]. Сталь шлифовали, обезжиривали в растворе Лабомида 203¹ (30 г/л, 10 мин, 70°C) и, затем, травили в растворе HCl (250 г/л, 2 мин, 20°C). Травильный шлак снимали в растворе хромпика² (125 г/л, 3 мин, 20°C). Далее металл декапировали в соляной кислоте (100 г/л, 20 сек, 20°C). Перед меднением на сталь наносили подслои никеля толщиной до 1 мкм из кислого электролита никелирования³ (3 А/дм², 20 сек, 20°C, без перемешивания, никелевые аноды). Медное покрытие наносили из электролита блестящего сернокислого меднения⁴ (2 А/дм², 20 сек, 20°C, перемешивание, медные аноды).

КО проводили в стеклянной герметично закрываемой ячейке – камере объемом 0,6 л в сушильном шкафу SNOI-50/350. В камеру в одном стеклянном бюксе вносили по 0,05 г октадециламина и бензотриазола. Температуру обработки ($t_{обр}$) варьировали в диапазоне 60–160°C, время ($\tau_{обр}$) – от 5 до 300 минут. После КО и до помещения в коррозионную среду образцы выдерживали на воздухе 24 часа.

Коррозионные испытания в нейтральном соляном тумане

Коррозионную стойкость М1 и М15 при различных вариантах их подготовки оценивали в нейтральном соляном тумане в камере Wiess SC 450 при комнатной температуре. В испытаниях определяли количество циклов до появления на образцах коррозионных поражений ($\tau_{кор}$). Каждый цикл включал 15-ти минутное распыление 5%-го раствора NaCl и 45-ти минутную экспозицию образцов в образовавшемся при распылении солевом тумане. Осмотр образцов проводили

1 Состав в весовых процентах: Na₂CO₃ – 50%, Na₅P₃O₁₀ – 30%, Na₂SiO₃ – 10%, синтанол ДС-10 – 8%, алкилсульфонаты – 2%.

2 Состав: CrO₃ – 100 г/л, H₂SO₄ – 20 г/л, NaCl – 4 г/л

3 Состав: NiCl₂·6H₂O – 250 г/л, HCl – 90 г/л.

4 Состав: CuSO₄·5H₂O – 220 г/л, H₂SO₄ – 60 г/л, HCl – 0,265 мл/л (ρ = 1,16 г/мл), Cupramax AC 9282 – 5 мл/л, Cupramax AC 9283 – 0,5 мл/л, Cupramax AC 9284 – 0,5 мл/л.

через 55 минут после начала каждого цикла.

Вольтамперометрические исследования

Для проведения потенциодинамических опытов использовали потенциостат IPC-Pro и прижимную трехэлектродную ячейку. Вспомогательным электродом служил графит. Потенциалы (E) измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Опыты проводили в боратном буферном растворе с pH 7,36 и содержанием 0,001 М хлорида натрия. Раствор заливали в ячейку, выдерживали в нем электроды 5 мин и поляризовали их от установившегося E ($E_{\text{нач}}$) в анодную сторону до E , превышающего потенциал локальной депассивации металла ($E_{\text{по}}$) на 0,05–0,10 В. Скорость развертки E составляла 0,2 мВ/с. О локальной депассивации металла судили по резкому возрастанию или осцилляциям плотности анодного тока (i). В некоторых случаях опыт прерывали сразу после появления осцилляций на поляризационных кривых, чтобы результатами осмотра подтвердить питтингообразование. В качестве критериев защитного действия использовали: i в области активного растворения металла ($i_{\text{акт}}$), значения $E_{\text{по}}$ и, при отсутствии активного растворения, величины противопиттингового базиса ($\Delta E = E_{\text{по}} - E_{\text{нач}}$).

Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ)

Для получения спектров ЭИ использовали потенциостат IPC-Pro и анализатор частотного отклика FRA (ИФХЭ РАН, РФ). Эксперименты проводили в ячейке, аналогичной описанной в разделе выше. В опытах использовали те же электролиты, а также электроды (сравнения и вспомогательный). Диапазон изменения частот составлял 0,1 ÷ 100000 Гц.

Спектры ЭИ описывали модифицированной эквивалентной схемой Мансфелда, приведенной на Рисунке 1.

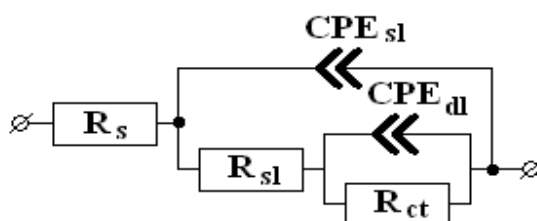


Рисунок 1. Модифицированная эквивалентная схема Мансфелда

Здесь R_s – сопротивление объемного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки; R_{sl} – сопротивление оксидно-гидроксидного и адсорбционного поверхностных слоев; R_{ct} – сопротивление переноса заряда фарадеевской реакции, определяющей кинетику коррозионного процесса; CPE_{sl} – элемент постоянной фазы, характеризующий емкость

поверхностных слоев, CPE_{dl} – элемент постоянной фазы, отражающий псевдоемкость фарадеевской реакции.

Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы Dummy Circuits Solver version 2.1.

Эффективность защитного действия КИН оценивали в соответствии с рекомендациями [20]. Коэффициент торможения коррозии по блокировочному механизму ($\gamma_{бл}$), а также интегральный коэффициент торможения коррозии по активационному механизму ($\gamma_{акт}$) в расчёте на геометрическую поверхность образца определяли по формулам:

$$\gamma_{бл} = \frac{R_{sl}^{об}}{R_{sl}^{ис}} \quad (1)$$

$$\gamma_{акт} = \frac{R_{ct}^{об}}{R_{ct}^{ис}} \quad (2)$$

где индекс «об» относится к электродам после термо- и камерной обработки, а индекс «ис» – к электродам в исходном состоянии (ИС).

Истинный коэффициент торможения коррозии по активационному механизму ($\gamma_{акт}^*$), учитывающий изменение доли активной поверхности за счёт адсорбции ингибитора, степень заполнения поверхности блокирующими коррозию слоями (Θ) и степень защиты металла (Z^*) рассчитывали по формулам:

$$\gamma_{акт}^* = \frac{\gamma_{акт}}{\gamma_{бл}} \quad (3)$$

$$\Theta = 1 - \frac{1}{\gamma_{бл}} \quad (4)$$

$$Z^* = 1 - \frac{1}{\gamma_{акт}} \quad (5)$$

Результаты и их обсуждение

Коррозионные испытания в нейтральном соляном тумане

Образцы М1 и М15 в ИС, т.е. не подвергавшиеся ни ТО, ни КО, в условиях солевого тумана демонстрировали низкую коррозионную стойкость. Первые коррозионные поражения (черные точки для М1 и локальные очаги с продуктами коррозии рыжего цвета, характерного для стали подложки, в случае М15) появлялись на металле уже в процессе первого цикла испытаний в солевом тумане.

ТО образцов без КИН в течении 1 часа при температурах 60–120°C на коррозионной стойкости М1 и М15 не сказывалась. Значения $\tau_{кор}$ при этом не превышало одного цикла (Таблица 1). Более высокие $t_{обр}$ (120–160°C) вели к росту

$\tau_{\text{кор}}$ обоих материалов. Однако уже при 100°C сама ТО вызывала покраснение поверхности образцов из-за роста пленки оксидов меди. В таблицах 1 и 2 покраснение меди в процессе обработки отмечено индексом *.

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний образцов М1 и М15 после обработки при различных $t_{\text{обр}}$. $\tau_{\text{обр}} = 1$ час.

Условия обработки	$\tau_{\text{кор}}$ (циклы) при различных $t_{\text{обр}}$ (°C)						
	60	80	100	120	140	150	160
М1							
ТО без КИН	1	1	1	1*	4*	4*	6*
ИФХАН-125	2	12	42	35*	100*	120*	120*
М15							
ТО без КИН	1	1	1	1*	4*	4*	6*
ИФХАН-125	1	4	8	24*	80*	96*	96*

КО образцов М1 парами ИФХАН-125 повышала ЗП адсорбционных пленок. Зависимость $\tau_{\text{кор}}-t_{\text{обр}}$ для монолитной меди имела локальный максимум при 100°C (42 цикла). Дальнейший рост $t_{\text{обр}}$ сопровождался сначала снижением $\tau_{\text{кор}}$ (35 циклов при 120°C), а затем значительным (до 120 циклов при 150°C) возрастанием эффективности защиты. В интервале $t_{\text{обр}}$ 150–160°C значения $\tau_{\text{кор}}$ не менялись. Для $t_{\text{обр}}$ выше 120°C в процессе КО наблюдалось покраснение меди.

При КО образцов М15 в диапазоне $t_{\text{обр}}$ от 60 до 150°C наблюдалось монотонное повышение коррозионной стойкости образцов от 1 до 96 циклов испытаний. Далее значения $\tau_{\text{кор}}$ стабилизировались. Отметим, что пары ИФХАН-125 не влияли на термическое окисление меди и покраснение покрытия.

В целом КО образцов ИФХАН-125 обеспечивала лучшую защиту для монолитной меди М1 по сравнению с гальванической медью М15.

Приведенные выше $\tau_{\text{кор}}-t_{\text{обр}}$ зависимости характеризовались особенностями, ранее при исследованиях КИН не наблюдавшимися. Для других систем металл – КИН такие зависимости имели выраженный максимум, т.е. оптимальное значение $t_{\text{обр}}$. Превышение его всегда сопровождалось снижением эффективности защиты. Природа такого максимума в соответствии с [15] связана с двумя факторами, противоположно влияющими на защиту. С одной стороны, с ростом $t_{\text{обр}}$ повышается давление паров КИН в камере, что благоприятствует его адсорбции. С другой – с ростом температуры снижается способность металла адсорбировать пары.

Для образцов М1 такой максимум достаточно выражен при 100°C. Однако рост $t_{\text{обр}}$ выше 120°C сопровождался значительным повышением защиты. Возможно, это связано с реакцией октадециламина и бензотриазола в бьюксе, помещенном в камеру, и образованием нового соединения, которое защищает металл эффективнее, чем смесь паров октадециламина и бензотриазола.

Для образцов М15 максимум на $\tau_{\text{кор}}-t_{\text{обр}}$ зависимостях вообще не фиксировался. Авторы пока не могут однозначно объяснить это, однако полагают, что причина также может быть связана с образованием нового соединения и связанным с ним резким ростом ЗП. Такой рост может «маскировать» экстремум

на анализируемых зависимостях.

Резюмируя приведенный выше материал, отметим, что с точки зрения практики оптимальной $t_{обр}$ монолитной и гальванической меди является 150°C . Это минимальная $t_{обр}$, при которой достигается максимальное ЗП адсорбционных пленок.

Помимо оптимальных $t_{обр}$ каждая система металл – КИН характеризуется оптимальной продолжительностью КО. Она была определена на следующем этапе работы. Данные об эффективности КО образцов М1 и М15, полученные при $t_{обр} = 150^{\circ}\text{C}$ и различных $\tau_{обр}$ приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний образцов М1 и М15 после обработки различной продолжительности. $t_{обр} = 150^{\circ}\text{C}$

Условия обработки	$\tau_{кор}$ (циклы) при различных $\tau_{обр}$ (мин.)						
	5	20	30	60	120	180	300
М1							
ТО без КИН	1	1	1	4*	5*	5*	5*
ИФХАН-125	24	120	120	120*	120*	120*	120*
М15							
ТО без КИН	1	1	1	4*	5*	5*	5*
ИФХАН-125	24	96	96	96*	96*	96*	96*

С ростом $\tau_{обр}$ от 0 до 20 мин коррозионная стойкость меди возрастала. При более длительной КО значения $\tau_{кор}$ стабилизировались на уровне 120 циклов для М1 и 96 циклов для М15. Надо полагать, что при этом на металлах формировались равновесные адсорбционные пленки ингибитора. Покраснение образцов обоих типов наблюдали при КО продолжительностью более 30 минут. То есть $\tau_{обр} = 20$ минутам с одной стороны обеспечивает максимальную защиту меди, с другой – не влияет на декоративные свойства поверхности.

Таким образом, гальваническая медь М15 обладает меньшей по сравнению с монолитной медью М1 коррозионной стойкостью. КО в парах ИФХАН-125 значительно повышает коррозионную стойкость металлов в солевом тумане. С точки зрения практического применения ИФХАН-125 для защиты меди оптимальными условиями КО являются температура 150°C и продолжительность 20 минут.

Исследования механизмов защитного действия ИФХАН-125 методами вольтамперометрии и спектроскопии ЭИ проводили для меди, обработанной в оптимальных условиях.

Вольтамперометрические исследования

Анодные поляризационные кривые меди М1 и медного покрытия М15 представлены на Рисунке 2, а их основные характеристики в Таблице 3.

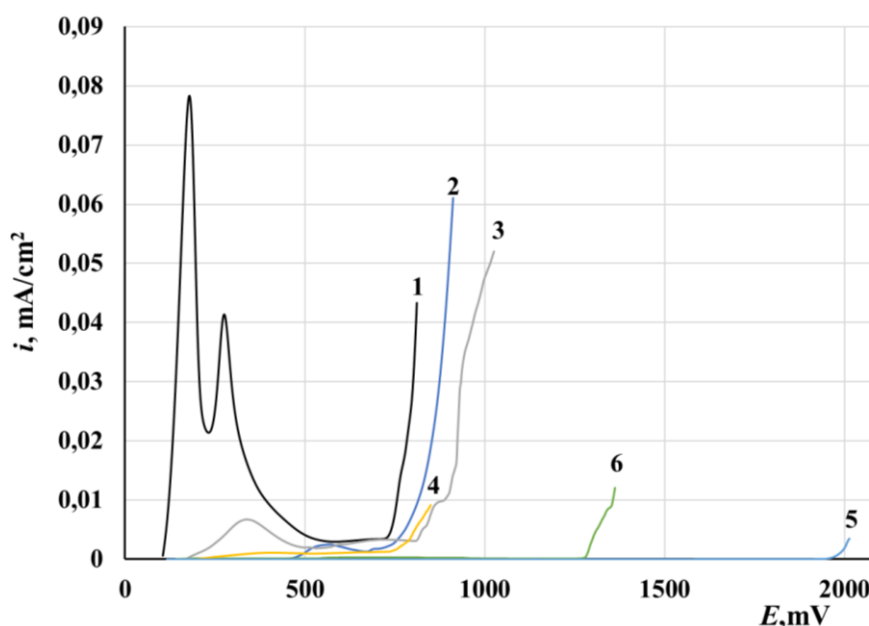


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые меди М1 (1, 3, 5) и М15 (2, 4, 6) в ИС (1, 2), после ТО без КИН (3, 4) и после КО (5, 6). $\tau_{\text{обр}} = 20$ мин, $t_{\text{обр}} = 150^\circ\text{C}$.

$E_{\text{нач}}$ меди М1 в ИС локализован около 105 мВ. В области 100–300 мВ наблюдаются два пика активного растворения. При дальнейшей анодной поляризации происходила пассивация электродов. Характерные для пассивного состояния i не превышали 3 мкА/см². При $E = 730$ мВ пассивность нарушалась: величины i резко возрастали. При визуальном осмотре на поверхности металла, извлеченного из электролита, можно было видеть черные точки – питтинги.

Таблица 3. Характеристики анодных поляризационных кривых меди М1 и М15. $\tau_{\text{обр}} = 20$ мин, $t_{\text{обр}} = 150^\circ\text{C}$.

Условия обработки	$E_{\text{нач}}$, мВ	i , мкА/см ²	$E_{\text{по}}$, мВ	ΔE , мВ
М1				
ИС	105	75	730	–
ТО без КИН	175	5	795	–
ИФХАН-125	115	–	1985	1870
М15				
ИС	415	–	724	309
ТО без КИН	195	–	735	540
ИФХАН-125	140	–	1290	1150

Для гальванической меди М15 в ИС активное растворение было подавлено. $E_{\text{нач}}$ составлял 105 мВ. Поляризационные кривые имели характерный для пассивного металла вид. Можно предположить, что пассивное состояние в этом случае связано с использованием в электролите меднения добавок Suprathax AC, адсорбирующихся на металле. Пробой пассивной пленки происходил при $E_{\text{по}} = 724$ мВ. При этом ΔE составляла 309 мВ.

ТО М1 при 150°C в течение 20 мин приводила к облагораживанию $E_{\text{нач}}$ по сравнению с ИС на приблизительно 70 мВ и существенному подавлению активного растворения. Значения i в области характерных для него E не

превышали 7 мкА/см^2 . Смещение E в анодную область приводило к пассивации электрода, а затем к питтингообразованию. Отметим, что ТО несколько затрудняла этот процесс. Значения $E_{\text{по}} = 795 \text{ мВ}$, т.е. были смещены в анодную сторону относительно ИС меди.

ТО гальванической меди при тех же $t_{\text{обр}}$ и $\tau_{\text{обр}}$ мало влияла на $E_{\text{нач}}$. Он слегка облагораживался по сравнению с ИС М15, однако величины эффекта были близки разбросу данных в параллельных опытах. Значения $E_{\text{по}}$ и ΔE за счет ТО составляли 735 и 540 мВ, соответственно.

КО обоих типов электродов ИФХАН-125 ощутимо сказывалась на их анодном поведении и, в первую очередь, на $E_{\text{по}}$. Для М1 величины $E_{\text{по}}$ приближалась к 2000, а для М15 к 1300 мВ. Активное растворение металлов отсутствовало. Протяженность пассивных областей на поляризационных кривых составляла для 1870 мВ для монолитной и 1150 мВ для гальванической меди.

Резюмируя результаты поляризационных опытов, отметим, гальваническая медь М15 более склонна к питтинговому растворению, чем монолитная медь М1. КО ИФХАН-125 повышает коррозионную стойкость меди за счет стабилизации ее пассивного состояния. При этом защитные эффекты более выражены для монолитной меди.

Более подробную информацию о механизме действия ИФХАН-125, степенях защиты можно получить, анализируя спектры ЭИ.

Спектроскопия ЭИ

Диаграммы Найквиста электродов М1 и М15 в ИС, после ТО и КО представлены на Рисунке 3. Все годографы представляли собой деформированные полуокружности и адекватно описывались эквивалентной схемой, приведенной на Рисунке 1. Ее номиналы для различных вариантов подготовки поверхности электродов приведены в Таблице 4.

