

УДК 620.197

## Методы исследования адсорбции органических соединений при коррозионных исследованиях. Краткий обзор

Н.П. Андреева\* и Ю.И. Кузнецов

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

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

### Аннотация

В статье приведен анализ литературы по методам получения изотерм адсорбции органических соединений на поверхности металлов из коррозионной среды. Рассмотрены подходы, которые предполагают прямую зависимость между эффективностью ингибирования и степенью покрытия поверхности. В некоторых работах из гравиметрических измерений получают степень покрытия поверхности адсорбатом. Эффективность ингибирования определялась также из сравнения анодных плотностей тока без и в присутствии ингибиторов при их постоянной концентрации. Приведены также примеры использования методов спектроскопии электрохимического импеданса, эллипсометрии, пьезокварцевого микробаланса, теоретических расчетов при анализе адсорбции органических соединений.

**Ключевые слова:** *изотерма адсорбции, ингибитор коррозии, свободная энергия адсорбции, методы исследования.*

Поступила в редакцию 29.04.2026 г.; После доработки 29.04.2026 г.; Принята к публикации 30.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-1-16](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-1-16)

### Введение

Использование органических молекул в качестве ингибиторов коррозии (ИК) является одним из наиболее применяемых на практике методов защиты металлов. Имеющиеся в научной литературе результаты показывают, что органические ИК адсорбируются на поверхности металла и защищают его за счет образования тонкой часто адсорбционной защитной пленки. Органические соединения, содержащие гетероатомы с высокой электронной плотностью, такие как фосфор, сера, азот, кислород или соединения, содержащие кратные связи, которые считаются центрами

адсорбции, эффективны в качестве ИК [1]. Среди эффективных ИК в кислых и нейтральных водных растворах можно выделить азотсодержащие соединения: производные аминов пиридазина, хинолина и пиридина, пиразола, пиразина, акридина, бензимидазола и триазола и меркаптофункциональные соединения [2–11].

Полезную информацию о механизме ингибирования органическими соединениями можно получить из изотерм адсорбции. Наиболее часто используется подход, который предполагает прямую зависимость между эффективностью ингибирования и степенью покрытия поверхности, потенциально игнорируя сложный процесс адсорбции. В таких работах из гравиметрических измерений получают степень покрытия поверхности –  $\Theta$ . Она определяется из соотношения, связывающего скорости коррозии в присутствии и отсутствии ингибитора. Зная его концентрацию  $C_{ин}$  и  $\Theta$ , можно построить изотерму адсорбции и определить адсорбционные постоянные.

В [12] из экспериментальных данных таким образом получили изотерму адсорбции Лангмюра:

$$V \cdot C_{ин} = \Theta / 1 - \Theta \quad (1)$$

с энергиями адсорбции Гиббса для производных триазол-2-формальдегида равными 9,01 и 9,28 кДж/моль.

Рассчитанные термодинамические значения и квантово-химические расчеты по методу теории функционала плотности (DFT) предполагают, что адсорбция происходит в основном по механизму физической адсорбции с некоторыми признаками химической адсорбции.

В [13] исследованы 2,7-нафталиндисульфоновая и 2-нафиол-3,6-дисульфоновая кислоты, как ИК железа в серной кислоте. Исследования показали, что эти органические молекулы действуют как катодные ИК. Эффективность ингибирования определялась из сравнения плотностей тока без и в присутствии ИК при постоянной  $C_{ин}$ . Предполагается, что она пропорциональна степени заполнения поверхности. Были экспериментально получены и построены изотермы адсорбции этих соединений, соответствующие уравнению Фрумкина:

$$V \cdot C_{ин} = \Theta \cdot \exp(-2a \cdot \Theta) / 1 - \Theta \quad (2)$$

Расчетные значения энергии Гиббса составляли (17 ÷ 21) кДж/моль.

Авторы [14] определяли эффективность ингибирования коррозии меди в 1 М растворе HCl с помощью (NE)-N-(фуран-2-илметилден)-4-({4-[E)-(фуран-2-илметилден)амино]фенил}этил)анилина, проведя анализ анодных и катодных поляризационных кривых и методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Морфологические характеристики поверхности металла были изучены и оценены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и

инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Наконец, механизм ингибирования был интерпретирован с помощью квантово-химических расчетов (DFT). В случае адсорбции основания Шиффа наиболее подходящей изотермой оказалась модель Лангмюра, построенная с использованием экспериментальных параметров и вычисленной как по данным СЭИ, так и по наклонам Тафеля. Определенные двумя методами величины составили: 32,61 кДж/моль при использовании наклонов Тафеля и 33,33 кДж/моль согласно измерениям СЭИ. Эти значения свидетельствуют о том, что в процессе адсорбции основания Шиффа на поверхности меди происходят как физические, так и хемосорбционные процессы. В работе [15] защитное действие фурфуролового спирта как ИК стали N80 в HCl объясняют адсорбцией его молекул на активных участках поверхности металла. Степень заполнения поверхности была определена по потере массы металла при коррозионных испытаниях. Ингибирующий эффект растет линейно с увеличением  $C_{ин}$ , что, по мнению авторов, указывает на логарифмическую изотерму Темкина с величиной свободной энергии адсорбции 20,1 кДж/моль:

$$\Theta = \ln[B_{max} \cdot C] \quad (3)$$

где  $B_{max}$  – константа адсорбционного равновесия, соответствующая самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции (в л/моль);  $C$  – концентрация вещества в растворе (в моль/л);  $f$  – фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением.

Логарифмическая изотерма Тёмкина справедлива в области средних заполнений ( $0,2 \leq \Theta \leq 0,8$ ) при больших значениях  $f > 4$ . Эта логарифмическая изотерма получена из полной изотермы Темкина:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + B_{max} C}{1 - B_{min} C} \quad (4)$$

где  $B_{max}$  и  $B_{min}$  – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции (в л/моль).

В [16] с помощью электрохимических методов, рентгеновской дифракции и СЭМ был исследован синергизм воздействия бромида N-гексадецилпиридиния ( $PuC_{16}Br$ ) и различных галогенидов натрия ( $NaCl$ ,  $NaBr$  и  $NaI$ ) на коррозию низкоуглеродистой стали в растворе 0,5 М растворе  $H_2SO_4$ .  $\Theta$  оценивалась по плотности тока коррозии в присутствии ИК и без него. Установлено, что экспериментальные результаты в этом исследовании для систем  $PuC_{16}Br$  и  $PuC_{16}Br$ /галогенидные ионы согласуются с изотермой Тёмкина. Величина  $-\Delta G_a^0$  меняется от 43 кДж/моль в отсутствие до 50 кДж/моль в присутствии галогенидов. Эффективность защиты, достигаемая в присутствии  $PuC_{16}Br$  в присутствии галогенидов, возрастает в порядке:  $I^- > Br^- > Cl^-$ . Это указывает на то, что радиусы и

электроотрицательность галогенид-ионов играют значительную роль в процессе адсорбции. Таким образом, происходила как физическая, так и химическая адсорбция. Более корректным методом определения параметров изотерм адсорбции является анализ результатов измерений СЭИ [17–19].

Ping Song, Xiao-Yu Guo, Ying-Cheng Pan с соавторами [20] изучали адсорбцию макроциклического компартментального лиганда: (2E)-3,6,10,13-тетраметил-2,7,9,14-30 тетрааза-1,8(1,4)дибензена циклотетрадека-фан-2,6,9,13-тетраен и его комплексов Ni(II), Cu (II) на поверхности сплава Cr10Ni в растворе 3,5% NaCl. Они показали, что её можно описать изотермой Фрейндлиха:

$$V \cdot C_{\text{ин}}^n = \Theta \quad (5)$$

Соответствующие величины  $-\Delta G_a^0$  лежат в пределах от 17,09 до 20,19 кДж/моль, что соответствует процессу физической адсорбции.

В работах [21, 22] методом СЭИ исследована адсорбция ИК ИФХАН-92 на низкоуглеродистой стали из растворов минеральных кислот: 2,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2,0 М  $\text{HCl}$ . Для описания адсорбции применима логарифмическая изотерма Темкина с  $-\Delta G_a^0 = 42$  кДж/моль, что позволяет предположить хемосорбцию ИК на поверхности стали. Эта гипотеза подтверждается удовлетворительным приближением кинетики адсорбции уравнением Рогинского – Зельдовича и сильным защитным последствием адсорбированного ИК.

В работах А. Кокalj [23–26] была разработана модель, связывающая эффективность торможения с однослойным или многослойным покрытием поверхности. Хотя разработанная модель может не полностью отражать сложность взаимосвязи между адсорбцией и ингибированием коррозии, она всё же даёт полезное качественное понимание механизма действия ИК. Актуальной является модель адсорбции Лангмюра, которая несмотря на свою простоту и идеализацию – оказалась удивительно полезной в исследованиях адсорбции. Методы определения изотермы адсорбции из коррозионных данных уже давно обсуждаются в литературе. Авторы статьи [27] считают, что полученные величины  $\Theta$ , основанные на коррозионных измерениях, следует рассматривать только как индикаторы, указывающие на эффективность ингибирования, следовательно, они не могут считаться строго количественными. Авторами работы [28] показано, что типичное предположение о том, что эффективность ингибирования является хорошим показателем  $\Theta$  поверхности металла, необязательно верно. Следовательно, точность величины  $-\Delta G_a^0$ , полученной из таких данных, вызывает сомнения. Проведя методом DFT теоретический анализ образования растворимых координационных комплексов между гидратированными ионами Cu(I)/Cu(II) и 19 N-гетероциклическими молекулами, авторы [29] пришли к выводу, что прямой корреляции между

энергиями Гиббса образования координационных комплексов и экспериментально определённой эффективностью ингибирования коррозии не наблюдалось.

Физические методы анализа поверхности являются методами *ex situ*. Морфологические характеристики поверхности металла были изучены и оценены с помощью СЭМ и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Наконец, механизм ингибирования был интерпретирован с помощью квантово-химических расчетов DFT.

Понимание механизмов адсорбции ИК на границе металла и воды крайне важно для разработки ИК. С этой целью в [30] исследована адсорбция имидазола на поверхности меди и воды методом молекулярной динамики *ab initio*. Было показано, что идеальная молекула ИК должна проявлять более сильное взаимодействие с поверхностью металла, чем молекулы воды, что позволяет ей вытеснять воду и преимущественно адсорбироваться на поверхности Cu.

Л.П. Казанский с соавторами [31], анализируя электрохимические данные и результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что адсорбция 2-меркаптобензотиазола (МБТ) на медных электродах в нейтральных фосфатных растворах происходит за счет образования химических связей между катионами меди (I) и экзо-атомами серы и азота. Защитный слой из комплекса меди, предположительно полимерной природы [Cu(I)-МБТ], за 12 час погружения электрода в раствор достигает толщины 8–9 нм. В [32] для изучения ингибирования коррозии меди в 3 %-ном водном растворе NaCl с МБТ были использованы измерения СЭИ, потенциодинамической поляризации и 3D-профилометрии. Кроме того, с помощью РФЭС были изучены молекулярные связи и модели адсорбции МБТ на поверхности меди. Показано, что после 100 час выдержки в ингибированном растворе уменьшается шероховатость поверхности металла и замедляются обе электродные реакции, т.е. МБТ действует как ИК смешанного типа. Толщина защитного слоя, сформированного на меди МБТ, оценивалась авторами в  $1,5 \pm 0,5$  нм.

Метод пьезокварцевого микробаланса применяют для мониторинга адсорбции ИК в реальном времени на границе раздела твердое тело – жидкость. В [33] изучали адсорбционное поведение ИК бензилдиметил-додециламмония хлорида BDC<sub>12</sub>AX из водных растворов на поверхности нержавеющей стали. Для адсорбции BDC<sub>12</sub>AX на кристаллах, покрытых нержавеющей сталью, *in situ* использовался кварцевый микробаланс. Авторы [34] исследовали адсорбцию фенилантранилата натрия NaCOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> на золотом электроде из боратного буферного раствора (ббр) методами эллипсометрии и пьезокварцевого микробаланса.

Методом эллипсометрии получили  $-\Delta G_a^0 = 24,17$  кДж/моль, а методом пьезокварцевого микробаланса  $-\Delta G_a^0 = 26,7$  кДж/моль. Статистическая оценка адекватности между полученными экспериментальными изотермами и

теоретическими моделями проводилась с использованием F-критерия Фишера. Показано, что обе изотермы адекватно описываются уравнением Фрумкина.

Часто адсорбция органических соединений на твердых металлах адекватно описывается логарифмическим уравнением изотермы Тёмкина (3). С.Ф. Тимашев предложил ввести в выражение для полной изотермы Темкина (4) разностные значения  $C - C_0$  безразмерных мольных концентраций, так что  $\Theta = 0$  при  $C = C_0$ :

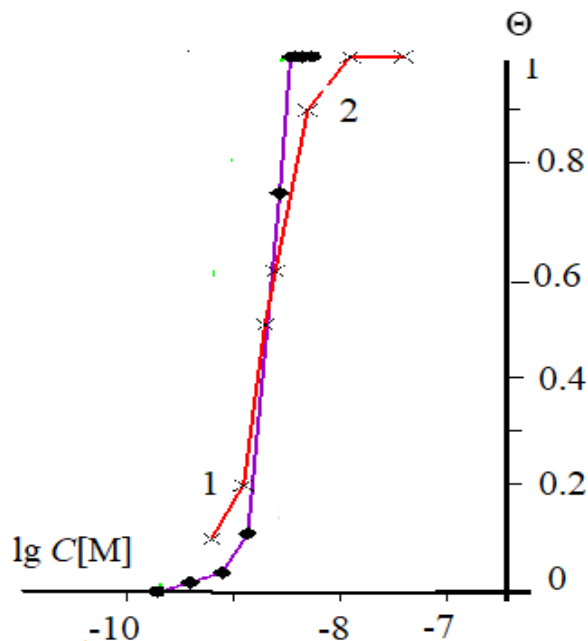
$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + n^{-1} B_{\max} (C - C_0)}{1 + n^{-1} B_{\min} (C - C_0)} \quad (6)$$

В этом уравнении концентрация  $C$  является независимой переменной,  $C_0$  – известное значение минимальной концентрации,  $n = 55,5$ . Величины  $f$ ,  $B_{\max}$ ,  $B_{\min}$  – являются неизвестными параметрами. Алгоритм определения этих величин приведен в [35]. Эта изотерма, в отличие от логарифмической изотермы Темкина, справедлива для всего диапазона  $0 < \Theta < 1$  и для  $f > 0$ .