Первичный анализ диаграмм показывает, что радиус годографов менялся в зависимости от коррозионной стойкости электродов в солевом тумане. При однотипной подготовке образцов электроды М1 имели больший радиус по сравнению с М15. ТО и, в большей мере, КО существенно увеличивает радиусы.

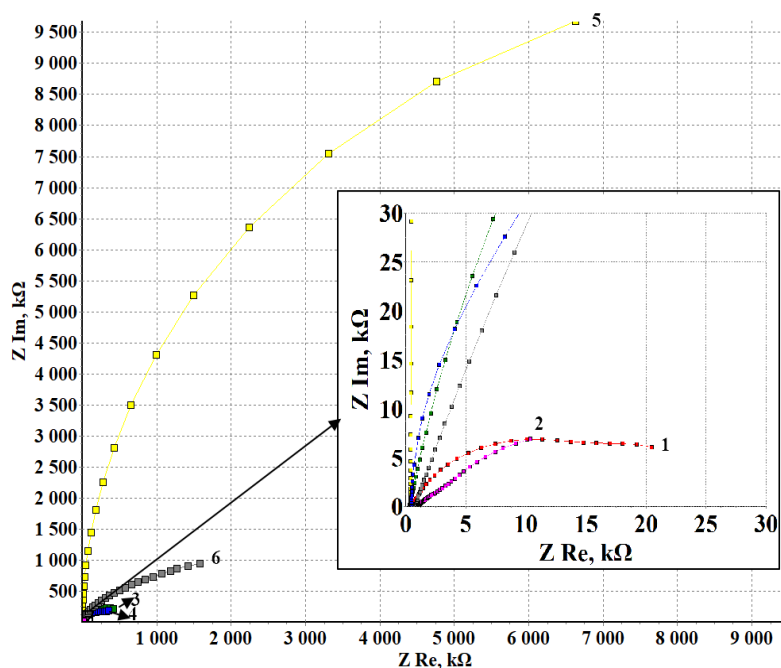


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста меди М1 (1, 3, 5) и М15 (2, 4, 6) в ИС (1, 2), после ТО без КИН (3, 4) и после КО (5, 6). $\tau_{\text{обр}} = 20$ мин, $t_{\text{обр}} = 150^\circ\text{C}$.

Таблица 4. Параметры эквивалентной схемы при различных условиях обработки меди М1 и М15. $\tau_{\text{обр}} = 20$ мин, $t_{\text{обр}} = 150^\circ\text{C}$.

Условия обработки	R_s $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE_{sl} Ss^n/cm^2	n_{sl}	R_{sl} $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE_{dl} Ss^n/cm^2	n_{dl}	R_{ct} $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$
М1							
ИС	0,5	$7,72 \cdot 10^{-06}$	0,87	2,6	$5,78 \cdot 10^{-05}$	0,84	3,1
ТО без КИН	0,3	$9,84 \cdot 10^{-07}$	0,9	392,6	$4,49 \cdot 10^{-06}$	1	212,2
ИФХАН-125	0,4	$1,09 \cdot 10^{-07}$	1	17831	$1,37 \cdot 10^{-07}$	1	3114,8
М15							
ИС	0,5	$6,93 \cdot 10^{-05}$	0,65	11,6	$3,46 \cdot 10^{-05}$	1	18,8
ТО без КИН	0,4	$9,82 \cdot 10^{-07}$	0,87	399,1	$1,07 \cdot 10^{-05}$	1	309,6
ИФХАН-125	0,4	$1,83 \cdot 10^{-07}$	0,82	896,6	$6,51 \cdot 10^{-07}$	0,55	365,1

Опустим, анализ параметров эквивалентной схемы, описывающий полученные спектры, и перейдем сразу к рассмотрению характеристических значений защитного действия ИФХАН-125, представленных в Таблице 5.

Таблица 5. Характеристические значения защитного действия, рассчитанные по данным Таблицы 4.

Условия обработки	$\gamma_{\text{бл}}$	$\gamma_{\text{акт}}$	$\gamma_{\text{акт}}^*$	$\Theta\%$	$Z^*\%$
М1					
ТО без КИН	151	68,45	0,45	99,34	98,54
ИФХАН-125	6858,15	1004,77	0,15	99,99	99,91
М15					
ТО без КИН	34,41	16,47	0,48	97,07	93,23
ИФХАН-125	77,29	19,42	0,25	98,97	94,85

Сравнение характеристических значения защитного действия (Таблица 5), позволяет сделать вывод о блокировочном механизме действия как оксидных слоев, формирующихся при ТО образцов, так и адсорбционных пленок ИФХАН-125. Значения $\gamma_{\text{бл}}$ во всех случаях значительно превосходят $\gamma_{\text{акт}}^*$. При этом степень блокировки ингибитором поверхности меди М1 достигает 99,99%, а М15 – 98,97%. Этим значениям соответствуют величины Z^* , равные 99,9 и 94,85% соответственно.

Таким образом, данные спектроскопии ЭИ подтверждают высокую эффективность ИФХАН-125, как КИН коррозии меди, и свидетельствуют о блокировочном механизме действия этого ингибитора.

Выводы

- ИФХАН-125 является эффективным камерным ингибитором коррозии монолитной и гальванической меди.
- Оптимальные условия камерной обработки меди: 20 минут при температуре 150°C. Такой режим позволяет сформировать устойчивую защитную пленку без нарушения декоративных свойств поверхности.
- ИФХАН-125 формирует на поверхности меди пленки, сокращающие площадь активной поверхности металла и стабилизирующие его пассивное состояние.

Источник финансирования: Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. R.F. Mikesell, *The Global Copper Industry. Problems and Prospects*, Routledge, London, Great Britain (1988).
2. H. Lipowsky and E. Arpacı, *Copper in the automotive industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2007)
3. R.T. Nguyen, R.G. Eggert, M.H. Severson and C.G. Anderson, Global Electrification of Vehicles and Intertwined Material Supply Chains of Cobalt, Copper and Nickel, *Resour., Conserv. Recycl.*, 2021, **167**, 105198. doi: [10.1016/j.resconrec.2020.105198](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105198)
4. A. Elshkaki, T.E. Graedel, L. Ciacchi and B.K. Reck, Copper demand, supply, and associated energy use to 2050, *Global Environmental Change*, 2016, **39**, 305–315. doi: [10.1016/j.gloenvcha.2016.06.006](https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2016.06.006)
5. M. Vochozka, E. Kalinova, P. Gao and L. Smolikova, Development of copper price from July 1959 and predicted development till the end of year 2022, *Acta Montan. Slovaca*, 2021, **26**, 262–280. doi: [10.46544/AMS.v26i2.07](https://doi.org/10.46544/AMS.v26i2.07)
6. I.M. Notte and D.R. Gabe, Porosity of Electrodeposited Coatings: Its Cause, Nature, Effect and Management, *Corros. Rev.*, 1992, **10**, 217–280. doi: [10.1515/corrrev.1992.10.3-4.217](https://doi.org/10.1515/corrrev.1992.10.3-4.217)

-
7. О.А. Гончарова, О.А. Жданова, С.А. Семенов, А.О. Евсин, Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов, А.Ю. Лучкин и В.А. Мамонов, Летучие ингибиторы как средства борьбы с атмосферной и микробиологической коррозией. Коррозия: защита материалов и методы исследований, **2**, №2, 61–67 doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-61-67](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-61-67)
 8. Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов и А.Ю. Лучкин, Способ защиты металлов от атмосферной коррозии. Патент РФ 2649354, 02.04.2018
 9. 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, **4**, 657–672. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12).
 10. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, O.Yu. Grafov, O.S. Makarova, I.A. Kuznetsov and S.S. Vesely, Chamber Protection of Zinc with Ethylhexanoic Acid, *Materials*, 2023, **16**, no. 10, 3679. doi: [10.3390/ma16103679](https://doi.org/10.3390/ma16103679)
 11. A.Yu. Luchkin, V.A. Luchkina, I.A. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, S.S. Vesely and N.N. Andreev, Structure and properties of protective oleic acid films on magnesium formed upon contact treatment and chamber treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **2**, no. 4, 1703–1718 doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-16)
 12. A.Yu. Luchkin, I.V. Tsvetkova, I.A. Kuznetsov, O.S. Makarova, O.A. Goncharova, N.N. Andreev and S.S. Vesely, Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid, octadecylamine, and their mixture, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **4**, 1734–1748 doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-21](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-21)
 13. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **2**, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
 14. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2021, **14**, no. 23, 7181 doi: [10.3390/ma14237181](https://doi.org/10.3390/ma14237181)
 15. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Mutual effect of components of protective films applied on copper and brass from octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole vapors, *Materials* 2022, **15**, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541)
 16. H.L. Zhang, D.Q. Zhang, L.X. Gao, Y.Y. Liu, H.B. Yan, S.L. Wei and T.F. Ma, Vapor phase assembly of benzotriazole and octadecylamine complex films on aluminum alloy surface, *J. Coat. Technol. Res.*, 2021, **18**, 435–446. doi: [10.1007/s11998-020-00405-5](https://doi.org/10.1007/s11998-020-00405-5)
 17. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, S.S. Vesely, T.T. Trang, D.D. Trung, P.N. Tu, C.N. Linh, 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, **4**, 1668–1678 doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-16)

-
18. ГОСТ 9.305-84 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий»
 19. ОСТ 107.460092.001-86 Покрытия металлические и неметаллические неорганические.
 20. A.Yu. Luchkin, V.E. Kasatkin, N.N. Andreev, S.S. Veselyi, O.A. Goncharova and Yu.I. Kuznetsov, Analysis of the properties and mechanisms of action of chamber corrosion inhibitors based on electrochemical impedance spectra, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 1891–1907 doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-1)
 21. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, The effect of oxide and adsorption layers formed in 5-Chlorobenzotriazole vapors on the corrosion resistance of copper, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2020, **117**, 231–241. doi: [10.1016/j.jtice.2020.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.005).

Protection of copper and electrodeposited copper coatings by a vapor-phase inhibitor based on octadecylamine and benzotriazole

A.A. Shishkin,^{1,2} A.Yu. Luchkin,¹ O.A. Goncharova,¹ O.V. Tripachev,¹
A.V. Kuzov,¹ N.N. Andreev¹ and T.A. Vagramyan²

¹ *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS).: 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia.*

² *Mendeleev University of Chemical Technology, Russia, Moscow, Miusskaya sq., 9, 125047 Moscow, Russian Federation*

Abstract

The effect of hot vapors of an octadecylamine–benzotriazole mixture on the corrosion resistance of monolithic copper and electroplated copper coating was studied. It was found that the inhibitor efficiently suppresses the initiation of corrosion of both materials in fog spray. Optimal conditions for chamber treatment of copper are 20 min at 150°C. This mode enables the formation of a stable protective film without disturbing the decorative properties of the surface. It was shown that mixture inhibitor forms films on the copper surface, which reduce the active metal surface area and stabilize its passive state.

Keywords: *copper, corrosion resistance, chamber treatment, octadecylamine, benzotriazole, voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy.*

УДК 620.193

История развития коррозионных исследований металлов в ИФХЭ РАН. Исследования структуры гальванопокрытий

Ю.Д. Гамбург

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

Аннотация

Представлен обзор исследований, выполненных в Лаборатории Строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН начиная с 1950-х годов до настоящего времени в области структуры гальванопокрытий металлами и сплавами. Кроме непосредственных данных о структуре, полученных методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и другими, обращается внимание на исследования тепловых эффектов в процессе электролиза, роста нитевидных кристаллов по окончании осаждения и процессов послеэлектролизной перестройки структуры.

Ключевые слова: гальванопокрытия, структура металлов и сплавов, нитевидные кристаллы, аморфные и нанокристаллические сплавы.

Поступила в редакцию 26.11.2025 г.; После доработки 26.11.2025 г.; Принята к публикации 26.11.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-124-146](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-124-146)

Введение

Нанесение защитных и функциональных гальванических покрытий – один из широко распространенных (и во многих случаях незаменимых) методов в машиностроении, приборостроении и электронике, а в последнее время – в аддитивных технологиях.

В системе РАН исследования в области гальванопокрытий всегда были сосредоточены в Институте Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. ИФХЭ в течение десятков лет был и остается ведущей в СССР и современной России организацией в этой области. Значительная часть усилий была направлена на исследования структуры и свойств металлических слоев, а также на развитие теории процессов электроосаждения металлов и сплавов, что включает теоретические и экспериментальные исследования элементарных стадий процессов выделения металлов.

В настоящее время такие исследования выполняются в лаборатории строения поверхностных слоев (ЛСПС). Начаты они были еще в 1930-е годы под руководством акад. В.А. Кистяковского, а в дальнейшем продолжены под

руководством проф. К.М. Горбуновой и чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова.

В лаборатории были созданы или усовершенствованы процессы осаждения покрытий из меди, хрома, никеля, серебра, олова, кобальта, цинка, марганца, палладия, а также ряда сплавов. Получены слои меди и серебра с самой высокой электропроводностью, выделен металлический хром из растворов на основе солей трехвалентного хрома, получены сплавы олово – висмут, не склонные к образованию на них нитевидных кристаллов, разработаны новые процессы нанесения цинка и сплава цинк – никель, выполнен ряд работ по химико-каталитическому осаждению сплавов никеля.

В настоящее время работа сосредоточена на исследованиях фундаментальных вопросов электрокристаллизации с применением хорошо охарактеризованных граней монокристаллов в сочетании с тоннельной электронной микроскопией высокого разрешения, а также электрохимического и химико-каталитического получения функциональных покрытий из хрома и различных сплавов, в том числе композиционных, осаждения из глубоких эвтектических растворителей, получения супергидрофобных покрытий и др. Имеющееся в лаборатории оборудование и накопленный опыт позволяют решать любые вопросы, касающиеся нанесения разнообразных гальванопокрытий, на уровне, соответствующем мировому.

Электронная микроскопия, морфология поверхности и структура осадков

ЛСПС в свое время стала пионером электронномикроскопических исследований в стране (в лаборатории многие годы эксплуатировался микроскоп производства Сумского завода за номером 0001). Эти работы позволили впервые достаточно подробно рассмотреть строение поверхности электролитических осадков. Со временем были получены изображения практически всех характерных для гальванопокрытий видов морфологии поверхности: и с явно выраженными чертами кристалличности, и со строением, близким к аморфному; осадков как плотных и компактных, так и дендритных и дисперсных. Хотя полной классификации таких изображений до настоящего времени никем не выполнено, тем не менее, значение данного направления исследований трудно переоценить.

Первые же наблюдения морфологии поверхности медных покрытий при увеличениях около 15000 показали [1], что при невысоких перенапряжениях (ниже 15 мВ) осаждение на грани (111) монокристалла происходит по механизму слоисто-спирального роста, а при более высоких становится более выгодным образование и рост двумерных зародышей; этот переход как раз соответствует началу возникновения очень типичных для гальванопокрытий двойниковых дефектов. Это уже был весьма значимый для теории результат.

Характерные для гальванопокрытий «сфероидные», или «соматоидные» структуры, которые были обнаружены ранее (еще с помощью оптической микроскопии) и изучались К.М. Горбуновой, оказались, как мы выяснили уже с привлечением просвечивающей электронной микроскопии, не аморфными, как предполагали вначале (или «криптокристаллическими», как их называла

К.М. Горбунова), а просто мелкокристаллическими [2], однако с особым типом границ зерен. Они состоят из блоков, разделенных большим количеством двойниковых границ и дефектов упаковки.

Микроскопия на просвет потребовала особых приемов, главный из которых заключается в необходимости утоньшения образцов путем электрополировки, вплоть до образования маленького отверстия, в окрестностях которого удавалось найти места, относительно прозрачные для электронов в микроскопе. Наши исследования [3, 4] были первыми в мире, где удалось непосредственно наблюдать дефекты упаковки и двойниковые границы в слоях меди (рисунок 1). До этого они обнаруживались только косвенными, например, рентгеноструктурными методами [5–7] или путем исследования термоэдс и электросопротивления таких слоев [8, 9]. Были определены особенности структуры данного типа гальванопокрытий и опубликованы соответствующие микрофотографии. Это был важный этап в развитии данной области.

В тот же период удалось установить еще одну интересную закономерность: в очень многих случаях период кристаллической решетки гальванопокрытий многих типов оказывается пониженным по сравнению со стандартными образцами. Это общее свойство гальванических осадков связано главным образом с присутствием точечных дефектов кристаллической решетки – вакансий и бивакансий, а также внутренних напряжений растяжения, возникающих по разным причинам.



Рисунок 1. Электронная микрофотография осадка меди с дефектами упаковки и двойниковыми границами

Рассмотрим конкретные металлы, исследованные в лаборатории. Изучению структуры меди при ее выделении из различных электролитов (сульфатных, цианидных, пирофосфатных, этилендиаминовых, с добавками и без) посвящена большая серия исследований [1–13]. В этих работах, выполненных с привлечением разнообразных структурных методов и методов контроля свойств

покрытий, было установлено, что в осадках возникают как точечные дефекты (вакансии и бивакансии), так и высокая плотность дислокаций. Это было подтверждено параллельными исследованиями с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Позднее были обнаружены и дисклинационные дефекты [14]. Вследствие сильного влияния плотности дислокаций и присутствия соосажденных по границам зерен неметаллических примесей предел прочности таких осадков менялся в широких пределах – от 100 до 500 МПа [3, 15]. В тех же работах было показано, что средний размер субзерен в гальванопокрытиях меди составляет десятки нанометров, а плотность дислокаций почти 10^{15} на 1 м^2 (выше начинается растрескивание покрытия).

Отметим, как один из наглядных результатов, обнаружение области температур, в которой имеет место необратимое снижение электрического сопротивления осадков при их прогреве в вакууме или инертной среде, а также термоэлектродвижущей силы; именно эти измерения позволили одновременно оценить концентрацию дефектов и энергию активации их перемещения к стокам (порядка электронвольта). Позднее были выполнены низкотемпературные исследования рентгеновской дифракции на таких структурах [16], которые показали, что при комнатной температуре основным релаксационным процессом в электролитической меди было удаление дефектов упаковки деформационного типа. Приспособление для таких исследований показано на рисунке 2. Вообще, релаксационные процессы в меди происходили как при комнатной температуре, так и при слабом или более сильном нагреве – в зависимости от концентрации примесей. Во всех случаях была определена энергия активации этих процессов, которая, как правило, составляла от 0,6 до 1 эВ. При осаждении меди применялись, наряду с традиционными органическими добавками (тиомочевинной, аллилтиомочевинной и желатином) также орто-фенантролин, бензотриазол, акриламид, полиэтиленгликоль и другие. При этом примеси как осаждались по границам зерен, так и включались в матрицу; при повышении перенапряжения обычно наблюдалось уменьшение их адсорбции, вызванное, как мы показали, не десорбцией, а захватом растущим осадком.

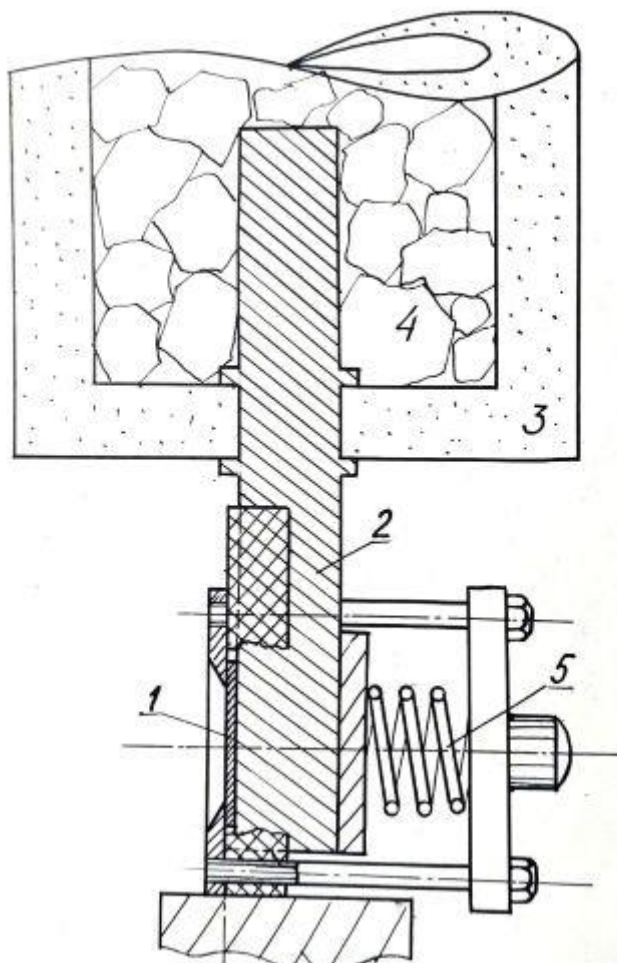


Рисунок 2. Приспособление для низкотемпературных рентгеновских исследований

Важно, что рентгенографически определенный размер субзерен (точнее, областей когерентного рассеяния, ОКР) оказался близок к тому, который следует из электрических измерений. Дело в том, что, как мы показали [16], имеет место следующая формула:

$$dc/dt \approx [\pi^2 D c(t)] / 4d^2,$$

где c – текущая концентрация точечных дефектов, D – их коэффициент диффузии при заданной температуре, d – размер зерен осадка. Это позволяет, зная коэффициент диффузии, независимо оценить величину d .

Дефекты кристаллической структуры **никеля** исследованы в нескольких более поздних работах [15, 17–23]. Как и в случае меди, обнаруживались деформационные дефекты упаковки и двойниковые границы, а также высокая плотность дислокаций. В работах, посвященных структуре никеля, осажденного из ацетатных растворов, было установлено, что их пониженный период кристаллической решетки связан не столько с точечными дефектами, сколько с наличием довольно высоких внутренних напряжений растяжения; это вызвано постепенным постэлектролизным выходом водорода. Осадки состояли из очень мелких блоков размером порядка десятков нм, имели плотность дислокаций более

10^{14} на м^2 и содержали нанополости размером около 1 нм, видимо, заполненные водородом. Особенно сильные нарушения структуры возникали при адсорбции и соосаждении неметаллических примесей, причем достаточно высокая их концентрация приводила к получению аморфных осадков, о которых речь пойдет ниже. При добавлении в электролиты ПАВ резко повышалась вероятность возникновения дефектов упаковки, и уменьшался размер зерен. Повышение дефектности кристаллической структуры при адсорбции примесей является результатом уменьшения размеров коалесцирующих кластеров, а также следствием того, что адсорбированные молекулы тормозят движение частичных дислокаций и препятствуют попаданию атомов в равновесные положения.

При этом было обнаружено [20] ускоряющее действие заряда двойного электрического слоя на скорость (и энергию активации) процессов возврата в осадках. При поляризации в растворах, где исключались какие-либо электрохимические процессы, релаксация структуры происходила быстрее при снижении удельной поверхностной энергии при поляризации. В меди одновременно наблюдалось возрастание напряжений растяжения в результате удаления точечных дефектов.

Сходного типа работы по структуре и свойствам **платины** и **палладия** [24–26] были выполнены нами в начале 80-х годов совместно с сотрудниками кафедры электрохимии МГУ. Платина и палладий обнаружили заметное различие свойств в зависимости от потенциала их осаждения: структура осадков платины, полученных в более отрицательной области ($-0,05$ В), менее дефектна и более стабильна по сравнению с осадками, полученными при $+0,25$ В. Период решетки в обоих случаях оказался ниже табличного, в то время как электросопротивление – значительно выше. Среди дефектов кристаллической решетки в осадках палладия обнаружены бивакансии и дефекты упаковки деформационного типа. Важным результатом оказался тот факт, что покрытия, осажденные при разных потенциалах (как отрицательное, так и положительное водородного нуля) оказались с совершенно разной морфологией. Если осадки, полученные при $+0,25$ В имели дендритную структуру, причем кристаллиты по виду напоминали кристаллики льда, то при $-0,02$ – $0,05$ В наблюдались округлые образования. Последние обладали наиболее высокой каталитической активностью.

Более поздние работы, выполненные методами электронной и зондовой (туннельной и атомно-силовой) микроскопии в сочетании с циклической вольтамперометрией, а также методом потенциостатических транзиентов тока показали, что нуклеация меди на платине и золоте (из разбавленных растворов) происходит по механизму Странского-Крастанова (зародыш формируется на монослое адатомов), а на стеклоуглероде реализуется механизм Фольмера-Вебера – зарождение трехмерных кластеров происходит непосредственно на поверхности подложки [27, 28].

В другом цикле работ изучена природа активных центров в процессах зарождения новой фазы [29]. Было показано, что здесь важную роль играют кислородные соединения: поверхностные оксиды меди (термодинамически

неустойчивые в кислых растворах) являются активными центрами формирования адатомного слоя и трехмерной нуклеации на платине, обеспечивая повышенную скорость переноса заряда за счет локальных двойнослойных эффектов. В случае стеклоуглеродной подложки активными центрами являются кислородсодержащие поверхностные группы. Свою роль в процессах образования и роста зародышей новой фазы играет также адсорбция анионов фонового электролита.

При изучении процессов нуклеации и роста кристаллитов меди было показано, что стадийный разряд меди приводит к накоплению определенного количества ионов Cu(I) в приэлектродном слое [30, 31], которые находятся в равновесии со свободными адатомами (не входящими в монослой либо в соадсорбционную решетку с анионами). При возникновении трехмерных зародышей свободные адатомы встраиваются в них, и концентрация ионов Cu(I) в приэлектродном слое резко снижается.

При исследованиях кинетики и механизма формирования адатомных слоев на монокристаллических платиновых электродах со ступенчатыми поверхностями (террасы (111) шириной 2–16 атомов, разделенные параллельными ступенями моноатомной высоты) методами циклической вольтамперометрии, зондовой микроскопии и квантово-химического моделирования [32, 33] показано, что первой стадией процесса является декорирование изломов и моноатомных ступеней. При менее положительных потенциалах формируется монослой адатомов на террасах, а вблизи равновесного потенциала происходит вторичное декорирование ступеней. Данные результаты открывают возможности селективного декорирования тех или иных структурных элементов поверхности, что позволяет управлять адсорбционными и каталитическими свойствами таких электродов. Так, скорость восстановления нитрат-анионов на поверхности модифицированных электродов Pt(hkl)+Cu возрастает на 2–4 порядка по сравнению с чистой платиной.

Объектом значительного интереса оказалось электрохимически осажденное **серебро** [34–38]. Особенностью серебра является его высокая поверхностная подвижность. Поэтому первоначальное значение электрического сопротивления осадков серебра, вначале превосходящее табличную величину в десятки раз из-за островкового характера осадков, довольно быстро уменьшается, так как в результате поверхностной самодиффузии межзеренные промежутки заполняются металлом, что сопровождается выделением тепла и упорядочением структуры. Наряду с этим, имела место миграция сверхравновесных бивакансий к дислокациям или другим стокам. В данной серии работ был развит оригинальный высокочувствительный метод определения микроколичеств тепла, выделяемого в ходе послеэлектролизных процессов. Идея состояла в том (рисунок 3), что осаждение производилось на один из «спаев» термопары [34], а калибровка системы производилась по известной теплоте испарения эфира, капля которого наносилась на этот спай.

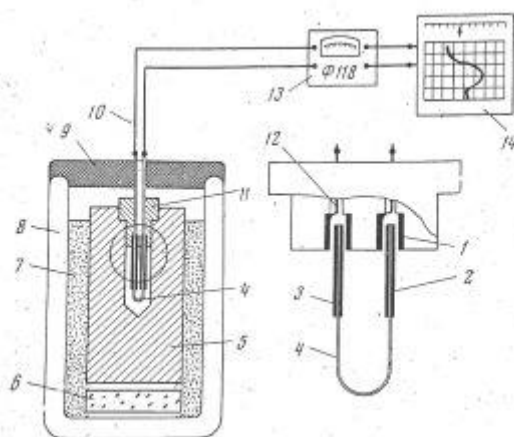


Рисунок 3. Измерение температуры при серебрении

По ходу данной работы было сделано еще одно интересное наблюдение: дело в том, что серебро, осажденное из цианидных растворов, обычно содержит включения цианида, за исключением покрытий, полученных при довольно высокой плотности тока. При увеличении концентрации этих ионов в растворе их соосаждение не усиливалось, а, напротив, неожиданно прекращалось. Как оказалось, добавление цианида приводило к смещению электрохимического потенциала в отрицательном направлении (в соответствии с уравнением Нернста), и в результате потенциал выходил за пределы области, в которой цианид адсорбировался (около $-0,8$ В по с.в.э.). А поскольку ион не адсорбировался на поверхности, то нечему было и захватываться растущим осадком металла. По этой причине дефектность осадков серебра, полученных за пределами области адсорбции цианида, была гораздо более низкой.

С этим же связана и та особенность серебра, что, в отличие от других исследованных нами металлов, в нем очень заметно различались быстрые и медленные релаксационные постэлектролизные процессы. Как выяснилось, очень быстрые процессы были связаны с удалением изолирующих примесей из межзеренного пространства и зарастание этого пространства серебром, а медленные – с процессами упорядочения кристаллической решетки. Это удалось доказать фиксацией первоначального состояния осадка путем его быстрого извлечения из раствора и помещения в ацетон, который сохранял примесную пленку вокруг зерен (в воде же она мгновенно растворялась).

Наряду с осадками меди, никеля, палладия, платины и серебра в лаборатории была изучена также структура осадков **цинка** [39] и некоторых других металлов. Исследования структуры были тесно связаны с измерениями различных свойств покрытий. При этом было установлено, в частности, что для получения меди с высокой электропроводностью следует пользоваться растворами с большим содержанием серной кислоты, что твердость осадков коррелирует с размером зерен, а также получен ряд новых данных по магнитным характеристикам, внутренним напряжениям и т. д. В настоящее время все эти данные стали общим достоянием электрохимии и технологии и широко используются на практике.

Температурные эффекты при электроосаждении

Одним из факторов, сильно влияющих на структуру покрытий, является температура, в том числе повышенная локальная температура, возникающая в момент нуклеации. Поэтому, параллельно структурным исследованиям, в ряде случаев изучалась роль температуры.

Мы выполняли как прямые измерения температуры [34] при выделении различных металлов (например, прижимая термопару к обратной стороне фольги), так и исследования осаждения в неизотермических условиях [21], а также теоретические расчеты [40], показавшие, что на начальных стадиях кристаллизации температура может заметно повышаться. Дискуссионным до сего дня остается вопрос о том, могут ли температурные эффекты стать одной из причин формирования аморфных осадков и вообще неравновесных структур. Прежде всего, речь идет здесь о масштабе локального экзотермического эффекта – десятки это градусов или сотни. В связи с этим был выполнен анализ температуры зародыша и показано, что температура в определенные моменты может приближаться к температуре плавления, что является одной из причин формирования аморфных осадков.

Локальная плотность тока на поверхности трехмерного кластера и островка роста в сотни раз превышает плотность тока, рассчитанную на полную поверхность. Такая плотность тока на малую частицу и выделение тепла при образовании твердой фазы может в определенном интервале размеров островка роста приводить к резкому повышению температуры, что способствует его переходу в высокотемпературное состояние (особенно учитывая низкую теплоту плавления). Пока кластеры очень малы, их температура не может сильно повыситься, так как тепло легко отводится в подложку. Однако при достаточном размере (когда они превращаются в островки роста) к ним вполне применима обычная теория теплопереноса. Выделяющаяся при электрохимическом процессе энергия состоит из двух составляющих: необратимой теплоты процесса и обратимой. Скорость выделения необратимого тепла на единицу поверхности островка роста, которые для простоты будем считать полусферическим с радиусом r , составляет $I\eta = 2\pi r^2 i \eta$, Дж/с, где η – перенапряжение, I – ток, а i – локальная плотность тока на островок роста. Основную часть обратимого тепла составляет теплота образования твердой фазы. Если эта теплота составляет q (Дж/моль), то, поскольку количество новой фазы, образуемой в 1 с, равно $I/nF = 2\pi r^2 i/nF$, моль/с, то общее количество тепла равно $2\pi r^2 i q/nF$.

В целом на поверхности одного растущего полусферического островка при локальной плотности тока i за 1 с выделяется тепло, равное:

$$Q_1 = 2\pi r^2 \cdot i(\eta + q/nF) = 2\pi r^2 i \cdot \eta', \quad (1)$$

где η' – «эффективное» перенапряжение, равное $\eta + q/nF$. Для островка в форме произвольного сферического сегмента вместо 2 будет другой коэффициент в пределах 1–4.

Расходуется выделяемое тепло по трем путям: а) теплоотдача к катоду и

электролиту, б) нагрев кластера, в) увеличение поверхностной энергии кластера за счет роста его поверхности. Поэтому суммарный поток тепла в раствор и в подложку для полусферического островка можно выразить как $(2\pi r^2 \alpha_1 + \pi r^2 \alpha_2)T = 2\pi r^2 (\alpha_1 + \alpha_2/2)T$, где T – температура островка относительно температуры окружающей среды, α_1 и α_2 – соответственно коэффициенты теплоотдачи к раствору и подложке. Вводя эффективный коэффициент теплоотдачи $\alpha = \alpha_1 + 0,5\alpha_2$ (коэффициент перед вторым слагаемым зависит от формы островка), получаем для отводимого тепла (за 1 с):

$$Q_2 = 2\pi r^2 \alpha T. \quad (2)$$

Тепло Q_3 , затрачиваемое в единицу времени на нагрев островка, пропорционально его объему $2\pi r^3/3$, скорости роста температуры dT/dt и теплоемкости. Учитывая, что речь идет о металлическом островке, молярная теплоемкость которого составляет около $3R$, и вводя молярный объем металла V_m , имеем:

$$Q_3 = 2\pi r^3 R \cdot V_m \cdot dT/dt. \quad (3)$$

Наконец, расход энергии Q_4 на увеличение поверхности островка роста составляет $d \cdot (2\pi r^2 \sigma_1 + \pi r^2 \sigma_2) \cdot dt$, где σ_1 и σ_2 – соответственно удельные поверхностные энергии на границах островка с электролитом и субстратом. Учитывая, что $dr/dt = iV_m/(nF)$, и вводя эффективную поверхностную энергию $\sigma = (\sigma_1 + 0,5\sigma_2)$, получаем:

$$Q_4 = d(2\pi r^2 \sigma)dt = 4\pi r \sigma \cdot dr/dt = 4\pi r \sigma \cdot iV_m/(nF). \quad (4)$$

Баланс всех рассмотренных энергий ($Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$) после простых преобразований можно представить в виде

$$r^2 dT/dr + (\alpha n F r T - r n F \eta' + 2\sigma V_m)/R = 0. \quad (5)$$

Это уравнение пригодно для всех режимов электрокристаллизации и связывает температуру кластера и его размер. Его решение для начального условия $T = T_0$ при $r = r_0$ довольно сложно, но в реальных условиях упрощается до:

$$T = T_0 + (i\eta'/\alpha)[1 - (r/r_0)^{-\alpha n F/(iR)}]. \quad (6)$$

Показатель степени при r/r_0 даже при очень высокой плотности тока превосходит по модулю единицу, в связи с чем температура довольно быстро достигает максимального значения $T_0 + (i\eta'/\alpha)$. Это соответствует выводу о том, что последующее снижение температуры может быть связано только со снижением перенапряжения и/или локальной плотности тока.

Было оценено это увеличение температуры. В частном случае гальваностатического режима, когда имеет место рост островков с диффузионными затруднениями, локальная плотность тока равна

$$I = DC_0 n F / r, \quad (7)$$

где D – коэффициент диффузии ионов-реагентов, C_0 – их объемная концентрация. Для $C_0 = 10^{-3}$ моль/см³ это составляет около 200 А/см² при $r = 10^{-5}$ см (или

0,1 мкм), что при перенапряжении 0,2 В дает $T = T_0 + 400\text{K}$. Этот тепловой эффект, однако, при очень малом размере островков уменьшится вследствие усиления теплоотвода в подложку.

В данной работе, а также в [41], было показано, кроме того, что в этих условиях могут формироваться кристаллы меди с пентагональной симметрией (рисунок 4) и проанализированы закономерности гальваностатического и потенциостатического роста таких объектов на различных подложках. Наконец, отметим обнаружение роли разности температур между катодом и анодом на свойства покрытия [21]. В неизотермических условиях получались более твердые и менее шероховатые осадки.