Методами эллипсометрии и СЭИ была исследована адсорбция 3-амино-1,2,4-триазола (3-АТ) из нейтрального ббр [36, 37]. Были получены изотермы адсорбции 3-АТ на меди из ббр с рН 7,36 методом импедансометрии при  $E = -0,6$  В,  $-0,5$  В,  $0,0$  В,  $0,2$  В,  $0,5$  В и методом эллипсометрии при  $E = 0,0$  В. Изотермы адсорбции описываются полным уравнением Темкина при всех исследованных потенциалах. При  $E = 0,0$  В величина  $-\Delta G_a^0$ , полученная методами СЭИ и эллипсометрии, соответственно, равны 56,5 и 60,1 кДж/моль. На Рисунке 1 приведены эти изотермы адсорбции.

В подавляющем большинстве статей, в которых ИК на поверхности металла исследуется методом эллипсометрии, определяется толщина слоя и возможная ориентация его молекул или ионов на ней. В [38] для исследования природы поверхности меди при адсорбции 1,2,3-бензотриазола (БТА), так и для определения стехиометрии, толщины и химического состава пленок верхнего слоя Cu-БТА применены *in situ* эллипсометрия и РФЭС.

Пленки, образованные оксидами  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  в окислительных условиях, обычно имеют толщину 5–40 Å и чаще всего описываются как  $\text{Cu}^+\text{BTA}$ . Толщина верхнего слоя ИК рассчитана на основе данных РФЭС на уровне ядра  $\text{N}1s/\text{Cu}3p$  и хорошо согласуется с определением толщины эллипсометрическими измерениями на аналогичных образцах.



**Рисунок 1.** Изотермы адсорбции 3-АТ на меди при  $E = 0,0$  В из ббр с рН 7,36, полученные методами эллипсометрии (1) и импедансометрии (2).

В [39] описано исследование поведения цинка с растворами БТА в спиртовой среде. Авторы отмечают хорошее соответствие толщины верхнего слоя между результатами эллипсометрии и интенсивностями пиков РФЭС, рассчитанными с помощью их моделирования.

Обычно, исследуя поверхность эллипсометрическим методом, под адсорбцией принимается «прилипание к поверхности». Определение толщин пленок ИК и кинетики адсорбции подробно описаны в [40]. В этой статье исследована кинетика адсорбции и десорбции фосфорорганических ИК на поверхности стали OL-37. В раствор этих фосфорорганических ИК аминотриметиленфосфоновой или 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислот на 40 мин погружалась стальная пластина. Параметры пластины были измерены до погружения и после. Из этих данных была рассчитана толщина пленки ИК. Во время десорбции ИК угол  $\Delta$  увеличивается, в то время как угол  $\Psi$  уменьшается при снижении толщины его пленки. Измеренный показатель преломления пленки ИК составляет  $N_{пл} = 1,63$ . Десорбцию ИК с пластин определяли на воздухе. В [41] определена толщина и кинетика роста пленок ИК – аденина и пурина на меди. Полученные толщины соответствуют, по меньшей мере, монослоям (0,5 нм), образованным из растворов пассиваторов и установлена горизонтальная ориентация аденина на поверхности меди.

Адсорбция БТА, толилтриазола (ТТА) и двух различных *N*-метиламинозамещенных триазолов на медных поверхностях в углеводородной среде была исследована с помощью эллипсометрии *in situ* и времяпролетной масс-

спектроскопии вторичных ионов (ToF-SIMS) [42]. В качестве углеводородной среды использовался полиальфаолефин (ПАО-2). Он был выбран из-за сходства с высокоочищенными минеральными маслами, которые обычно используются в смазочных материалах и в качестве изоляционных масел в силовых трансформаторах. Ячейку тщательно очищали и заполняли свежей углеводородной средой. Затем образец меди снова выравнивали в ячейке, и регистрировали десорбцию, которую можно увидеть в виде излома на эллипсометрической кривой. Показатель преломления (измеренный обычным рефрактометром Schmidt and Naensch), используемый для ПАО-2, составлял 1,445, а для сформированных пленок пассиватора использовался показатель преломления 1,7. Эксперименты повторяли, используя додецилбензол (показатель преломления 1,483) в качестве углеводородной среды.

Было обнаружено, что все четыре триазола образуют пленки, и по результатам эллипсометрического исследования толщина их оценивалась в диапазоне 0,5–2,0 нм после 1000 мин времени экспозиции. Слои, образованные из БТА и ТТА, были толще (до 2,0 нм), чем слои из *N*-аминометилзамещенных триазолов ( $\approx 0,5$  нм). Десорбция ИК была изучена качественно, при этом обнаружено, что она не превышала 20% адсорбированного материала. Исследование ToF-SIMS показало, что, в то время как БТА и ТТА адсорбировались в неизменном виде, *N*-аминометилзамещенные триазолы теряют свои аминотетильные хвосты при связывании, поскольку были обнаружены только сигналы, соответствующие триазольным фрагментам соединений.

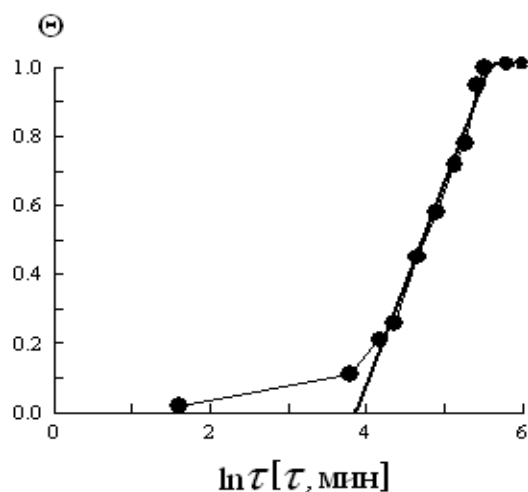
Авторы [43] эллипсометрическим методом установили адсорбцию полимерных пленок на полированных кристаллах кальцита в водных электролитах при pH 9. Эллипсометрические углы были преобразованы в адсорбированную массу с помощью модели оптического слоя. Эта модель учитывает шероховатость поверхности путем введения дополнительного поверхностного слоя. Обнаруживается, что адсорбированная масса насыщается около 4 мг/м<sup>2</sup>.