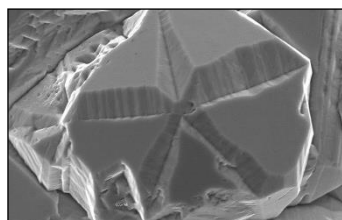


Рисунок 4. Пентагональный кристалл меди

Размер зерен осадка в зависимости от перенапряжения

Практически важным вопросом является следующий: почему в одних случаях при электроосаждении образуются мелкие, а в других крупные кристаллы? Ясно, что наибольшее количество структурных несовершенств, которые особенно интересовали нас на первой стадии исследований, имеется именно в наиболее мелкокристаллических структурах. Мы показали, что в общем случае размер зерен проходит через минимум при определенном потенциале [42]. Действительно, еще в 80-е годы было экспериментально показано [43, 19], что осадки меди и никеля (и, видимо ряда других металлов), полученные в области очень высоких катодных потенциалов (в отсутствие диффузионных ограничений), состоят из крупных кристаллов размером до 0,3 мкм, то есть при некотором потенциале (и, соответственно, плотности тока) размер зерен проходит через минимум (рисунок 5). В большинстве случаев этот потенциал не достигается, и регистрируется только спад размера зерен с ростом потенциала. Было высказано предположение, что при высоких плотностях тока образуются высокочистые осадки (так как скорость захвата примесей ограничена их диффузией), и это обуславливает их пластичность и высокую проводимость. Примеси, кроме того, оттесняются от растущей поверхности высоким кристаллизационным давлением.

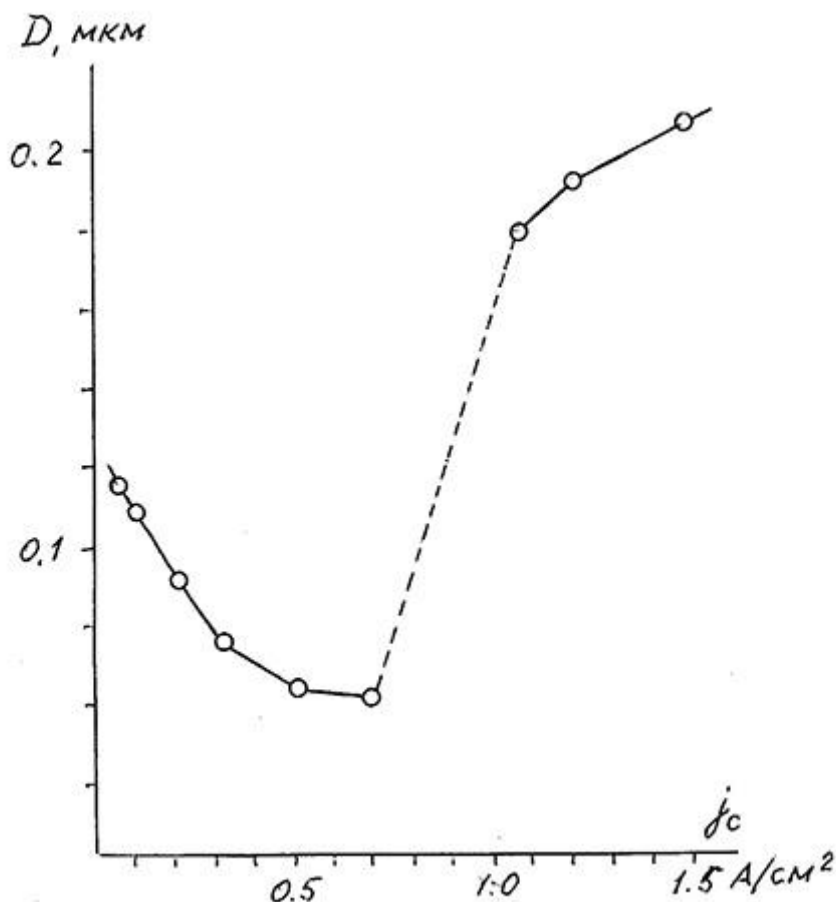


Рисунок 5. Зависимость размера зерен от плотности тока

При теоретическом рассмотрении проблемы размера зерен обычно обсуждается взаимосвязь между скоростью нуклеации (зарождения), с одной стороны, и скоростью роста кристаллов, с другой. Общеизвестно, что при высокой скорости зарождения и медленном росте образуются мелкозернистые отложения, и наоборот. Это правило на самом деле соблюдается, но ясно, что указанные коэффициенты имеют разную размерность, и нет возможности сравнить их значения.

В то же время очевидно, что если каждый зародыш дает по одному зерну, то объем последнего равен:

$$V = iV_{\text{at}}/(JnF), \quad (8)$$

где i – плотность тока, V_{at} – молярный объем металла, nF – мольный заряд, а J – скорость образования зародышей, выраженная в $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Как i , так и J зависят от перенапряжения процесса. Если вычесть из измеренного перенапряжения концентрационную (нернстовскую) часть, то скорректированное значение η связано с i уравнением Тафеля $\ln i = \ln i_0 + \alpha nF\eta/RT$, а с J – уравнением $\ln J = K_1 - K_2/\eta^2$ (для трехмерной нуклеации).

Подстановка этих выражений в уравнение для объема зерна (1) приводит к:

$$\ln V = \ln(V_{\text{at}}/nF) + \ln i_0 - K_1 + \alpha nF\eta/RT + K_2/\eta^2 \quad (9)$$

В правой части (2) перенапряжение присутствует в двух членах, один из которых пропорционален η , а другой обратно пропорционален η^2 . Такая комбинация всегда дает зависимость с минимумом. Это означает, что объем зерна должен быть наименьшим по размеру, когда осадок получается при соответствующем потенциале, который может быть найден путем дифференцирования (9) по перенапряжению:

$$d\ln V/d\eta = anF\eta/RT - 2K_2/\eta^3 \quad (10)$$

Следовательно, искомая величина перенапряжения, соответствующего минимальным зернам, есть

$$\eta_c = (2K_2RT/anF)^{1/3} \quad (11)$$

Оценив величину K_2 , можно дать оценку и перенапряжению η_c . В публикации [40] при некоторых дополнительных допущениях показано, что

$$\eta_c \approx A(\sigma S_{at}/nF), \quad (12)$$

A – коэффициент, несколько превышающий единицу, S_{at} – поверхность, соответствующая одному молю в монослое, а σ – удельная поверхностная энергия металла. То есть приблизительно перенапряжение минимального зерна соответствует равенству электрической работы при разряде иона энергии образуемой твердой поверхности. Реально оно может составлять от нескольких сотен милливольт до одного вольта. Такие значения редко достигаются при электроосаждении, и это как раз является причиной того, что обычно происходит уменьшение зерен с потенциалом. Тем не менее, крупные зерна были получены при очень высоких плотностях тока [43].

Сложнее оценить собственно минимальный размер зерен D_{min} , соответствующий этому перенапряжению. Оценка, выполненная в [42], показала, что этот минимальный размер зависит в основном от концентрации активных центров N и от σ , не зависит от плотности тока обмена и составляет несколько нм, что соответствует аморфным осадкам.

Если осаждение продолжается путем двумерного зарождения, то минимума не получается; чем больше η , тем меньше D . Эта ситуация вполне обычна. Но в более общем случае, принимая во внимание возможность частичного переноса заряда при образовании ад-ионов, возникает коэффициент частичного переноса заряда, и это снова может привести к появлению минимума D в зависимости от потенциала электрода.

К вопросу о размерах зерен в покрытиях непосредственно примыкает и проблема послеэлектролизных процессов перестройки структуры. Такого рода процессы были предметом пристальных исследований в ЛСПС в течение ряда лет [4–8, 44]. По данным структурных исследований, в меди, никеле, серебре и кобальте возникающие при осаждении дефекты структуры могут релаксировать уже при комнатной температуре, вызывая изменения физических свойств осадков. Впервые эти эффекты были обнаружены при изучении электрических и магнитных свойств покрытий, а также внутренних макронапряжений в них. На

основе многочисленных наших измерений скоростей таких процессов и их зависимости от температуры, дополненных электронномикроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями, доказано, что главным образом имеет место диффузия вакансий и бивакансий к стокам, а также аннигиляция дефектов упаковки за счет перемещения частичных дислокаций.

К подобным послеэлектролизным процессам, хотя и несколько более сложным, относится и рост нитевидных кристаллов на олове, а также поверхностные процессы в серебряных покрытиях.

Образование нитевидных кристаллов на покрытиях и перестройка их поверхности

Вискеры

На оловянных, а иногда и на цинковых гальванопокрытиях самопроизвольно растут нитевидные кристаллы, которые приводят к коротким замыканиям аппаратуры, в которой такое покрытие наносилось под пайку. Долгое время не удавалось выяснить, как бороться с этим явлением.

Мы показали [45], что склонность покрытий к росту нитей зависит от электродного потенциала, при котором производится осаждение. Минимальная склонность наблюдалась в случае довольно положительного потенциала, причем покрытия следует получать в условиях непрерывного контроля потенциала. При этом обычная латунная основа, как выяснилось, сильно способствует росту нитей, как и агрессивная атмосфера. В качестве рекомендаций говорилось также о желательности оплавления покрытий и применении барьерного подслоя из никеля или сплава никель – фосфор (никель – бор) толщиной не менее 6 мкм, либо нанесение на никелевый подслоя отдельно полученной оловянной фольги.

Особенность этой работы была в том, что нити растут очень медленно – иногда годы, и нужно было сильно ускорить эксперимент. К правильному решению натолкнуло наблюдение: нити, освещенные солнцем, росли немного быстрее. И было решено образцы облучать в реакторе [46]. Облучение ускоряло процесс в десятки раз, причем на образцах, не склонных к росту нитей, они все равно не росли.

Была предложена модель возникновения нитей на покрытиях. В наиболее простом виде ее можно представить следующим образом. Пусть в прилежащем к основе слое осадка толщиной δ имеются напряжения сжатия, равные в среднем σ_0 , причем их причина в данном случае несущественна. Ею может быть образование интерметаллического соединения на границе с подложкой, диффузия посторонних атомов из подложки, кристаллографическое несоответствие решеток олова и основы и т.д. В остальной части осадка напряжения составляют $\sigma \ll \sigma_0$. Пусть, далее, количество растущих вискероидов составляет n на квадратный сантиметр, а их радиус равен r .

Рассмотрим, достаточна ли запасенная в слое δ энергия $\sigma_0 \delta$ (на единицу площади поверхности) для обеспечения роста вискероидов путем их экструзии через слой осадка. При толщине осадка d_0 суммарная поверхность трения для всех

растущих вискеро́в, равна (на 1 см^2 площади поверхности осадка)

$$S = 2\pi r n d_0 \quad (14)$$

Если коэффициент трения равен $k_{\text{тр}}$, то сила трения есть $k_{\text{тр}} \sigma S$, то есть

$$F = 2k_{\text{тр}} \sigma \pi r n d_0, \quad (15)$$

а общая работа этой силы A при росте нити вплоть до окончания этого процесса, т.е. достижения некоторой длины l , равна Fl :

$$A_{\text{тр}} = 2k_{\text{тр}} \sigma \pi r n l d_0. \quad (16)$$

К этой величине необходимо добавить поверхностную энергию нити, то есть

$$A_s = 2\pi r l \rho n. \quad (17)$$

В целом затраченная на весь процесс роста нити работа равна $A = A_{\text{тр}} + A_s$:

$$A = 2k_{\text{тр}} \sigma \pi r n l d_0 + 2\pi r l \rho n = 2\pi r l n (k_{\text{тр}} \sigma d_0 + \rho) \quad (18)$$

С другой стороны, эта работа совершена в результате релаксации напряжений σ_0 в слое δ , что дает работу $\sigma_0 \delta$. Приравняв эти две величины, получаем для максимальной длины всех вискеро́в на единицу поверхности осадка

$$L = nl = \sigma_0 \delta / [2\pi r (k_{\text{тр}} \sigma d_0 + \rho)]. \quad (19)$$

Подстановка реальных численных величин показывает, что такого значительного количества вискеро́в никогда не образуется, т.е. для фактического образования реально наблюдаемых нитевидных кристаллов запасенная энергия более чем достаточна. Она может обеспечить и термодинамически необходимую работу (поверхностную энергию), и необратимый расход энергии на трение.

Нужно ли, чтобы растущий кристалл имел ориентацию, отличную от соседних? Это не обязательно. Если какой-то из кристаллов начал свой рост чисто случайно, то именно он и продолжает этот рост. Оценим теперь скорость, с которой может происходить рост нитей. Для этого можно предположить, что поток диффузии вещества к основанию растущего кристалла равен встречному потоку вакансий, генерируемых на нижней границе зерна действующей там дислокационной петлей. Этот поток зависит от градиента напряжений в этой области, который можно оценить как σ_0 / δ . В таком случае искомый поток вакансий равен $D\sigma_0 / \delta kT$, где D – коэффициент самодиффузии. Тогда скорость роста составит

$$v = D\sigma_0 a^3 / \delta kT = D\sigma_0 V_m / \delta RT, \quad (20)$$

где a – межатомное расстояние, V_m – мольный объем металла. Это дает порядок около 1 мкм в сутки, что близко к реально наблюдаемым величинам.

Перестройка в осадках серебра

Несколько иной механизм предложен для процессов, происходящих в первые минуты и часы в осадках серебра [34, 37]. В частности, было замечено, электросопротивление покрытия быстро уменьшается в десятки раз. Удалось

доказать, что это связано с изменением контактов между зернами осадка. Это потребовало особой, очень оперативной техники изготовления реплик для электронной микроскопии. Выяснилось, что процессы поверхностной диффузии, которая сильно выражена в серебре, приводили к залечиванию (заращению) межзеренных границ. Первоначально зерна осадка практически не контактировали друг с другом. Процесс имел энергию активации около 0,6 эВ, что согласуется с авторитетными литературными данными для поверхностной диффузии серебра. Эффект ожидаемо был значительно сильнее выражен в случае тонких покрытий.

Осаждение аморфных покрытий

Значительный ряд исследований был посвящен выделению сплавов Fe, Co и Ni, а также палладия с W, Mo, Re и другими металлами [47–59]. Материалы подобного рода нередко являются нанокристаллическими или аморфными и содержат водород. Размер кристаллитов существенно зависит от концентрации вольфрама в покрытии. Малый размер кристаллитов является важным фактором достижения определенных свойств покрытий, в частности, антикоррозионных и механических. В большинстве случаев выделение таких сплавов характеризуется как «индуцированное», так как металлы триады железа и некоторые другие, действуя как катализаторы, позволяют соосадить с ними трудно выделяемые металлы.

При осаждении сплава на инертные подложки сначала часто образуется слой более положительного металла, на котором затем адсорбируются атомы отрицательного металла. Это наблюдалось в системах никель – вольфрам, кобальт – вольфрам и особенно железо – вольфрам. В последнем случае образовывался типичный пересыщенный твердый раствор на основе железа, содержащий до 25 атомных процентов вольфрама [50, 52, 54, 59], что выражалось в значительном возрастании периода кристаллической решетки. При образовании таких структур адатомы, видимо, непрерывно включаются в формируемый осадок, будучи «захороненными» атомами положительного компонента.

Скорость соосаждения второго компонента В i_B в случае подобного «захоронения» полностью определяется скоростью выделения основного металла А i_A , а также поверхностной концентрацией адатомов (или степенью заполнения ими поверхности θ):

$$i_B = K i_A \theta \quad (21)$$

точно так же, как это имеет место при соосаждении неметаллических примесей [60]. Здесь K – коэффициент, который можно назвать коэффициентом соосаждения; он сильно зависит от индивидуальных свойств металлов и составляет от нескольких сотых до десятых долей единицы. Отсюда сразу следует, что состав таких сплавов должен слабо зависеть от плотности тока (если в этих условиях мало меняется заполнение). Именно это наблюдалось при выделении сплава железо-вольфрам.

В случае сплавов никель – вольфрам состав осадков зависел как от

соотношения концентрации солей Ni и W в электролите, так и от плотности тока. Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации Na_2WO_4 в электролите или при уменьшении отношения Ni/W содержание W в сплаве возрастало. Что касается плотности тока, то при наиболее низкой исследованной ее величине 10 мА/см^2 сплав содержал около 40 массовых % W. Повышение плотности тока до 30 мА/см^2 приводило к возрастанию его доли до 60%. Сплавы с таким содержанием вольфрама обладали очень высокими внутренними напряжениями и имели склонность к растрескиванию. Однако при $70\text{--}130 \text{ мА/см}^2$ содержание вольфрама вновь снижалось и оставалось примерно постоянным, составляя около 40%. Несмотря на то, что состав сплавов вольфрама с железом и никелем при повышении плотности тока почти не менялся, при этом происходило резкое измельчение зерен вплоть до аморфизации осадков, что связано с резким увеличением количества внедренного водорода [55, 56]. Фактически при этом получались трехфазные сплавы систем Ni–W–H и Fe–W–H [59].

Осадки сплавов были проанализированы на содержание водорода методом вакуумной экстракции. На рисунке 6 показаны размеры кристаллов D в сплавах в зависимости от скорости выделения водорода (содержание водорода в осадках было примерно пропорционально его выходу по току). Эти данные свидетельствуют об определяющей роли водорода в образовании аморфных отложений. Во всех случаях содержание водорода в осадках составляло около $2,5 \text{ см}^3/\text{г}$, при превышении которого не наблюдалось образования кристаллических покрытий. Критическая концентрация водорода незначительно зависит от состава раствора и условий осаждения и в некоторых случаях может превышать 3 атомных процента. Существует корреляция между типом осаждения и выходом водорода по току: при выходе выше 5% более 90% сплавов были кристаллическими. Внедренный водород составлял менее 10% от общего количества выделившегося водорода. Таким образом, переход от роста кристаллической фазы к образованию аморфного осадка происходит при определенном содержании водорода, которое может быть достигнуто при различных плотностях тока, потенциалах и т. д. в зависимости от состава электролита, его температуры и других условий. Максимальное количество водорода в кристаллических сплавах составляет примерно $2\text{--}3 \text{ см}^3/\text{г}$.

Было высказано предположение, что переход от кристаллической структуры к аморфной является результатом самоускоряющегося процесса, при котором в осаждаемом слое сплава, содержащем определенное предельное количество водорода, возникают высокие напряжения, приводящие к образованию повышенной концентрации дефектов, в свою очередь способствующих ускорению внедрения водорода.

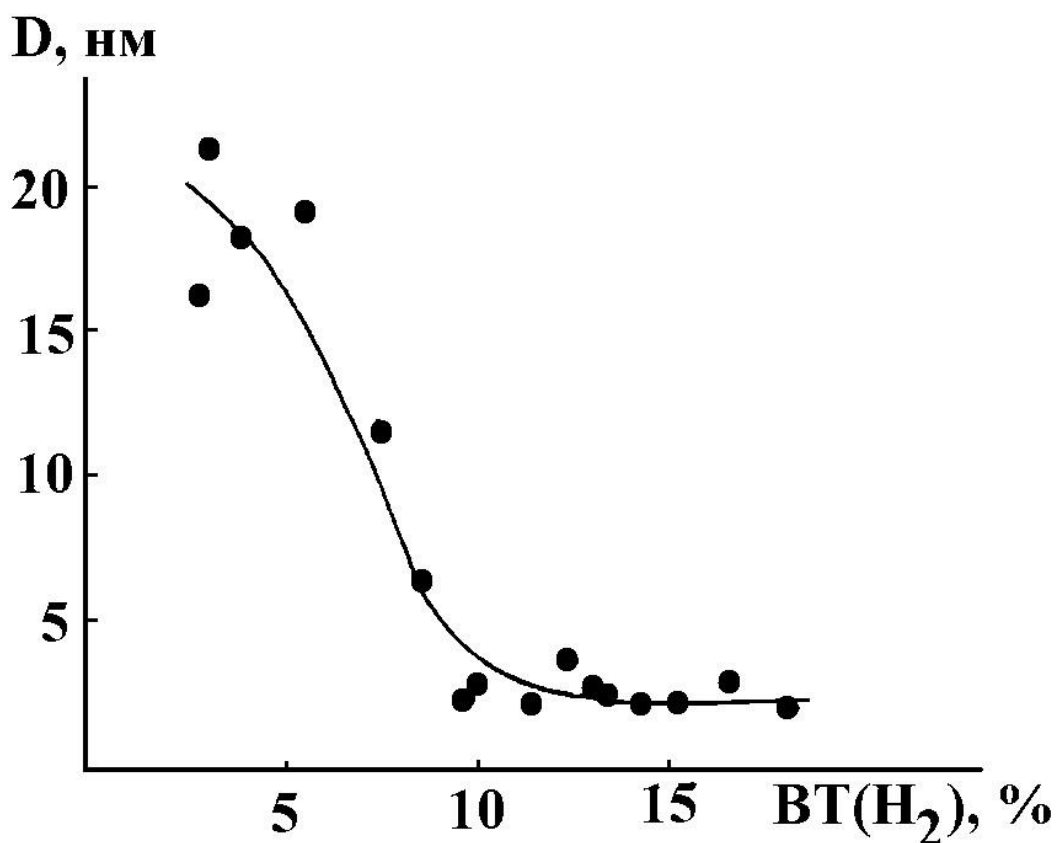


Рисунок 6. Зависимость размера зерен осадка сплава от выхода водорода по току

Заключение

Изложенная картина показывает, что электронно-микроскопические методы исследования морфологии и внутренней структуры, в особенности будучи дополненными измерениями физических свойств объектов, рентгеновского анализа и исследований процессов релаксации, дают важнейшую информацию об электролитических осадках металлов и сплавов. В ЛСПС, начиная с 1950-х годов и вплоть до настоящего времени получен ряд данных, вносящих заметный вклад в данное направление электрохимии металлов.

Литература

1. Ю.М. Полукаров и З.А. Семенова, Возникновение двойников роста при электрокристаллизации меди на поверхности грани (111) монокристалла меди, *Электрохимия*, 1966, **2**, 184.
2. Л.А. Ипполитова, Л.С. Гордина и Ю.Д. Гамбург, Исследование влияния условий осаждения на свойства медных гальванопокрытий, применяемых в планарной технологии, *Электронная техника, сер. Электроника СВЧ*, 1982, **4**, №340, 45–49.
3. Ю.Д. Гамбург, В.В. Голубов, Г.С. Книжник и Ю.М. Полукаров, Структура электролитических осадков меди из пирофосфатного раствора, *Электрохимия*, 1974, **10**, №10, 1492–1495.

4. Ю.Д. Гамбург, В.В. Голубов, Г.С. Книжник и Ю.М. Полукаров, Механические свойства осадков меди из пирофосфатного электролита, *Электрохимия*, 1974, **10**, №2, 295–297.
5. Ю.М. Полукаров и Ю.Д. Гамбург, Рентгенографическое исследование дефектов кристаллической решетки электролитических осадков меди, *Электрохимия*, 1966, **2**, №4, 487–489.
6. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и М.И. Черепенина, О состоянии кристаллической решетки осадков меди, полученных из этилендиаминовых растворов. I. «Исследования по электроосаждению и растворению металлов», 1971, 146–150 (*Редакция журнала «Электрохимия»*).
7. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.В. Орленко, Состояние кристаллической решетки меди, электролитически осажденной из пирофосфатных растворов, *Электрохимия*, 1972, **8**, №3, 468–470.
8. Ю.М. Полукаров и Ю.Д. Гамбург, Исследование дефектов кристаллической решетки электролитических осадков меди методом термоэдс, *Электрохимия*, 1966, **2**, №4, 389–392.
9. Ю.М. Полукаров и Ю.Д. Гамбург, О состоянии кристаллической решетки осадков меди, полученных из этилендиаминовых растворов. II, *Электрохимия*, 1971, **7**, №5, 717–720.
10. Ю.Д. Гамбург, Структура и свойства меди, осажденной из сернокислого электролита в присутствии орто-фенантролина, *Электрохимия*, 1978, **14**, №12, 1865–1869.
11. Ю.Д. Гамбург и Л.И. Лихошерстова, Структура и свойства осадков меди, выделенных из сернокислых растворов с добавками триазола и акриламида, *Электрохимия*, 1981, **17**, №10, 1491–1494.
12. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и Т.М. Екименко, Об электроосаждении медных токонесущих слоев для передачи сигналов СВЧ, *Электрохимия*, 1975, **10**, №4, 669–673.
13. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и Т.М. Екименко, Сцепление медного слоя, полученного из этилендиаминового электролита, с поверхностью стали 20А, *Защита металлов*, 1976, **12**, №3, 345–347.
14. А.А. Викарчук, А.П. Воленко, Ю.Д. Гамбург и С.А. Бондаренко, О дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся при электрокристаллизации меди, *Электрохимия*, 2004, **40**, 207–214.
15. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и З.В. Семенова, Структура электроосажденных металлов, полученных в условиях высоких пересыщений и адсорбции примесей, *Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии*. Москва, 1975, с. 136.
16. Ю.Д. Гамбург, *Роль электрохимических факторов и адсорбции примесей в формировании субструктуры электролитических осадков*, Диссертация, докт. хим наук, ИФХАН, 1981, 330 с.
17. Ю.Д. Гамбург, Т.Е. Цупак и Н.Ф. Нга, Физико-механические свойства осадков никеля из ацетатных растворов, *Электрохимия*, 1985, **21**, №10, 1400–1402.

-
18. Ю.Д. Гамбург, Т.Е. Цупак, Н.Ф. Нга и С.В. Ващенко, Включение водорода в никель, при электроосаждении из ацетатного раствора, *Электрохимия*, 1985, **21**, №10, 1403–1406.
 19. Ю.Д. Гамбург, М.Л. Левит и Е.В. Артамонова, Свойства никеля, полученного при высокоскоростном электрохимическом осаждении, *Электрохимия*, 1989, **25**, №3, 321–325.
 20. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и З.В. Семенова, Влияние электрохимических условий на состояние кристаллической решетки осадков меди, *«Физико-химические проблемы кристаллизации»*. Алма-Ата, 1969, 147–160.
 21. Я.Ю. Тевтуль, Ю.Д. Гамбург и Б.И. Марковский. Влияние неизотермичности на электроосаждение никеля. *Электрохимия*, 1986, **22**, №11, 1549–1542.
 22. Yu.D. Gamburg, M.Yu. Grosheva, S. Biallozor and M. Hass, The electrochemical deposition of nickel from electrolytes containing malonic acid, *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **150**, 95–100. doi: [10.1016/S0257-8972\(01\)01518-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01518-3)
 23. Ю.Д. Гамбург, С.Г. Бяллозор, М. Лидер и М.Ю. Грошева, Электрохимическое осаждение никеля из электролитов, содержащих малоновую кислоту, *Коррозия: материалы, защита*. 2004, № 4, 8–14.
 24. Ю.Д. Гамбург, Р.П. Петухова, А.Д. Лифшиц и Б.И. Подловченко, Исследование структуры электролитических осадков палладия, *Электрохимия*, 1979, **15**, №12, 1875–1878.
 25. Ю.Д. Гамбург, А.А. Сутягина и В.А. Перепелица, *Влияние структуры и морфологии поверхности на электрохимические свойства палладия*, Деп. ВИНТИ № 1317 от 24.03.82 г. 6с.
 26. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и Б.И. Подловченко, Исследование структуры платинированной платины, *Электрохимия*, 1974, **10**, №5, 751–754.
 27. А.И. Данилов, *Природа активных центров, кинетика и механизм начальных стадий электрокристаллизации меди*, Дисс., д.х.н., Москва, 2002
 28. E.V. Molodkina, M.R. Ehrenburg, A.I. Danilov and J. Feliu, Two-dimensional Cu deposition on Pt(100) and stepped surfaces of platinum single crystals, *Electrochim. Acta*, 2016, **194**, 385–393. doi: [10.1016/j.electacta.2016.02.082](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.082)
 29. А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина и Ю.М. Полукаров, Природа активных центров кристаллизации меди на платине, *Электрохимия*, 2000, **36**, 1130–1140.
 30. А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина и Ю.М. Полукаров, Начальные стадии электрокристаллизации меди на платине. Влияние ионов одновалентной меди, *Электрохимия*, 1997, **33**, 320–326.
 31. Ю.Д. Гамбург и М.В. Гогиш-Клушина, О природе перенапряжения при электроосаждении меди из сернокислых растворов, *Электрохимия*, 1996, **32**, №5, 660–662.
 32. А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина, А.В. Руднев, Ю.М. Полукаров, Р.Р. Назмутдинов, Т.Т. Зинкичева, и Х. Фелью, Механизм субпотенциального осаждения меди на электродах Pt (hkl): квантово-химическое моделирование, *Электрохимия*, 2008, **44**, 697–708

-
33. Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов и Х.М. Фелью, UPD-осаждение меди на ступенчатых гранях (610) и (410) монокристаллов платины, *Электрохимия*, 2016, **52**, №9, 999–1010. doi: [10.7868/S0424857015110110](https://doi.org/10.7868/S0424857015110110)
34. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Послеэлектролизные явления в осадках серебра из феррицианидного раствора, *Электрохимия*, 1979, **15**, №1, 34–40.
35. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Субструктура и свойства осадков серебра из синеродистороданистого электролита, *Электрохимия*, 1982, **18**, №11.
36. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Электронномикроскопическое исследование послеэлектролизных процессов в осадках серебра, *Электрохимия*, 1982, **18**, №8.
37. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Перестройка поверхности электролитического серебра, *Поверхность*, 1982, №12.
38. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Влияние цианид-ионов на формирование осадков серебра на начальных стадиях роста, *Электрохимия*, 1986, **22**, № 3.
39. Ю.Д. Гамбург, В.А. Попович и Н.А. Сердюченко, Электроосаждение цинка реверсируемым током: распределение металла, структура и свойства покрытий, *Электрохимия*, 1992, **28**, №3, 333–342.
40. А.А. Викарчук, Ю.Д. Гамбург и И.С. Ясников, Эволюция температуры малых частиц, *Электрохимия*, 2008, №7, 924–927.
41. Ю.Д. Гамбург, П.Э. Прохоров и И.С. Ясников, Особенности морфологии монокристаллов серебра, полученных в потенциостатическом режиме, *Электрохимия*, 2010, **46**, №, 556–561.
42. Ю.Д. Гамбург, Зависимость размера зерен электрохимически осажденного металла от перенапряжения, *Электрохимия*, 1999, **36**, 1157–1159.
43. Ю.Д. Гамбург и Ю.М. Полукаров, Структура и физико-механические свойства металлов, осажденных при сверхвысоких плотностях тока, *6-е Всесоюзное совещание по электрохимии*, 1982, **1**, 206.
44. Ю.М. Полукаров и В.А. Кузнецов, Послеэлектролизные процессы в электролитических осадках меди, *ЖФХ*, 1962, №10.
45. Ю.Д. Гамбург, Рост нитевидных кристаллов на оловянных гальванопокрытиях и методы предотвращения этого явления. *Коррозия: материалы, защита*, 2008, №10, 26–32.
46. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и др, *Способ испытания металлических покрытий на склонность к образованию нитевидных кристаллов*, Авт. свид. СССР № 1446541, 22.08.1988 г.
47. Е.Н. Захаров и Ю.Д. Гамбург, Электрохимическое получение и свойства сплавов кобальта с фосфором и вольфрамом, *Защита металлов*, 1999, **35**, 372–374.

48. Ю.Д. Гамбург, Е.Н. Захаров и Г.Е. Горюнов, Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплавов железо – вольфрам, *Электрохимия*, 2001, **37**, 789–793.
49. Ю.Д. Гамбург и И.В. Ткаченко, Электрохимическое осаждение сплавов никель – вольфрам из растворов, содержащих малоновую кислоту, *Коррозия: материалы, защита*, 2005, №3, 35–37.
50. Е.Н. Захаров и Ю.Д. Гамбург, Некоторые закономерности осаждения сплава железо – вольфрам из цитратно – аммиачного раствора, *Электрохимия*, 2005, **41**, 1001–1004.
51. Ю.Д. Гамбург, Электрокристаллизация в присутствии субпотенциальных адатомных слоев, *Конференция «ФАГРАН – 2006», Воронеж*, 2006, **1**, 5–8
52. Е.Н. Захаров, Ю.Д. Гамбург, Г.Е. Горюнов и Б.Ф. Ляхов, Влияние катионов щелочных металлов и аммония на процесс осаждения и структуру сплава железо – вольфрам, *Электрохимия*, 2006, **42**, №8, 993–998.
53. В.В. Жуликов, Ю.Д. Гамбург, В.В. Кузнецов и Р.С. Баталов, Состав, структура и электрокаталитические свойства электролитических сплавов Re–Ni, *Электрохимия*, 2016, **52**, №9, 1011–1021.
54. Ю.Д. Гамбург, Образование аморфных осадков при электрохимическом синтезе сплавов вольфрама с железом и никелем, *Коррозия: материалы, защита*, 2008, №5, 28–31.
55. Ю.Д. Гамбург и Е.Н. Захаров, Влияние водорода на аморфизацию сплавов, *Электрохимия*, 2008, №6, 792–795.
56. Ю.Д. Гамбург, Г.Е. Горюнов и Б.Ф. Ляхов, Особенности электрохимического синтеза, структуры и свойств тройных систем никель – вольфрам – водород, *Электрохимия*, 2011, **47**, №2, 222–224.
57. Ю.Д. Гамбург, А.Б. Дровосеков и Т.П. Пуряева, Электроосаждение и структура покрытий из сплава рений – палладий, *Электрохимия*, 2015, 432.
58. Ю.Д. Гамбург, В.В. Жуликов и Б.Ф. Ляхов, Электроосаждение, свойства и состав сплавов рений – никель, *Электрохимия*, 2016, **52**, №1, 90–94.
59. Ю.Д. Гамбург и Е.Н. Захаров, Электроосаждение тройных сплавов Fe-W-N, *Электронная обработка материалов*, 2018, **54**, №6, 1–8.
60. Ю.Д. Гамбург, Соосаждение неметаллических примесей при электрокристаллизации, *Электрохимия*, 1972, **7**, 114–149.

The history of the development of corrosion research of metals in the Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences. Studies of the structure of electroplating

Yu.D. Gamburg

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS).: 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia.

Abstract

An overview of the studies carried out in the Laboratory of the Structure of Surface Layers of the Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences from the 1950s to the present time in the field of the structure of electrodeposited metals and alloys is presented. In addition to the data on the structure itself obtained by electron microscopy, X-ray diffraction, and other methods, attention is paid to studies of thermal effects in the course of deposition, the growth of whiskers after deposition, and the processes of postelectrolysis restructuring.

Keywords: *electroplating, structure of metals and alloys, whiskers, amorphous and nanocrystalline alloys.*

УДК 621.793.162

История развития коррозионных исследований металлов в ИФХЭ РАН. Фторидный процесс получения защитных покрытий на основе вольфрама и его соединений

В.В. Душик, В.П. Кузьмин, Т.В. Рыбкина и Н.В. Рожанский

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

**E-mail: v.dushik@gmail.com*

Аннотация

Представлена научно-историческая реконструкция становления и развития отечественной школы химического осаждения вольфрама из газовой фазы, формировавшейся в Институте физической химии АН СССР с 1950-х гг. по настоящее время. Показаны предпосылки возникновения работ, роль ключевых исследователей, эволюция теоретических представлений о механизме процесса, технологические достижения и промышленное распространение разработанных покрытий. Особое внимание уделено фторидному методу восстановления WF_6 водородом, созданию высокотемпературных покрытий, исследованию структурно-механических свойств, развитию газофазного легирования и синтеза карбидных и многослойных композитных материалов на основе вольфрама. Приведены результаты исследований физико-химических свойств и защитных характеристик покрытий, формируемых газофазным методом, получившим дальнейшее развитие в начале XXI века.

Ключевые слова: *химическое осаждение из газовой фазы; вольфрамовые покрытия; восстановление WF_6 ; фторидный CVD-процесс; карбиды вольфрама; коррозия.*

Поступила в редакцию 8.12.2025 г.; После доработки 10.12.2025 г.; Принята к публикации 12.12.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-147-167](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-147-167)

Введение

Развитие технологий химического осаждения металлов из газовой фазы (CVD) сыграло ключевую роль в становлении современной высокотемпературной техники, микроэлектроники и специальных областей материаловедения. Среди этих технологий особое место занимает процесс химического осаждения вольфрама,

одного из наиболее тугоплавких и химически инертных металлов. Интерес к вольфраму значительно возрос в середине XX века, когда в связи с развитием ракетно-космической техники потребовались материалы, способные выдерживать экстремальные тепловые и механические нагрузки. Традиционные методы металлургического получения вольфрама и его сплавов ограничивали возможности формирования тонких, равномерных и высокочистых покрытий на сложнопрофильных конструктивных элементах. В этих условиях газофазные методы осаждения, основанные на восстановлении летучих соединений вольфрама, стали рассматриваться как перспективный путь создания теплозащитных и функциональных слоёв нового поколения.

Формирование отечественной школы химического осаждения вольфрама из газовой фазы началось в Институте физической химии АН СССР в 1950-е годы и постепенно превратилось в разветвлённое научное направление, включающее исследования механизма кристаллизации, термодинамики и кинетики процессов, разработку промышленных технологий и внедрение покрытий в серийное производство. На ранних этапах ключевую роль сыграли исследования по восстановлению гексафторида вольфрама водородом — фторидному CVD-процессу, который в дальнейшем стал основой как для получения массивных вольфрамовых слоёв, так и для синтеза его сплавов и карбидов. Уникальные свойства WF_6 — высокая летучесть, химическая чистота и доступность промышленного синтеза — позволили создать научно-техническую платформу, определившую развитие направления на десятилетия.