Для того чтобы более уверенно трактовать экспериментальные данные по величине изменения экспериментально определяемого угла  $\Delta$ , необходимо всегда оценивать толщину адсорбционного слоя и сравнивать эти изменения с размером молекулы ИК, определенной через длины связей ее составляющих. Это даёт возможность предполагать монослойное заполнение (при выходе изотермы на плато), образование комплексов либо формирование второго слоя. Зная толщину адсорбционного слоя и размеры молекулы, можно судить о положении адсорбированных молекул на поверхности адсорбента. Изотермы адсорбции органических соединений из растворов можно описать уравнением Фрумкина, Лангмюра или Темкина. Эти изотермы в области средних заполнений в логарифмических координатах спрямляются. Однако, если воспользоваться критерием Фишера для статистической оценки адекватности экспериментальных

результатов уравнениям Фрумкина и Тёмкина, можно показать, что в терминах статистических гипотез эти изотермы достоверны в области средних заполнений. Мы показали это в работе [34]. В связи с этим выбор изотермы часто зависит от воли исследователя. Основное условие – нужно выбрать такую изотерму адсорбции, которая наиболее полно описывала бы экспериментальные данные.

В обзоре [44] особое внимание уделяется трем принципиальным аспектам: адсорбции ИК на поверхности металла, ее связи с пассивностью защищаемого металла (сплава) и зависимости эффективности ИК от его химического строения. В обзорах [45–47] приведены примеры исследования эллипсометрическим методом адсорбции на поверхности металлов известных ИК: солей карбоновых и фосфоновых кислот, кислых диалкилфосфатов, а также азолов.

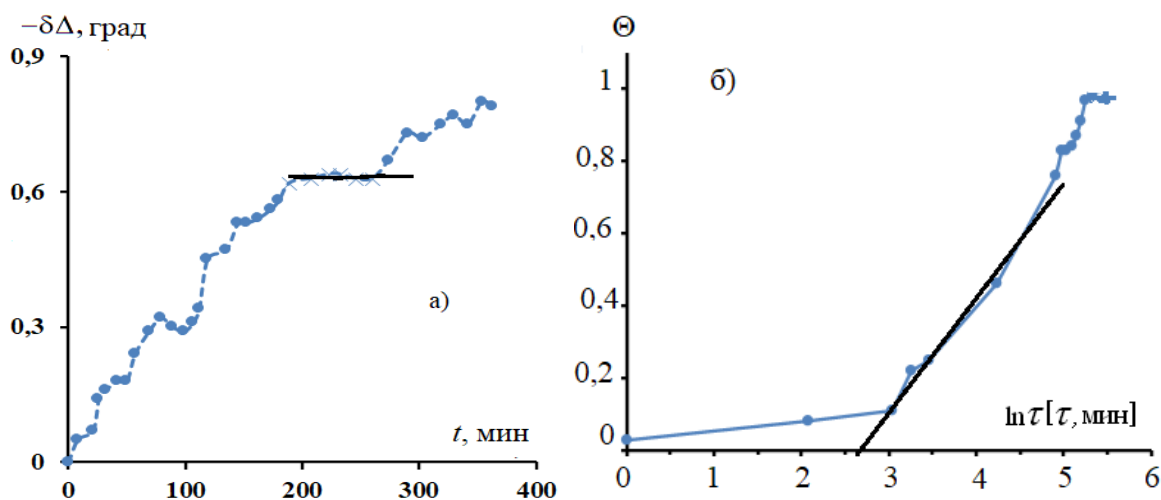
В работе [48] исследован ИК – ИФХАН-92, представляющий собой смесь производных триазола. Показано, что он обладает высокой адсорбционной способностью на меди, что доказано измерением его адсорбции эллипсометрическим методом *in situ* на окисленном электроде при  $E=0,0$  В в чистом ббр. Адсорбция этого ИК, как и других исследованных замещенных триазолов, адекватно описывается изотермой Тёмкина. Высокая величина его  $-\Delta G_a^0=76,3$  кДж/моль позволяет предположить формирование хемосорбционного слоя ингибитора на меди. В пользу этого свидетельствует и результат измерения кинетической изотермы адсорбции ингибитора при  $\lg C=-10,4$  моль/л, адекватно описываемая уравнением медленной хемосорбции Рогинского – Зельдовича (Рисунок 2) [49].



**Рисунок 2.** Кинетика изменения  $\Theta$  при адсорбции ИФХАН-92 на меди из его раствора с  $\lg C=-10,4$  моль/л.

Нами в [50] исследована возможность усиления адсорбционных, пассивирующих и защитных свойств производного пиридина доступными и

нетоксичными соединениями: полиэтиленгликолем (ПЭГ-115), 3-АТ и его 5-фторметил-производным на меди в нейтральных ббр и хлоридных растворах. Получена изотерма адсорбции ПЭГ-115 на окисленной поверхности меди. Ещё одним доводом в пользу предположения о формировании хемосорбционного слоя на меди в растворе ПЭГ-115 могут являться результаты измерения кинетики его адсорбции. При концентрациях, превышающих концентрацию, соответствующую монослою, происходит полислойное заполнение поверхности, на что указывают изменения эллипсометрического угла.



**Рисунок 3.** Кинетика изменения угла  $\Delta$  и  $\Theta$  при адсорбции ПЭГ-115 на меди из его раствора с  $\lg C = -5,53$ .

На Рисунке 3а приведена кинетика изменения угла при постоянной концентрации ПЭГ-115 в растворе  $\lg C = -5,53$ . Протяженный участок (от 190 от 260 мин) соответствует заполнению монослоя, после которого продолжается рост пленки.

На Рисунке 3б приведена зависимость квазиравновесной величины степени заполнения поверхности меди от логарифма времени адсорбции ПЭГ-115 при  $\lg C = -5,53$ . Здесь  $\Theta$  для ПЭГ-115 определили из изотермы адсорбции. На кинетических зависимостях можно выделить 3 участка: очень слабая зависимость  $\Theta$  от времени (накопление адсорбата), затем в области средних  $\Theta$  экспериментальная зависимость его от времени спрямляется в полулогарифмических координатах и, наконец, выход её на плато при  $\Theta$ , близких к 1,0.

### 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. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan and G. Kardas, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 9, 2902–2913. doi: [10.1016/j.corsci.2011.05.027](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027)
2. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Подгорнова, Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами, В сб. Итоги науки и техники, серия Коррозия и защита от коррозии, Изд. ВИНТИ, 1989, **15**, 132–177.
3. M.A. Quraishi, M.A. Wajid Khan, A. Ajmal and S. Muralidharan, Influence of substituted benzothiazoles on corrosion in acid solution, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, **26**, no. 12, 1253–1258.
4. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. 1996, Plenum Press, New York, 283 p.
5. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
6. M. Mahdavian and S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 5, 1720–1724. doi: [10.1016/j.electacta.2009.10.055](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.055)
7. G. Quartarone, L. Ronchin, A. Vavasori, C. Tortato and L. Bonaldo, Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.*, 2012, **64**, 82–89. doi: [10.1016/j.corsci.2012.07.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.008)
8. Ya.G. Avdeev, Nitrogen-containing five-membered heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for metals in solutions of mineral acids – A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 460–497. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-1)
9. I.A. Arkhipushkin, M.O. Agafonkina, L.P. Kazansky, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, Characterization of Adsorption of 5-carboxy-3-amino-1,2,4-Triazole towards Copper Corrosion Prevention in Neutral Media, *Electrochim. Acta*, 2019, **308**, 392–399. doi: [10.1016/j.electacta.2019.04.014](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.014)
10. Ya.G. Avdeev, Inhibitory protection of metals in acid solutions by pharmaceuticals. A critical review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 2543–2569. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-35](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-35)
11. Ya.G. Avdeev, Inhibitory protection of metals in acid solutions by hexamethylenetetramine. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 3, 1241–1267. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-3-13)
12. D.M. Jamil, N. Betti, E.M. Ali, A.H. Kadhum and A. Alamiery, Halogen-substituted thiazole-2-formaldehyde derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic media: a comparative study of adsorption behavior and inhibition efficiency, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 4, 2312–2333. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-4-32](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-4-32)

13. Lj. M. Vracar and D.M. Drazic, Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, 1669–1680. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00166-4)
14. S. Issaadi, T. Douadi and S. Chafaa, Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical investigation, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **316**, 582–589. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.08.050](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.050)
15. S. Vishwanatham and N. Haldar, Furfuryl alcohol as corrosion inhibitor for N80 steel in hydrochloric acid, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 2999–3004. doi: [10.1016/j.corsci.2008.08.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.005)
16. A. Khamis, M.M. Saleh, M.I. Awad and B.E. El-Anadouli, Enhancing the inhibition action of cationic surfactant with sodium halides for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corros. Sci.*, 2013, **74**, 83–91. doi: [10.1016/j.corsci.2013.04.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.026)
17. H. Huang, Z. Wang, Y. Gong, F. Gao, Z. Luo, S. Zhang and H. Li, Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution, *Corros. Sci.*, 2017, **123**, 339–350. doi: [10.1016/j.corsci.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.009)
18. R. Bostan, S. Varvara, L. Gařina and L.M. Muresan, Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution, *Corros. Sci.*, 2012, **63**, 275–286. doi: [10.1016/j.corsci.2012.06.010](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.010)
19. P. Song, X.-Y. Guo, Y.-Ch. Pan, S. Shen, Y. Sun, Y. Wen and H.-F. Yang, Insight in cysteamine adsorption behaviors on the copper surface by electrochemistry and Raman spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 2013, **89**, 503–509. doi: [10.1016/j.electacta.2012.11.096](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.096)
20. K. Shalabi, O.A. El-Gammal and Y.M. Abdallah, Adsorption and inhibition effect of tetraaza-tetradentate macrocycle ligand and its Ni (II), Cu (II) complexes on the corrosion of Cu10Ni alloy in 3.5% NaCl solution, *Colloids Surf., A*, 2020, **5**, 125653. doi: [10.1016/j.colsurfa.2020.125653](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125653)
21. Ya.G. Avdeev, A.Yu. Luchkin, and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of IFKhAN-92 Corrosion Inhibitor on Low Carbon Steel from Hydrochloric Acid Solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013, **49**, no. 7, 865–868. doi: [10.1134/S2070205113070046](https://doi.org/10.1134/S2070205113070046)
22. Ya.G. Avdeev, A.Yu. Luchkin, and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of IFKhAN-92 Inhibitor on Low Carbon Steel from Sulfuric Acid Solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, no. 7, 1244–1248. doi: [10.1134/S2070205120070035](https://doi.org/10.1134/S2070205120070035)
23. A. Kokalj, A generalized model of corrosion inhibition efficiency for multilayer adsorption, *Corros. Sci.*, 2026, **261**, 113626. doi: [10.1016/j.corsci.2026.113626](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2026.113626)
24. A. Kokalj, Estimating standard adsorption Gibbs energy from corrosion inhibition efficiencies: A case of multilayer adsorption, *Corros. Sci.*, 2026, **258**, 113323. doi: [10.1016/j.corsci.2025.113323](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2025.113323)
25. A. Kokalj, On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition, *Corros. Sci.*, 2023, **217**, 111112. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111112](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111112)

- 
26. I. Milosev, P. Taheri, B. Kapun, D.K. Kozlica, A. Mol and A. Kokalj, The effect of molecular structure of imidazole-based compounds on corrosion inhibition of Cu, Zn, and Cu-Zn alloys, *Corros. Sci.*, 2024, **240**, 112338. doi: [10.1016/j.corsci.2024.112328](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112328)
  27. Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and S.S. Vesely, Why we reject papers with calculations of inhibitor adsorption based on data on protective effects, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no. 2, 108–109.
  28. M.S. Walczak, P. Morales-Gil and R. Lindsay, Determining Gibbs energies of adsorption from corrosion inhibition efficiencies: Is it a reliable approach?, *Corros. Sci.*, 2019, **258**, 182–185. doi: [10.1016/j.corsci.2019.04.040](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.040)
  29. M. Dlouhy and A. Kokalj, Coordination of azole-type corrosion inhibitors with copper ions: A DFT study, *Corros. Sci.*, 2025, **257**, 113241. doi: [10.1016/j.corsci.2025.113241](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2025.113241)
  30. X. Guo, X. Zhang, L. Ma, Y. Li, J. Le, Z. Fu, L. Lu and D. Zhang, Understanding the adsorption of imidazole corrosion inhibitor at the copper/water interface by *ab initio* molecular dynamics, *Corros. Sci.*, 2024, **236**, 112237. doi: [10.1016/j.corsci.2024.112237](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112237)
  31. 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**, 6807–6813. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.03.097](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.097)
  32. M. Finšgar and D. Kek Merl, An electrochemical long-term immersion and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution, *Corros. Sci.*, 2014, **83**, 164–175. doi: [10.1016/j.corsci.2014.02.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.016)
  33. I.E. Salama, B.P. Binks, P.I. Fletcher and D.I. Horsup, Adsorption of benzyldimethyldodecylammonium chloride onto stainless steel using the quartz crystal microbalance and the depletion methods: an optimisation study, *Colloids Surf., A*, 2014, **447**, 155–165. doi: [10.1016/j.colsurfa.2014.01.034](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.034)
  34. Yu.I. Kuznetsov, L.B. Maksaeva, M.A. Petrunin and N.P. Andreeva, Adsorption of sodium phenylanthranilate on gold electrode from aqueous solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, **45**, no. 11, 1240–1244. doi: [10.1134/S1023193509110044](https://doi.org/10.1134/S1023193509110044)
  35. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Buffer Borate Solutions, *Russ. J. of Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 8, 1410–1417. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
  36. Ю.И. Кузнецов, Д.Б. Вершок и Н.П. Андреева, Влияние электродного потенциала меди на адсорбцию некоторых триазолов в боратном буфере, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, № 12, 20–25.
  37. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and D.B. Vershok, Adsorption of 2-mercaptobenzthiazol on copper and MNZh-5-1 alloy and their protection from corrosion in aqueous solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 1, 344–361. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-1-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-23)