Выдающийся вклад в становление этого направления внесли исследователи ИФХ АН СССР, которые не только разработали экспериментальные методы изучения процессов осаждения, но и предложили оригинальные модели механизма химической кристаллизации. Работы, посвящённые хемосорбционным стадиям преобразования WF_6 , роли водорода, формированию активных центров и самоорганизации растущих кластеров, позволили перейти от эмпирических описаний к построению физико-химической теории осаждения тугоплавких металлов. Не менее значимой стала разработка технологий промышленного нанесения вольфрамовых покрытий, которые нашли применение в ракетных соплах, сверхмощных СВЧ-приборах, рентгеновских анодах, ядерной технике и тонкоплёночной электронике.

На последующих этапах исследования были расширены за счёт изучения газофазного легирования вольфрама переходными металлами, что позволило получать сплавы с улучшенными механическими и пластическими характеристиками. Одновременно развивались работы по синтезу карбидов и многослойных композитных покрытий, что открыло новые возможности для повышения эрозионной, коррозионной и износостойкости конструкционных материалов. К началу XXI века отечественная школа сформировала уникальный

комплекс знаний, технологий и материалов, не имеющий прямых аналогов в мировой практике.

Настоящая работа посвящена систематизации и научно-историческому осмыслению этого комплекса исследований. Рассмотрены предпосылки возникновения работ, вклад ведущих учёных, эволюция теоретических представлений, ключевые экспериментальные и технологические достижения, а также современное состояние и промышленное использование покрытий, получаемых фторидным методом химического осаждения из газовой фазы.

Развитие низкотемпературного метода осаждения вольфрама из газовой фазы

С середины 1950-х годов стремительное развитие ракетно-космической техники в СССР обусловило необходимость создания новых высокотемпературных материалов и защитных покрытий, способных работать при экстремальных термических и механических нагрузках. В этот период в Институте физической химии АН СССР под руководством профессора Ю.Н. Голованова сформировалось научное направление, ориентированное на разработку технологии химического осаждения вольфрама из газовой фазы. Потребности твердотопливных ракет, в частности задача обеспечения долговечности и термостойкости сопловых вкладышей, стали фундаментальным стимулом к исследованию фторидного процесса, основанного на восстановлении гексафторида вольфрама водородом. Именно в лаборатории высокотемпературной и радиационно-химической коррозии была создана группа А.И. Красовского, положившая начало систематическим исследованиям химического осаждения металлов из газовой фазы [1].

Толчок к развитию работ дал заведующий лабораторией гальванических процессов А.Т. Ваграмян, обращавший внимание на перспективность методов формирования покрытий, не связанных с электрохимическими подходами. В 1961 году его ученик А.И. Красовский начал исследования по процессу восстановления WF_6 водородом, что стало отправной точкой формирования отечественной школы CVD-осаждения тугоплавких металлов. Ключевой задачей на ранней стадии стал синтез WF_6 высокой чистоты, и эту работу успешно выполнила к.х.н. В.В. Тяпкина, обладавшая опытом работы с высокоагрессивными фторсодержащими газами. Позднее производство фторида было перенесено на промышленную основу на одном из филиалов Государственного института прикладной химии (ГИПХ) под Ленинградом.

Фундаментальные исследования физико-химического механизма процесса выполнялись В.Л. Зотовым и В.П. Кузьминым под руководством А.И. Красовского. Был проведён детальный термодинамический анализ возможных путей восстановления WF_6 , исследованы макрокинетические зависимости скорости роста от парциального давления WF_6 , и температуры подложки (Рисунок 1, 2), а также парциальных давлений водорода, фтороводорода и скорости реакционной смеси при

давлении реакционной смеси равным 1 атм. Ключевым достижением стал оригинальный метод получения экспериментальных данных – осаждение вольфрама внутри равнонагретой медной трубки с последующим удалением медной оболочки в растворе HNO_3 и поэлементным анализом массы кольцевых фрагментов. Эта методика позволила получать развернутые картины распределения скорости роста вдоль реакционного объема, что существенно повысило точность построения кинетических моделей [2].

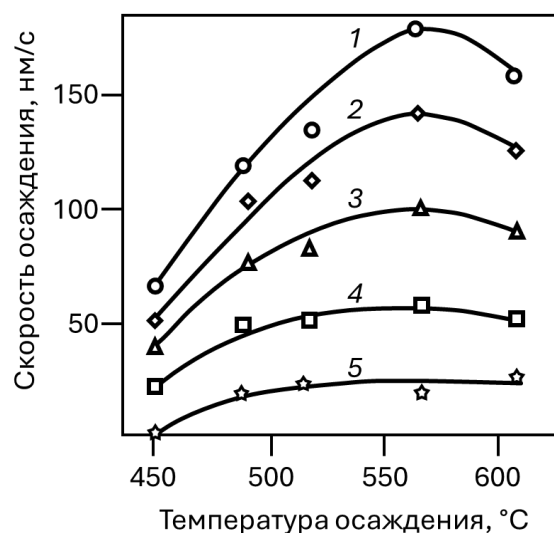


Рисунок 1. Зависимость скорости осаждения вольфрама от температуры при различных значениях парциального давления гексафторида вольфрама, атм: 1 – 0,025; 2 – 0,02; 3 – 0,015; 4 – 0,01; 5 – 0,005

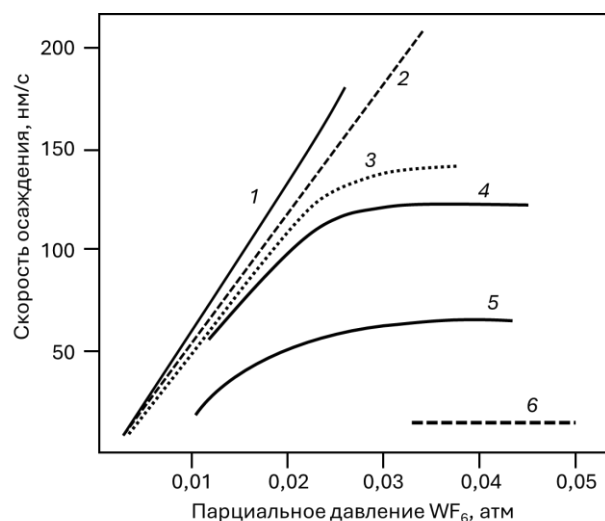


Рисунок 2. Зависимость скорости осаждения вольфрама от парциального давления гексафторида вольфрама при различных температурах: 1 – 565; 2 – 605; 3 – 520; 4 – 490; 5 – 450; 6 – 400

Полученные покрытия отличались чрезвычайно высокими характеристиками: толщиной до 3–5 мм, концентрацией примесей не выше 10^{-3} вес.%, плотностью, близкой к теоретической, и рекордной скоростью роста до 1 мм/ч при t около 500°C , что на десятки сотен градусов ниже температуры плавления вольфрама. После установления физических и механических свойств покрытий была разработана лабораторная технология нанесения их на сопловые вкладыши твердотопливных ракет, а позднее — организовано промышленное производство в КБ академика В.П. Макеева при участии Ю.Н. Токаева и В.П. Кузьмина.

Параллельно расширялся спектр научных исследований, связанных со структурой, механикой и кристаллизацией получаемых слоёв. Важный вклад внесли Р.К. Чужко, О.А. Балаховский и И.В. Кириллов, изучавшие металловедческие аспекты материала. Было показано, что вольфрам, полученный фторидным методом, по механическим характеристикам практически не уступает металлургическому, а температурные и деформационные параметры рекристаллизации соответствуют значениям для массивного металла. Особое внимание уделялось текстуре роста: изменение состава реакционной смеси и, прежде всего, повышение парциального давления HF приводило к смене текстуры с $[100]$ на $[111]$. В дальнейшем работы В.Р. Трегулова позволили получить текстуру $[110]$, представляющую интерес для термоэмиссионных преобразователей энергии благодаря высокой работе выхода электронов.

Существенное развитие теоретических представлений о механизме кристаллизации связано с работами д.х.н. Р.К. Чужко, предложившего ударно-адсорбционный механизм, в котором адсорбция водорода играет ключевую роль в процессах перестройки поверхности. Однако последующие исследования показали, что традиционные модели не учитывают многостадийность химических превращений. Этот пробел был восполнен спустя два десятилетия благодаря работам д.х.н. Ю.В. Лахоткина, который впервые применил метод спектроскопии *in situ* для исследования состава хемосорбционного слоя и обнаружил присутствие низших фторидов вольфрама, играющих определяющую роль в формировании активных центров кристаллизации [3]. На основании совокупности данных была сформулирована последовательная модель химической кристаллизации, учитывающая процессы травления, зарождения и роста в плотном хемосорбированном слое (Рисунок 3). Эти работы существенно продвинули теорию CVD-осаждения вольфрама и заложили фундамент для дальнейшего изучения самоорганизации кластеров на поверхности, а также для разработки химического механизма кристаллизации вольфрама из смеси его гексафторида и водорода (Рисунок 4) [4].

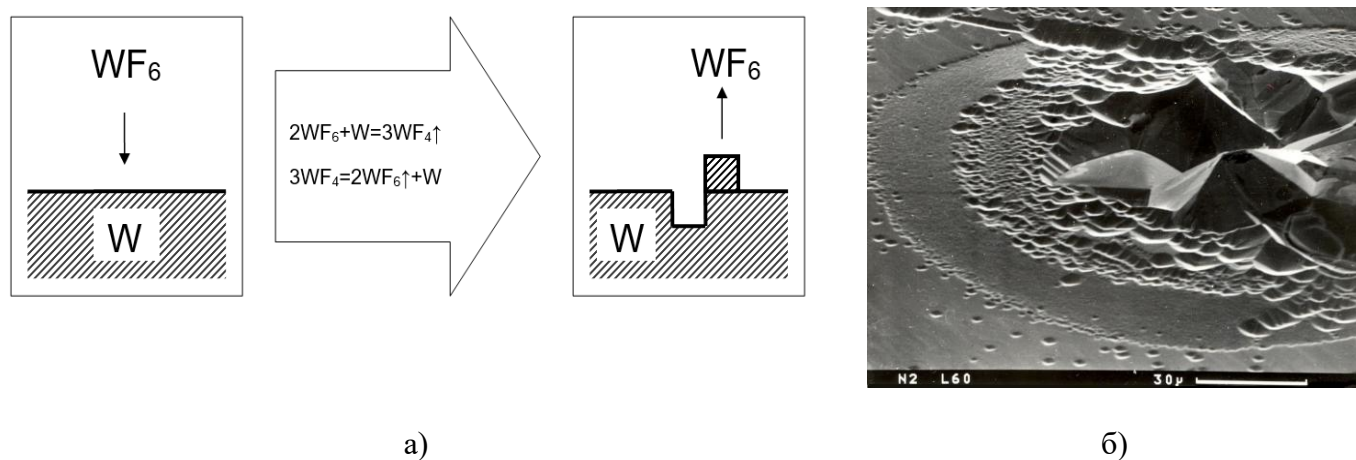


Рисунок 3. Травление вольфрама в среде его гексафторида: а) механизм травления поверхности вольфрама гексафторидом вольфрама; б) СЭМ изображение кристаллографической грани W(100) после экспозиции в среде WF_6

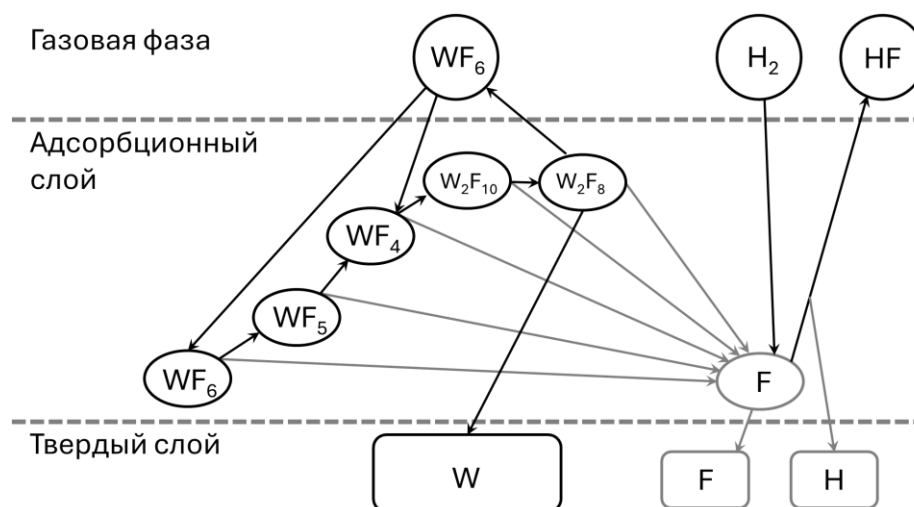


Рисунок 4. Химический механизм образования вольфрама из смеси WF_6 и водорода

Предложенный механизм наиболее полно соответствует экспериментальным данным по осаждению вольфрама из газовой фазы, сформулирован на основе кинетического анализа 159 элементарных реакций, которые могут протекать в гетерогенной системе, и представляет собой наиболее вероятный путь протекания химических превращений. Газообразный гексафторид вольфрама химически адсорбируется на металлической поверхности (в работе рассматривается поверхность вольфрама, поскольку такой подход наиболее универсальный). Затем от адсорбированного гексафторида вольфрама отщепляется фтор, образуя адсорбированный пентафторид WF_5 , который в свою очередь разлагается с образованием тетрафторида WF_4 . Прямое экспериментальное подтверждение существования адсорбированных пента и тетрафторида вольфрама при водородном

восстановлении гексафторида вольфрама водородом на вольфрамовой подложке было зафиксировано *in situ* на Фурье спектрометре [5]. Далее, при бомбардировке адсорбированного тетрафторида газообразным гексафторидом вольфрама, образуется димер W_2F_{10} . Затем W_2F_{10} трансформируется в W_2F_8 , который впоследствии беспрепятственно диссоциирует на газообразный гексафторид, адсорбированный фтор и металлический вольфрам. Согласно расчету в цепи химического превращения гексафторида вольфрама лимитирующими при температуре подложки 873 К являются две стадии с близкими скоростями реакции (стадия трансформации WF_6 в WF_5 и W_2F_{10} в W_2F_8). Однако при снижении температуры до 723–793 К, температурная область практического применения процесса осаждения вольфрама, первая реакция будет лимитировать процесс в целом. Важно подчеркнуть, что энергия активации первой стадии в цепи превращений (89,9 кДж/моль) почти точно совпадает с величиной кажущейся энергии активации брутто-процесса осаждения (87,8 кДж/моль).

В ходе процесса синтеза вольфрама фтор, вследствие высокой энергии адсорбции, блокирует центры кристаллизации, ингибируя тем самым процесс синтеза. Для дальнейшего протекания процесса фтор должен быть удален с поверхности. Водород в данном случае играет роль агента, связывающего фтор и удаляющего его с поверхности в виде HF. Однако не весь адсорбированный фтор удаляется с поверхности таким образом. Часть его остается на поверхности и захоранивается в растущем слое, что актуально также и для атомарного водорода, который также может включаться в структуру осажденного покрытия.

Практическая востребованность технологии привела к широкому внедрению процесса осаждения вольфрама и его сплавов в различных областях промышленности. В сотрудничестве с Пермским научно-исследовательским технологическим институтом (ПНИТИ) было организовано производство сопловых вкладышей ракетной техники, где покрытие из вольфрама толщиной свыше 3 мм обеспечивало необходимую термозащиту. Одновременно была решена задача защиты медных анодов и замедлителей в сверхмощных СВЧ-приборах на предприятиях «Тантал», НПП «Исток» и НИИ «Титан».

Химическое осаждение сплавов и соединений вольфрама

Проблема природной низкотемпературной хрупкости вольфрама, характерная для металлургических методов получения, стимулировала исследования по газофазному легированию. В группе Ю.В. Лахоткина проведено систематическое изучение особенностей совместного осаждения вольфрама с переходными металлами V–VII групп. Термодинамический анализ систем $Me-W-F-H$ ($Me = V, Nb, Ta, Mo, Re$) в сочетании с экспериментальными данными позволил установить зависимости состава и выхода процесса от условий проведения реакции [6, 7]. Особо значимым оказался феномен синергетического повышения прочности и

пластичности при легировании вольфрама рением: в ряде работ Ю.В. Лахоткина показано, что добавка Re способна в 2–4 раза повышать механические характеристики покрытия в высокотемпературной области и существенно снижать порог хрупкости [8].

Фторидный процесс оказался эффективен не только при получении сплавов, но и в синтезе карбидов вольфрама. Работы А.И. Красовского, И.Л. Синани и В.П. Кузьмина показали возможность получения полукарбида W_2C , субкарбида W_8C и их смесей при использовании пропана в качестве источника углерода [1]. Позднее эта методика была развита для получения карбидов WC , WC_{1-x} , W_2C , W_3C и широкого спектра многофазных композиций при пониженном давлении [9]. Метод позволял целенаправленно синтезировать более 20 различных типов покрытий с толщиной 12–20 мкм и микротвердостью 25–37 ГПа, что обеспечивало уникальные эксплуатационные свойства.

Испытания износостойкости показали, что абразивная стойкость W_2C превышает стойкость твердого сплава ВК-6 почти вдвое, а при наличии смазки – в 20 раз, что выводит материал в лидеры среди покрытий для трущихся и эрозионно-нагруженных узлов (Рисунок 5).