- 
38. S.L. Cohen, V.A. Brusica, F.B. Kaufman, G.S. Frankel, S. Motakef and B. Rush, X-ray photoelectron spectroscopy and ellipsometry studies of the electrochemically controlled adsorption of benzotriazole on copper surfaces, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A 8**, 2417–2424. doi: [10.1116/1.576708](https://doi.org/10.1116/1.576708)
39. V. Sirtori, F. Zambon and L. Lombardi, XPS and ellipsometric characterization of zinc-BTA complex, *J. Electron. Mater.*, 2000, **29**, 463–467.
40. S. Jitian, The ellipsometrical study of adsorption-desorption of the corrosion inhibitors on metallic surfaces, *Rom. Rep. Phys.*, 2013, **65**, no. 1, 204–212.
41. M. Levin, P. Wiklund and C. Leygraf, Bioorganic compounds as copper corrosion inhibitors in hydrocarbon media, *Corros. Sci.*, 2012, **58**, 104–114. doi: [10.1016/j.corsci.2012.01.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.009)
42. M. Levin, P. Wiklund and H. Arwin, Adsorption and film growth of N-methylaminosubstituted triazoles on copper surfaces in hydrocarbon media, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **254**, 1528–1533. doi: [10.1016/j.apsusc.2007.07.023](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.023)
43. R. Longtin, L. Muresan, M. Porus, P. Maroni, S. Rentsch, M. Buri, P. Gane and M. Borkovec, Probing adsorption of sodium poly(acrylate) at the calcite–water interface by ellipsometry, *Colloids Surf., A*, 2011, **384**, 17–22. doi: [10.1016/j.colsurfa.2011.02.041](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.02.041)
44. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part I. Adsorption, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no. 4, 284–310. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-4-1)
45. 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)
46. 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 2. Adsorption of salts of organic acids and azoles, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 560–565. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-10)
47. Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина, Мониторинг эллипсометрических параметров для исследования адсорбции органических соединений на поверхности металлов из водных растворов, *Коррозия: защита материалов и методы исследования*, 2025, **3**, № 4, 1–16. doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-1-16](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-1-16)
48. Ю.И. Кузнецов, Х.С. Шихалиев, М.О. Агафонкина, Н.П. Андреева, А.М. Семилетов, А.А. Чиркунов, А.Ю. Потапов и В.Е. Соловьёв, Формирование пассивующих слоев замещёнными 1,2,4-триазола на меди в водных растворах и защита ими её от атмосферной коррозии, *Журнал физической химии*, 2017, **91**, № 12, 136–144. doi: [10.7868/S0044453717120147](https://doi.org/10.7868/S0044453717120147)

- 
49. М.И. Темкин, Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбированными молекулами, *Журнал физической химии*, 1941, **XY**, no. 3, 296–297.
50. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev. Inhibition of the corrosion of metals by additions of bicyclic triazolopyrimidine in neutral chloride solutions. Part 3. Enhancement of the protective capacity of a bicyclic triazolopyrimidine by adding polyethylene glycol and triazoles, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2026, **15**, no. 2, 35–51. doi: [10.17675/2305-6894-2026-15-2-3](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2026-15-2-3)

---

## Methods for Studying the Adsorption of Organic Compounds in Corrosion Studies. A Brief Review

**N.P. Andreeva\* and Yu.I. Kuznetsov**

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

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

### **Abstract**

This article presents a literature review on methods for obtaining adsorption isotherms for organic compounds on metal surfaces from corrosive environments. Approaches that assume a direct relationship between inhibition efficiency and surface coverage are considered. In some studies, the adsorbate surface coverage is determined from gravimetric measurements. Inhibition efficiency was also determined by comparing anodic current densities with and without inhibitors at a constant concentration. Examples of the use of electrochemical impedance spectroscopy, ellipsometry, piezoelectric quartz microbalance, and theoretical calculations in the analysis of organic compound adsorption are also provided.

**Keywords:** *adsorption isotherm, corrosion inhibitor, free energy of adsorption, research methods.*

УДК 620.197.3

## **Блокировочный и активационный эффекты при ингибировании коррозии. Взаимное влияние компонентов смесевых ингибиторов. Обзор**

**А.Ю. Лучкин, Н.Н. Андреев\* и О.А. Гончарова**

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

### **Аннотация**

Рассмотрено современное состояние «формальной теории» ингибирования коррозии. Показано, что ингибиторная защита может происходить за счет экранирования поверхности металла и роста энергии активации коррозионного процесса. Общий коэффициент торможения коррозии определяется произведением парциальных коэффициентов торможения по блокировочному и активационному механизмам. Установлено, что для систем, спектры электрохимического импеданса которых описываются эквивалентной схемой Мансфелда, возможна количественная оценка парциальных коэффициентов торможения по обоим механизмам. Анализируются формулы, для оценки взаимного влияния компонент бинарных смесей ингибиторов (аддитивность, синергизм, антагонизм) по данным о степенях или коэффициентах защиты металла, а также временах предотвращения коррозии, для смесей и ее составляющих. Смещение не взаимодействующих друг с другом камерных ингибиторов сопровождается ростом эффективности защиты относительно компонент.

**Ключевые слова:** *ингибирование коррозии, формальная теория, блокировочный и активационный механизмы, взаимное влияние компонентов смесевых ингибиторов, аддитивность, синергизм, антагонизм.*

Поступила в редакцию 10.04.2026 г. После доработки 13.04.2026 г.; Принята к публикации 13.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-17-31](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-17-31)

### **Введение**

Вопросы, вынесенные в заглавие данного обзора, относятся к общим закономерностям ингибиторной защиты металлов, корректным независимо от природы используемых веществ, условий и сред их действия, и касаются так

называемой «формальной теории ингибирования коррозии». Этот термин появился в 70-х годах прошлого века после публикации [1]. Отметим, что многие закономерности, подпадающие под понятие «формальной теории», были известны задолго до этого. К ним можно отнести, например, электрохимические механизмы ингибирования за счет:

- торможение катодного процесса;
- торможения анодного процесса;
- торможения обоих процессов одновременно;
- активации катодного процесса, приводящей к пассивации металла [2].

В рамках данного обзора мы не станем останавливаться на этих хрестоматийных положениях. Наше внимание будет акцентировано на менее знакомых научной общественности аспектах ингибирования коррозии. За последнее время, наибольшее развитие формальная теория получила в части:

- диагностики механизмов торможения коррозии за счет экранирования поверхности металла и роста энергии активации коррозионного процесса;
- взаимного влияния компонент смесевых ингибиторов.

### **Ингибирование коррозии за счет экранирования поверхности металла и роста энергии активации коррозионного процесса**

Важнейшее положение формальной теории касается механизмов ингибиторной защиты. В соответствии с [3] она может быть связана с экранированием поверхности металла адсорбированным ингибитором («блокировочный» механизм) и/или связанным с адсорбцией ростом энергии активации коррозионного процесса («энергетический» или, как сейчас принято его называть, «активационный» механизм). Следуя за авторами [4], рассмотрим коррозию как гетерогенный химический процесс. Его скорость ( $K$ ) описывается уравнением:

$$K = b \cdot S \cdot \exp(-W_{\text{акт}} / RT), \quad (1)$$

где  $b$  – коэффициент, зависящий от концентрации коррозионных агентов в системе,  $S$  – активная поверхность металла,  $W_{\text{акт}}$  – эффективная энергия активации коррозии,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Очевидно, что торможение коррозии может происходить за счет:

- снижения  $b$ , т.е. концентрации коррозионных агентов в среде;
- снижения  $S$ , т.е. блокировки, по крайней мере, части поверхности (блокировочное действие);
- увеличения  $W_{\text{акт}}$  на неблокированной поверхности (активационное действие).

Такой подход позволяет определить связь общего замедления коррозии и парциальных коэффициентов ее торможения по описанным выше механизмам.

Для металла в исходном состоянии (надстрочный индекс «ис») запишем:

$$K^{\text{ис}} = b^{\text{ис}} \cdot S^{\text{ис}} \cdot \exp(-W_{\text{акт}}^{\text{ис}} / RT). \quad (2)$$

Пусть металл подвергается обработке, тормозящей коррозию – ингибиторной или иной. Для обработанного металла (индекс «об») запишем:

$$K^{об} = b^{об} \cdot S^{об} \cdot \exp(-W_{акт}^{об} / RT). \quad (3)$$

Разделим (2) на (3) и получим:

$$\frac{K^{ис}}{K^{об}} = \frac{b^{ис} \cdot S^{ис}}{b^{об} \cdot S^{об}} \cdot \frac{\exp(-W_{акт}^{ис} / RT)}{\exp(-W_{акт}^{об} / RT)}. \quad (4)$$

Отметим, что  $K^{ис}/K^{об}$  – не что иное, как общий коэффициент торможения коррозии, который принято обозначать буквой  $\gamma$ . При этом  $b^{ис}/b^{об}$  – кратность снижения  $K$  за счет изменения концентрации в системе коррозивных веществ. Обозначим эту величину  $\gamma_{конц}$ .  $S^{ис}/S^{об}$  – кратность снижения  $K$  за счет изменения площади активной поверхности металла, т.е. за счет блокировочного механизма, или  $\gamma_{бл}$ . Соотношение  $\exp(-W_{акт}^{ис} / RT) / \exp(-W_{акт}^{об} / RT)$  – кратность снижения  $K$  из-за роста энергии активации коррозии или  $\gamma_{акт}$ .

Учитывая введенные обозначения получаем:

$$\gamma = \gamma_{конц} \cdot \gamma_{бл} \cdot \gamma_{акт}. \quad (5)$$

Уравнение (5) справедливо не только ингибиторов, но для любого вида обработки металла. При этом парциальные и общее  $\gamma$  могут отличаться от единицы, как в сторону больших, так и меньших значений.

Введение ингибитора в коррозивную среду или обработка им металла по определению [5] не влияет на содержание основных коррозивных продуктов и, следовательно, величину  $b$ . Таким образом, в случае ингибиторной защиты  $\gamma_{конц} = 1$ , а (5) приводится к виду:

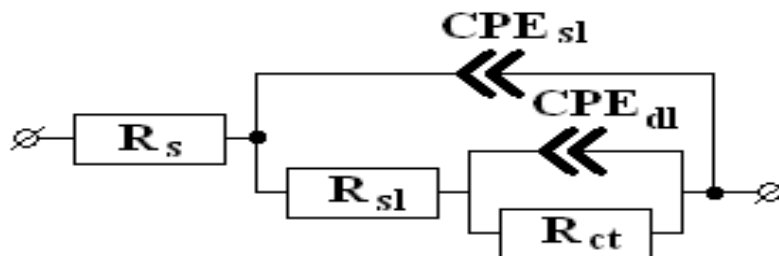
$$\gamma = \gamma_{бл} \cdot \gamma_{акт}. \quad (6)$$

Выше приведен упрощенный вывод (6). Более строгие выкладки, приводящие к тому же результату даны в [1, 3]. Здесь важен факт, что общий коэффициент торможения коррозии  $\gamma$  ингибитором определяется произведением парциальных коэффициентов торможения  $\gamma_{бл}$  и  $\gamma_{акт}$ . При этом  $\gamma_{акт}$ , в свою очередь, может быть определено, как произведение коэффициентов торможения за счет различных факторов, влияющих на  $W_{акт}$  [3].

Долгое время описанные выше положения теории оставались неостребованными. Это связано со сложностью экспериментального определения парциальных коэффициентов торможения  $\gamma_{бл}$  и  $\gamma_{акт}$ . Механизмы действия ингибиторов оценивали не с позиций эффектов, описанных выше, а с точки зрения их влияния на анодный и катодный процессы коррозии, оцененного в ходе поляризационных измерений. Можно было лишь качественно диагностировать

наличие существенного вклада в защиту активационного механизма, если ингибитор смещал потенциал коррозии.

Ситуация изменилась несколько лет назад в связи с развитием методов электрохимического импеданса. Показано, что его спектры во многих случаях, связанных с ингибиторной обработкой металлов, описываются модифицированной схемой Мансфельда [6–8]:



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.

В [9] предложено характеризовать парциальные коэффициенты торможения коррозии ингибитором для систем, спектры электрохимического импеданса которых описываются приведенной выше эквивалентной схемой, выражениями:

$$\gamma_{\text{бл}} = R_{sl}^{\text{об}} / R_{sl}^{\text{ис}} \quad (7)$$

и

$$\gamma_{\text{акт}} = R_{ct}^{\text{об}} / R_{ct}^{\text{ис}} \quad (8)$$

В отношении  $\gamma_{\text{бл}}$  такое приближение корректно и несет точную информацию о механизме процесса защиты, в первую очередь о  $\Theta$  – степенях заполнения поверхности слоями, блокирующими ее. Действительно, при блокировке поверхности верно:

$$\Theta = 1 - 1 / \gamma_{\text{бл}} \quad (9)$$

При этом блокировать поверхность могут адсорбционные (моно- или полимолекулярные) и/или оксидно-гидроксидные слои, формирующиеся при ингибиторной обработке. Поэтому отождествлять  $\Theta$  со степенью заполнения поверхности ингибитором в общем случае нельзя.