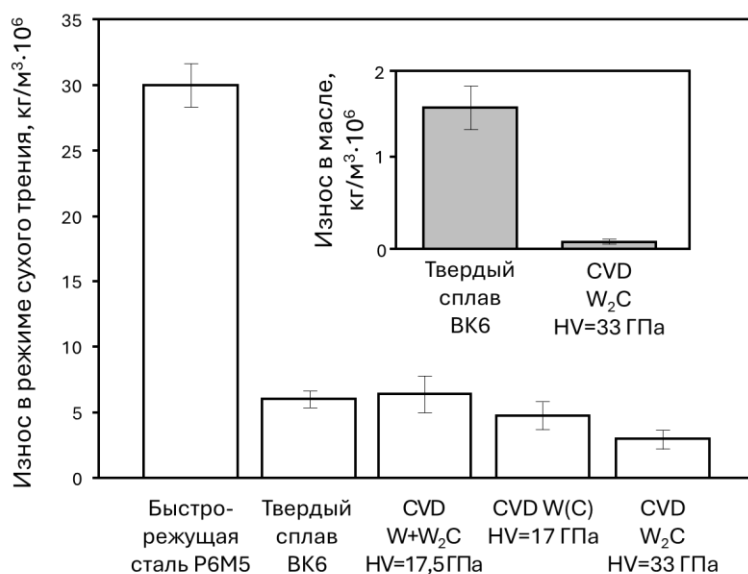


Рисунок 5. Показатели износостойкости CVD покрытий на основе вольфрама и его соединений в сравнении с износостойкостью быстрорежущей стали Р6М5 и твердого сплава ВК6 [9-11]

Особый интерес представляют композитные многослойные покрытия, состоящие из чередующихся сверхтвердых карбидных и относительно пластичных вольфрамовых слоёв. Их средняя твердость изменяется в диапазоне 16–29 ГПа, а толщина достигает 50 мкм. Эти покрытия отличаются высокой эрозионной стойкостью и позволяют гибко регулировать сочетание прочности и пластичности

посредством варьирования количества и толщины слоёв. В отличие от газотермического напыления и физических методов осаждения PVD, фторидный CVD-процесс обеспечивает равномерное покрытие изделий сложной формы и значительно более высокую плотность и однородность слоёв. Однако, возможности метода не ограничиваются осаждением только W и его карбидов. Большой прорыв в разработке защитных покрытий в системе W–C был достигнут в области малых концентраций углерода, где были получены покрытия состава $\alpha\text{W} + \text{W}_2\text{C}$, представляющий собой нанокомпозитный материал с кластерами карбида вольфрама с характерным размер около 5 нм, $\alpha\text{-W(C)}$ и $\beta\text{-W(C)}$, представляющие собой неравновесные твердые растворы углерода в вольфраме. Были определены условия их осаждения из смеси гексафторида вольфрама, водорода и пропана, которые показаны в виде диаграммы на Рисунке 6.

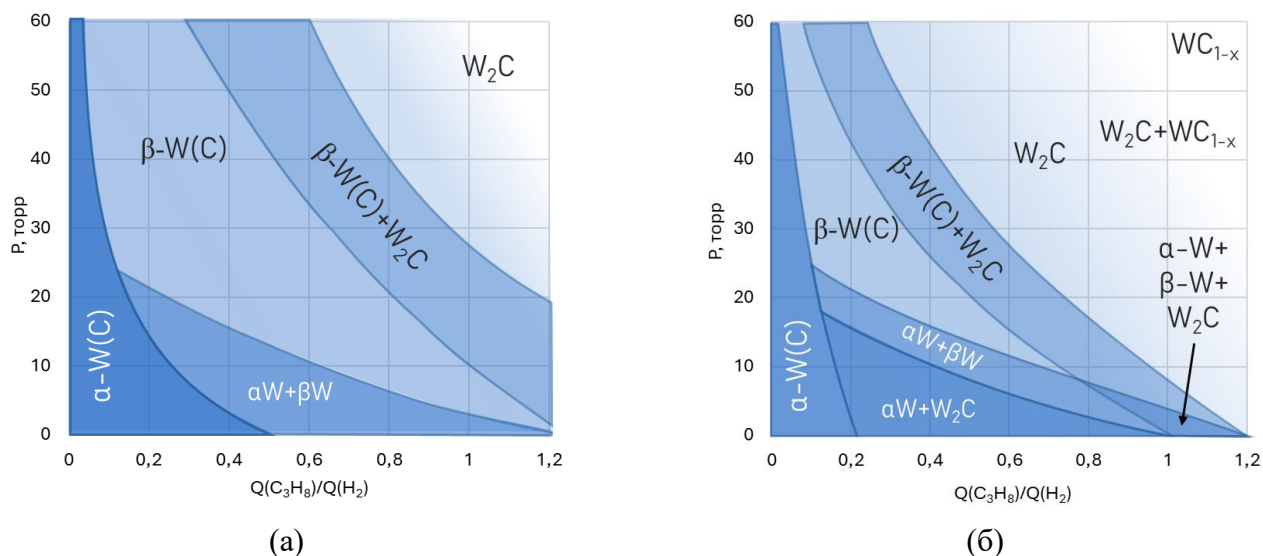


Рисунок 6. Условия осаждения покрытий системы W - C из смеси гексафторида вольфрама, водорода и пропана при температурах: а) 500°C; б) 600°C

Путем анализа условий осаждения покрытий системы W–C было установлено, что в рамках соотношения расходов пропана и водорода в пределах от 0 до 1,2, давлениях от 0 до 60 мм. рт. ст. и температурах 500°C и 600°C могут быть получены следующие составы: $\alpha\text{-W}$, $\alpha\text{-W(C)}$, $\beta\text{-W(C)}$, $\alpha\text{-W(C)} + \beta\text{-W(C)}$, $\alpha\text{-W} + \text{W}_2\text{C}$, $\beta\text{-W(C)} + \text{W}_2\text{C}$, W_2C , $\alpha\text{-W} + \beta\text{-W(C)} + \text{W}_2\text{C}$, $\text{W}_2\text{C} + \text{WC}_{1-x}$ и WC_{1-x} .

Были установлены следующие особенности влияния отдельных параметров процесса на образование фаз в получаемых покрытиях:

- повышение температуры процесса увеличивает возможность образования фаз с более высоким содержанием углерода, то есть при прочих равных повышение температуры позволяет получить высшие карбиды вольфрама, когда при низких

температурах высшие карбиды получают при более высоких соотношениях расходов пропана и водорода;

- понижение температуры процесса увеличивает область формирования фаз β -W(C) и α -W(C) и снижает возможность образования смесей α -W(C) + W₂C;

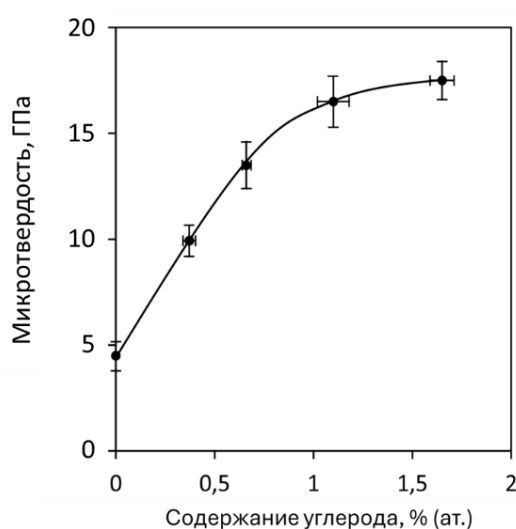
- повышение давления процесса увеличивает возможность образования фаз с высоким содержанием углерода, в том числе фазы карбидов вольфрама и β -W(C);

- понижение давления увеличивает возможность образования смесей α -W + W₂C, которая конкурирует с фазовой композицией α -W(C) + β -W(C) или фазой β -W(C);

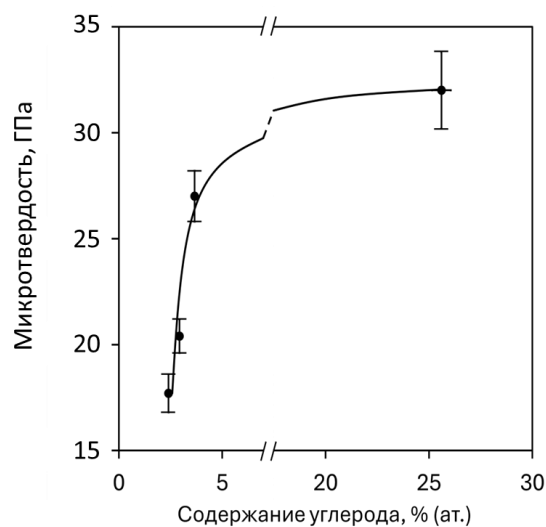
- понижение соотношения расходов пропана и водорода позволяет получать составы с низким содержанием углерода: α -W(C) и β -W(C).

Таким образом, одни и те же фазовые композиции могут быть получены при разном наборе значений параметров процесса, что позволяет получать их в случае, если для изделия требуется увеличить равномерность осаждаемого слоя путем понижения давления, или понизить температуру процесса во избежание искажения геометрических размеров детали.

Главной особенностью полученных покрытий является их повышенная твердость по сравнению с чистым вольфрамом (Рисунок 7), при высокой трещиностойкости, что обусловлено наличием металлической фазы вольфрама, а следовательно, и более высокой износостойкости (на Рисунке 5 указано значение износа покрытия CVD α -W(C) в сравнительных испытаниях).



(а)



(б)

Рисунок 7. Зависимость микротвёрдости покрытий от концентрации углерода в слоях:
а) α -W(C); б) β -W(C)

Доказательством того, что полученные слои представляют собой метастабильные твердые растворы углерода в вольфраме, явился эксперимент по отжигу полученных покрытий в вакууме, результаты которого схематично изложены на Рисунке 8.

В ходе исследований установлено, что после отжига, проводимого в отсутствие внешних источников углерода, в исходно однофазном вольфраме формируются карбидные фазы, и это сопровождается снижением твердости покрытия. Такой противоречивый результат доказывает наличие углерода в виде неравновесного твердого раствора в вольфраме и определяющую роль в формировании повышенной твердости слоя. Дифференциально-сканирующая калориметрия не выявила тепловых эффектов, характерных для данного фазового превращения, что обусловлено низким содержанием углерода и, как следствие, малой долей карбидных фаз в отожженном материале.

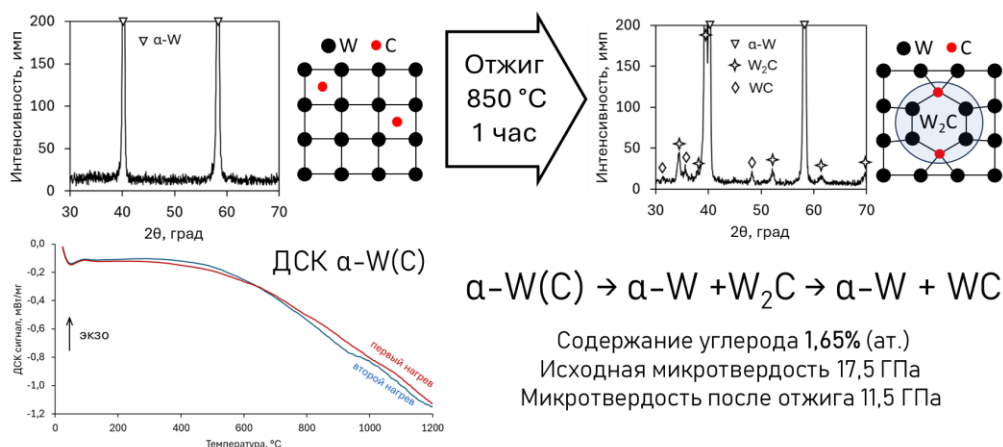


Рисунок 8. Доказательство образования неравновесного твердого раствора углерода в вольфраме в CVD процессе

Результаты, полученные в работах в период с 2000 по 2015 годы и подтвержденные исследованиями вплоть до 2025 года, позволили развить физико-химическую модель осаждения покрытий системы W–C [12], что дало более глубокое понимание особенностей протекания процесса и возможностей управления свойствами осаждаемых слоев.

Исследования антикоррозионной способности CVD покрытий на основе вольфрама и его соединений

Начиная с 2009 года, проводятся систематические исследования CVD-покрытий системы W–C в контексте их коррозионной стойкости и защитных характеристик. Мотивировкой для таких работ стали перспективы применения покрытий в химической и нефтегазовой промышленности, а также необходимость

экспериментального подтверждения того, насколько хорошо коррозионная стойкость вольфрама и его карбидов реализуется при использовании в виде тонких покрытий. Наибольший вклад в понимание особенностей коррозионно-электрохимического поведения покрытий системы W–C был внесен группой, а в последствии и лабораторией В.В. Душика, что нашло отражение в работах [10, 11, 13–25].

Были определены ключевые показатели коррозионно-защитных свойств покрытий системы W–C:

- покрытия на основе вольфрама с малым содержанием углерода в отношении коррозионно-электрохимического поведения практически идентичны металлургическому вольфраму (Рисунок 9) во всем диапазоне рН водных сред, несмотря на отличия в составе и способе получения;
- покрытия на основе вольфрама демонстрируют высокую коррозионную стойкость в растворах кислот [10, 11, 14, 15, 22], включая соляную, серную и азотную, а также растворы сероводорода, при этом скорость коррозии не превышает 15 мкм/год;
- покрытия карбидами вольфрама также обладают высокой коррозионной стойкостью в кислых средах [10, 13], однако не выдерживают длительных экспозиций по причине растрескивания;
- покрытия на основе вольфрама обладают высокой коррозионной стойкостью в нейтральных средах, однако скорость коррозии может существенно возрасти при облегчении доступа кислорода к поверхности, например при движении коррозионной среды [11, 17, 18], или при испытаниях в камере соляного тумана [11];
- в щелочных неперемешиваемых средах естественной аэрации покрытия также устойчивы, корродируя со скоростью не выше 25 мкм/год, несмотря на отсутствие пассивности материала покрытия [11, 16].

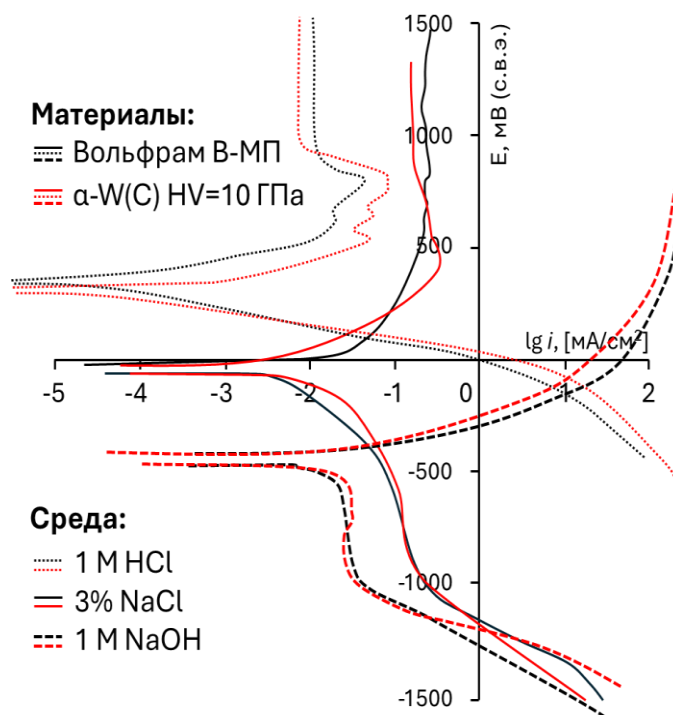


Рисунок 9. Поляризационные кривые в средах 1 М НСl, 1 М NaOH, и 3% NaCl, снятые на металлургическом вольфраме марки В-МП и покрытии CVD α -W(C) микротвердостью 10 ГПа

Ключевой и в некоторой степени уникальной особенностью CVD покрытий на основе вольфрама и его соединений является низкая пористость, которая не превышает 0,02% [15, 22], что в совокупности с высокой коррозионной стойкостью материала покрытий и их высокой износостойкостью открывает широкие перспективы их использования, которые не ограничиваются исключительно аппаратами химического и нефтегазового комплекса. В частности, были проведены исследования CVD вольфрама как защитного материала для стенок контейнеров хранения радиоактивных отходов [23], где он продемонстрировал многообещающие противокоррозионные показатели, в том числе и в условии биообрастания. Продолжая тему ядерной энергетики, рассмотрим её перспективное направление – термоядерный синтез, который представляет собой процесс объединения лёгких атомных ядер в более тяжёлые, сопровождающийся высвобождением значительной энергии. Для его устойчивого протекания требуется создание и удержание плазмы при температурах порядка сотен миллионов градусов, что формирует исключительные требования к материалам, обращенным к плазме. Именно поэтому в устройствах типа токамаков и стеллараторов традиционно рассматривается использование вольфрама – материала с одной из самых высоких температур плавления, малой склонностью к эрозии и низким уровнем загрязнения плазмы тяжёлыми примесями.

Однако, несмотря на преимущества, даже высококачественные вольфрамовые покрытия, включая CVD-слои с характерной предельно малой пористостью и высокой коррозионной стойкостью, сталкиваются с рядом ограничений в условиях термоядерных установок. Интенсивные тепловые потоки, нейтронное облучение и циклические тепловые удары способны вызывать накопление дефектов, хрупкость и поверхностную деградацию. Эти процессы усложняют поддержание стабильных эксплуатационных характеристик первой стенки даже при использовании передовых технологий напыления.

В ответ на эти вызовы была предложена альтернативная концепция — жидкометаллическая, или «потеющая», стенка. Её принцип заключается в формировании на поверхности дивертора тонкого слоя жидкого металла, чаще всего лития, который способен непрерывно обновлять поверхность за счёт контролируемого просачивания через пористую или микроструктурированную подложку. Литий не только снижает эрозионные повреждения, но и уменьшает загрязнение плазмы, улучшая её радиационные характеристики. В совокупности это делает жидкометаллическую защиту одним из наиболее перспективных подходов для критических зон будущих термоядерных реакторов.

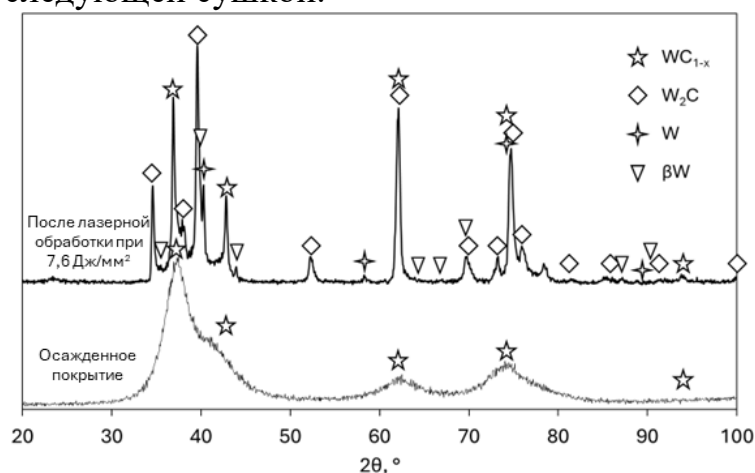
Эта концепция предполагает ряд требований, предъявляемых к подложке, включающие высокую теплопроводность (для отведения избыточных тепловых потоков) и коррозионную стойкость материала в жидком литии. Исследования CVD вольфрама [26, 27] показали его высокую теплопроводность и устойчивость в жидкометаллическом литии, кроме того, слой вольфрама толщиной от 50 до 100 мкм, нанесенный на медь, хорошо изолирует ее от воздействия жидкого щелочного металла, что является следствием отсутствия сквозных дефектов в структуре покрытия.

Вместе с тем начаты исследования, направленные на повышение устойчивости CVD вольфрама и его карбидов к факторам, ограничивающим их практическое применение. Одной из наиболее существенных проблем является их низкая стабильность во влажных атмосферах, что создаёт трудности при межоперационном хранении, особенно после проведения гидроиспытаний. В таких условиях скорость коррозии достигает 50 мкм/год — величины, сопоставимой с толщиной самих покрытий. Это означает, что речь идёт не только о потере товарного вида изделий с покрытиями, но о реальной утрате материала вне условий эксплуатации.

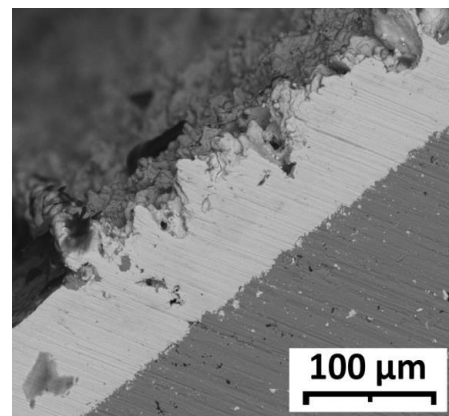
Для улучшения устойчивости CVD покрытий были опробованы два метода: ингибиторная защита и гидрофобизирующая обработка.

В соответствии с общемировой практикой и опытом лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН, Ю.И. Кузнецовым и А.М. Семилетовым была предложена следующая двухстадийная процедура гидрофобизирующей обработки поверхности карбидовольфрамового покрытия: 1) лазерная обработка (Рисунок 10) для создания необходимой

полимодальной шероховатости; 2) обработка в растворе гидрофобизатора с последующей сушкой.



(a)



(б)

Рисунок 10. Результаты лазерной обработки поверхности карбида вольфрама: а) дифрактограммы исходного покрытия и после лазерной обработки при 7,6 Дж/мм²; б) СЭМ изображение поперечного разреза покрытия после лазерной обработки

В результате лазерной обработки получена развитая поверхность, а глубина обработки достигла 30 мкм, что меньше толщины покрытия. При этом произошел распад исходной фазы WC_{1-x}, однако карбиды в составе покрытия сохранились. Обработка в этанольном растворе октадецилфосфоновой кислоты с последующей сушкой позволила добиться величины краевого угла смачивания порядка 160°, что соответствует супергидрофобности [25]. Таким образом, получена поверхность с водоотталкивающими свойствами. Однако данная обработка предполагает преобразование существенной части покрытия и не сможет обеспечить коррозионную устойчивость на гладкой поверхности, в связи с чем исследуется возможность применения замедлителей коррозии вольфрама в нейтральных средах как в виде контактных ингибиторов [24], так и в составе барьерных органических пленок, состоящих, например, из органосилов [28].

В работе [24] определены закономерности действия катионного ПАВ – ингибитора катамина АБ на процессы растворения вольфрама в хлоридсодержащих растворах. Установлено, что применение ингибитора коррозии катамина АБ позволяет снизить скорость коррозии вольфрама в водном растворе 3% NaCl естественной аэрации при комнатной температуре, причем степень защиты достигает величин 85–90% уже при концентрации катамина АБ 0,005%–0,015% (Рисунок 11). Показано, что эффективность ингибирования связана с торможением анодного процесса растворения вольфрама.

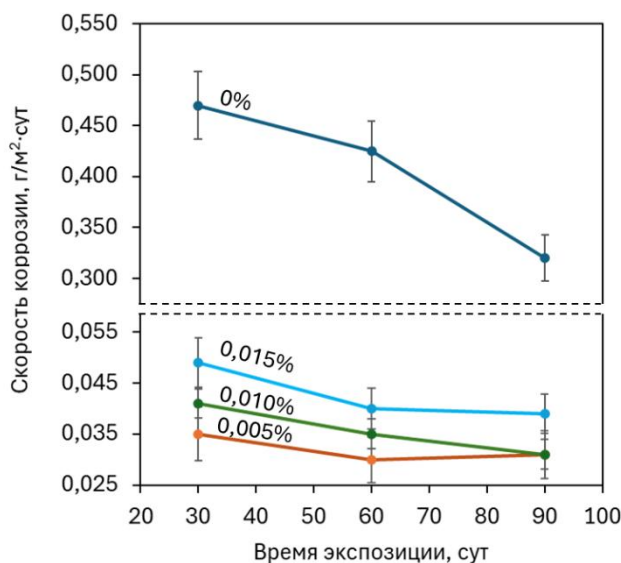


Рисунок 11. Скорость коррозии вольфрама в водном растворе 3% NaCl и различными добавками катамина АБ (концентрация указана на рисунке)

В работах [28, 29] совместно с Н.А. Шапагиной, старшим научным сотрудником лаборатории коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН, проведено сравнительное исследование антикоррозионных ингибированных полимерных плёнок на поверхности вольфрама, сформированных из водного раствора ингибированных композиций, содержащих органосилан и ингибиторы коррозии. Формирование плёнок осуществляли двумя способами: посредством длительного выдерживания изделия из вольфрама в модифицирующем растворе и методом катафоретического осаждения. В зависимости от способа формирования плёнок на вольфраме изучена молекулярная организация приповерхностных слоёв, а также исследована структура плёнок. Установлены оптимальные режимы катафоретического осаждения (длительность и плотность тока, подаваемого на образец), обеспечивающие формирование защитной ингибированной полимерной плёнки на поверхности вольфрама. Определены энергетические и термохимические характеристики (метод сидячей капли и дифференциальная сканирующая калориметрия), а также эксплуатационные параметры (адгезионные свойства) и защитная способность пленок в зависимости от метода получения ингибированной полимерной плёнки. На основании совокупности характеристик плёнок, полученных двумя методами, установлено, что метод катафоретического осаждения демонстрирует лучшие показатели по сравнению с методом длительного погружения.

Вторым фактором, ограничивающим практическое применение CVD покрытий системы W–C, является низкая адгезионная прочность этих покрытий к сталям.

Успехов в решении этой проблемы удалось достичь в совместной работе с сотрудниками лаборатории строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН А.Б. Дровосековым и В.М. Крутских. В качестве адгезионных слоев были опробованы различные сплавы системы Ni-P, получаемые методом химико-каталитической металлизации (Рисунок 12) [19, 20].

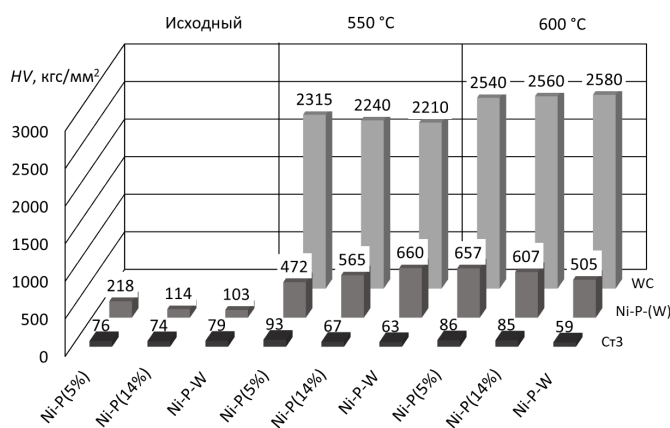


Рисунок 12. Микротвердость слоев многослойного покрытия

Показано, что подслои системы Ni-P не только обеспечивают надежную адгезию карбидовольфрамовых покрытий к углеродистым сталям, но и претерпевают термическую обработку в процессе осаждения финишного CVD слоя. Такая термообработка приводит к увеличению твердости подслоя, что благоприятно сказывается на устойчивости многослойного покрытия к ударным нагрузкам.

Выводы

Развитие фторидного метода химического осаждения вольфрама в ИФХ/ИФХЭ РАН представляет собой уникальный пример формирования комплексного научного направления, объединившего фундаментальные исследования, прикладные разработки и промышленное внедрение. Сочетание глубоких физико-химических исследований, теоретического анализа и технологических инноваций позволило создать широкий спектр материалов — от сверхчистых вольфрамовых покрытий миллиметровой толщины до многослойных наноструктурированных композиций W–C и сплавов W–Re. Эти разработки нашли применение во множестве высокотехнологичных отраслей, а разработанная методология CVD-фторидного осаждения остаётся востребованной и по сей день, являясь одним из наиболее успешных и масштабных достижений отечественной химической науки и материаловедения XX и XXI веков.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (регистрационный номер проекта 125012200581-1)

Список литературы

1. А.И. Красовский, Р.К. Чужко, В.Р. Трегулов и О.А. Балаховский, *Фторидный процесс получения вольфрама: Физико-химические основы. Свойства металла*; Москва: Наука, 1981, 260 с.
2. Ю.Н. Голованов, А.И. Красовский, Р.К. Чужко Р.К. и др., В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л.: Наука, 1969, с.330–336
3. Ю.В. Лахоткин и В.Л. Гончаров, Равновесная адсорбция фторидов из газовой фазы на монокристаллах вольфрама, *Коррозия: материалы, защита*, 2007, № 5, 1–7.
4. Yu.V. Lakhotkin, Chemical mechanisms of tungsten CVD, Proceedings of the Twelfth European Conference on Chemical Vapour Deposition, Barcelona, 1999, Spain, Vol. 9, Pr8. doi: [10.1051/jp4:1999830](https://doi.org/10.1051/jp4:1999830)
5. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii and R.K. Zalavutdinov, IR Study of the Transformation of WF_6 on a W Substrate, *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, 2019, **13**, no. 5, 919–924. doi: [10.1134/S1027451019050264](https://doi.org/10.1134/S1027451019050264)
6. М.Б. Маландин, Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин и др. *Термодинамические и кинетические факторы химического осаждения тугоплавких металлов 5-7 групп из газовой фазы их летучих фторидов и водорода*, М., 1987, 10 с. Деп. в ВИНТИ. 10.09.1987, № 6639
7. Yu.V. Lakhotkin, Thermodynamic Aspects of CVD Crystallization of Refractory Metals and Their Alloys. (Chapter in the monograph). In book: *Thermodynamics - Interaction Studies*, Solids, Liquids and Gases, ISBN 978-953-307-563-1, edited by Juan Carlos Moreno-Pirajan. Rijeka, Croatia. InTech, 2011. P. 403-420.
8. Ю.В. Лахоткин и А.И. Красовский, Вольфрам-рениевые покрытия, М.: Наука, 1989, 158 с.
9. В.Л. Гончаров, Физико-химические основы низкотемпературного осаждения карбидов вольфрама и их композиций из летучих фторидов при пониженных давлениях: Дис. канд. хим. наук, М., 2010, 147 с.
10. В.В. Душик, Формирование наноструктурированных карбидовольфрамовых слоев, стойких к коррозионному воздействию: автореф. дис. канд. хим. наук: 05.17.03, М., 2012, 24 с.
11. А.А. Шапоренков, Формирование износостойких антикоррозионных покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама методом химического осаждения из газовой фазы: Дис. канд. хим. наук: – М., 2024, 120 с.

-
12. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits, T.V. Rybkina and V.P. Kuzmin, The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes, *Mater. Lett.*, 2018, **228**, 164–167. doi: [10.1016/j.matlet.2018.06.003](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.003)
 13. Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.В. Душик и Т.В. Рыбкина, Новый низкотемпературный метод нанесения твердых наноструктурированных покрытий на изделия сложной формы, *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2013, № 6, 9–15.
 14. Y.V. Lakhotkin, V.V. Dushik, V.P. Kuz'min and N.V. Rozhanskii, Nanostructured hard coatings: the key to safe operation of equipment in extreme conditions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, **51**, no. 7, 1165–1169. doi: [10.1134/S2070205115070114](https://doi.org/10.1134/S2070205115070114)
 15. V.V. Dushik, Y.V. Lakhotkin, V.P. Kuzmin and N.V. Rozhanskii, The corrosion behavior of hard w-c system chemical vapor deposition layers in HCl and H₂S aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, **52**, no. 7, 1153–1156. doi: [10.1134/S2070205116070042](https://doi.org/10.1134/S2070205116070042)
 16. V.V. Dushik, Y.V. Lakhotkin, V.P. Kuzmin, T.V. Rybkina, N.V. Rozhanskii and B.A. Rychkov, The corrosion and electrochemical behavior of tungsten-based cvd coatings in alkaline aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, **54**, no. 7, 1315–1319. doi: [10.1134/S2070205118070092](https://doi.org/10.1134/S2070205118070092)
 17. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskii, T.V. Rybkina, V.P. Kuzmin, A.A. Shaporenkov and A.G. Avanesyan, Mechanical properties and corrosion resistance of hard β -W based CVD coatings in aqueous NaCl solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, no. 7, 1341–1344. doi: [10.1134/S2070205119070037](https://doi.org/10.1134/S2070205119070037)
 18. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskii, T.V. Rybkina, A.A. Shaporenkov and V.E. Maschenko, Corrosion and electrochemical behavior of β -W CVD coatings in NaCl solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, no. 7, 1321–1324. doi: [10.1134/S2070205120070059](https://doi.org/10.1134/S2070205120070059)
 19. V.V. Dushik, E.A. Ruban, A.A. Shaporenkov, A.B. Drovosekov, N.V. Rozhanskii and N.A. Shapagina, Mechanical properties and corrosion-electrochemical behavior of multilayer coatings of the Ni-P and W-C systems obtained by chemical-catalytic metallization and chemical vapor deposition. Part 1: Structure and mechanical properties of coatings, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2022, **58**, no. 7, 76–81. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-12-15-21](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-12-15-21)
 20. В. В. Душик, К.С. Левдикова, А.А. Шапоренков, В.М. Крутских, Т.В. Рыбкина и Н.А. Гладких, Механические свойства и коррозионно-электрохимическое поведение многослойных покрытий системы Ni-P и W-C, получаемых методами химико-каталитической металлизации и химического газофазного осаждения. Часть 2: Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий, *Коррозия: материалы, защита*, 2022, № 2, 43–46. doi: [10.31044/1813-7016-2022-0-2-43-48](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2022-0-2-43-48)

-
21. В.В. Душик, А.А. Шапоренков и Н.А. Шапагина, Перспективные антикоррозионные покрытия на основе вольфрама, его сплавов и соединений, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, Т. 1, № 1, 80–123.
 22. А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан и В.В. Душик, Коррозионное поведение защитных CVD покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама в растворе соляной кислоты и сероводорода, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, Т. 2, № 4, 45–58. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58)
 23. В.В. Душик, Е.С. Абрамова, Н.А. Шапагина и А.В. Сафонов, Оценка коррозионных свойств вольфрамового покрытия контейнеров для РАО, нанесенного газофазным методом, *Радиоактивные отходы*, 2024, Т. 27, № 2, 50–58. doi: [10.25283/2587-9707-2024-2-50-58](https://doi.org/10.25283/2587-9707-2024-2-50-58)
 24. А.В. Тюньков, В.В. Душик и Е.А. Рубан, Ингибирование коррозии вольфрама катамином АБ в нейтральной водной среде, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2025, Т. 3, № 3, 130–137. doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-130-137](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-130-137)
 25. U.S. Rykalina, A.M. Semiletov, V.V. Dushik and Yu.I. Kuznetsov, Hydrophobization of tungsten carbide coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 2, 980–994. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-2-28](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-2-28)
 26. А.А. Писарев, Г.М. Тарасюк, Т.В. Степанова, В.В. Душик и А.А. Шапоренков, Способ создания приёмной пластины дивертора токамака: пат. RU 2792661 С1., 2023.
 27. P.Y. Piskarev, R.V. Rulev, I.V. Mazul, A.V. Krasilnikov, A.A. Pisarev, B.V. Kuteev, M.S. Kolesnik, V.V. Dushik, S.V. Bobrov, N.V. Montak, A.A. Rybikov and T.N. Bukatin, Coatings on a First Wall Plasma-Facing surface: Analysis and high heat Flux Testing on the Tsefey-M E-Beam Facility, *Physics of Atomic Nuclei*, 2024, **87**, no. S1, S118–S128. doi: [10.1134/S1063778824130076](https://doi.org/10.1134/S1063778824130076)
 28. N.A. Shapagina, A.V. Shapagin, V.V. Dushik, A.A. Shaporenkov, U.V. Nikulova, V.Yu. Stepanenko, V.V. Matveev and A.L. Klyuev, Methods of formation of protective inhibited polymer films on tungsten, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**, no. 19, 14412. doi: [10.3390/ijms241914412](https://doi.org/10.3390/ijms241914412)
 29. Патент RU 2744336 С1, *Водная суспензия, содержащая органосилан, ингибитор коррозии и промотор поликонденсации, и способ получения защитных пленок на поверхности вольфрама и покрытий на его основе из водной суспензии, содержащей органосилан, ингибитор коррозии и промотор поликонденсации*, Н.А. Гладких, В.В. Душик, А.А. Шапоренков, А.В. Шапагин, Ю.Б. Макарычев, А.В. Гордеев и А.И. Маршаков, (Ru), Опубликовано: 05.03.2021

History of the Development of Metal Corrosion Research at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences. Fluoride Process for the Production of Protective Coatings Based on Tungsten and Its Compounds

V.V. Dushik*, V.P. Kuzmin, T.V. Rybkina, and N.V. Rozhanskii

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

*E-mail: v.dushik@gmail.com

Abstract

This article presents a scholarly historical reconstruction of the formation and development of the Russian school of chemical vapor deposition of tungsten, which originated at the Institute of Physical Chemistry of the USSR Academy of Sciences in the 1950s and has continued to evolve to the present day. The prerequisites for the emergence of this research area, the role of key contributors, the evolution of theoretical concepts describing the process mechanism, the technological achievements, and the industrial implementation of the developed coatings are examined. Special attention is devoted to the fluoride method based on the reduction of WF_6 by hydrogen, the development of high-temperature protective coatings, the investigation of structural and mechanical properties, and the advancement of gas-phase alloying as well as the synthesis of carbide and multilayer composite tungsten-based materials. The article summarizes research data on the physicochemical properties and protective performance of coatings produced by gas-phase methods, which have undergone further significant development at the beginning of the 21st century.

Keywords: *chemical vapor deposition; tungsten coatings; WF_6 reduction; fluoride CVD process; tungsten carbides, corrosion.*