Сложнее обстоят дела с активационным механизмом торможения коррозии. Величина  $\gamma_{\text{акт}}$  учитывает изменение сопротивления переноса заряда фарадеевской реакции на всей поверхности. Таким образом, в нее уже входит изменение номиналов  $R_{\text{ст}}$  эквивалентной схемы, обусловленное блокировкой части поверхности ингибитором. Следовательно, сравнение величин  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}$ , вопреки выводам [9], не позволяет сделать однозначный вывод о доминировании блокировочного или активационного механизма ингибирования.

Для того чтобы точнее оценить торможение процесса коррозии по активационному механизму авторы [4] ввели новую характеристику:  $\gamma_{\text{акт}}^*$  – истинный коэффициент торможения коррозии по активационному механизму, учитывающий сокращение активной поверхности при ее блокировке ингибитором. Его можно рассчитать, сравнив удельные сопротивления, относящиеся к поверхности, где протекает фарадеевский процесс:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = R_{\text{ст}}^{\text{об}*} / R_{\text{ст}}^{\text{ис}}, \quad (10)$$

где  $R_{\text{ст}}^{\text{об}*}$  – сопротивление переноса заряда на обработанном образце с учетом его активной поверхности  $(1-\Theta)$ , то есть:

$$R_{\text{ст}}^{\text{об}*} = (1-\Theta)R_{\text{ст}}^{\text{об}}. \quad (11)$$

Величина  $R_{\text{ст}}^{\text{ис}}$  относится к полной геометрической поверхности (нет блокировки), т.е. для нее корректировка не требуется.

Подставляя  $R_{\text{ст}}^{\text{об}*}$  в уравнение (10), авторы [4] получили:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = (1-\Theta) \cdot R_{\text{ст}}^{\text{об}} / R_{\text{ст}}^{\text{ис}} = (1-\Theta) \cdot \gamma_{\text{акт}}. \quad (12)$$

Комбинация уравнения (9) и (12), дает:

$$\gamma_{\text{акт}}^* = \gamma_{\text{акт}} / \gamma_{\text{бл}}. \quad (13)$$

Величина  $\gamma_{\text{акт}}^*$  характеризует торможение коррозии на неблокированной в результате обработки металла поверхности. В связи с этим сопоставление  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}^*$  позволяет сделать вывод о механизме торможения коррозии, более корректный, чем при сравнении величин  $\gamma_{\text{бл}}$  и рассчитанным по уравнению (8)  $\gamma_{\text{акт}}$ .

Если  $\gamma_{\text{бл}} > \gamma_{\text{акт}}^*$ , то коррозия тормозится преимущественно по блокировочному механизму, если  $\gamma_{\text{бл}} < \gamma_{\text{акт}}^*$  – по активационному. Соизмеримые величины  $\gamma_{\text{бл}}$  и  $\gamma_{\text{акт}}^*$  свидетельствуют о смешанном механизме защиты.

При этом расчет общего коэффициента торможения коррозии следует проводить по уточненной формуле:

$$\gamma = \gamma_{\text{бл}} \cdot \gamma_{\text{акт}}^* = \gamma_{\text{бл}} \cdot \gamma_{\text{акт}} / \gamma_{\text{бл}} = \gamma_{\text{акт}}. \quad (14)$$

Очевидно, что при подстановке в (14) уравнения (8) получается:

$$\gamma = R_{\text{ct}}^{\text{об}} / R_{\text{ct}}^{\text{ис}}. \quad (15)$$

Другими словами, суммарный защитный коэффициент ингибитора определяется отношением сопротивлений фарадеевского процесса обработанного и исходного образцов одинаковой площади, непосредственно рассчитанных из эквивалентной схемы Мансфельда.

Сказанное выше меняет отношение и к расчету степени защиты металла  $Z$  за счет его ингибиторной обработки:

$$Z = 1 - 1/\gamma = 1 - 1/\gamma_{\text{акт}} = (R_{\text{ct}}^{\text{об}} - R_{\text{ct}}^{\text{ис}}) / R_{\text{ct}}^{\text{об}}. \quad (16)$$

Отметим, что необходимым и достаточным условием корректности описанного выше метода определения механизмов ингибирования коррозии является возможность адекватного описания спектров электрохимического импеданса модифицированной схемой Мансфельда.

Таким образом, подобно тому, как разработка поляризационных методов позволила оценивать парциальные коэффициенты торможения коррозии за счет влияния кинетику анодного и катодного процессов коррозии, развитие спектроскопии электрохимического импеданса в ряде случаев позволяет оценивать коэффициенты защиты металла по активационному и блокировочному механизмам.

### **Взаимное влияние компонент смесевых ингибиторов. Диагностические критерии**

Существует два основных подхода к разработке эффективных ингибиторов коррозии. Первый связан поиском новых индивидуальных соединений. В его основе может лежать эмпирический перебор (скрининг) потенциальных ингибиторов или выбор эффективных соединений, основанный на использовании полуколичественных зависимостей «структура–свойства» [10–17].

С практической точки зрения этот подход сейчас ограничен. Большинство производимых промышленно и относительно дешевых соединений давно опробованы, как ингибиторы. Синтез же новых соединений, как правило, затратен, организационно и аппаратно сложен.

Второй подход основан на использовании смесей соединений. Это могут природные вещества или искусственно созданные композиции.

Использование природных смесей лежит в основе так называемых «зеленых» ингибиторов [18–21]. Им посвящено большое количество публикаций исследователей из стран с развитой аграрной, но слабо развитой химической промышленностью. Как правило «зеленые» ингибиторы уступают по эффективности лучшим искусственно созданным смесевым препаратам на основе промышленно производимых соединений.

Некоторое время оба описанных выше подхода развивались параллельно. Сейчас смесевые ингибиторы доминируют. Важно, что их промышленное производство

подразумевает использование простого технологического оборудования: емкостей с перемешивающими устройствами и, не всегда, подогревом.

Компоненты современных смесевых ингибиторов коррозии дополняют и, в идеальном случае, усиливают защитное действие друг друга. Усиление защитного действия составляющих смесевых ингибиторов принято называть «синергизмом». Значительное количество исследовательских работ содержат этот термин уже в заглавии [22–27]. Тем не менее его корректное использование требует четкого определения критериев аддитивности, усиления и ослабления (антагонизма) защитного действия компонент смесей.

Судя по всему, первой работой, рассматривающей диагностические критерии взаимодействия компонент смесевых ингибиторов, является [28]. В ней для бинарных смесей ингибиторов 1 и 2, не взаимодействующих друг с другом, предложено выражение:

$$Z_{\text{см}} = Z_1 + Z_2 - Z_1 Z_2, \quad (17)$$

где  $Z$  – степень защиты металла, а подстрочные индексы «см», «1» и «2» относятся к смеси и ее компонентам. Неравенства:

$$Z_{\text{см}} > Z_1 + Z_2 - Z_1 Z_2 \quad (18)$$

и

$$Z_{\text{см}} < Z_1 + Z_2 - Z_1 Z_2 \quad (19)$$

по заключению Арамаки и Хакермана свидетельствуют о синергизме и антагонизме компонент соответственно. Отметим, что вывод критериального выражения взаимного влияния ингибиторов в работе [28] отсутствует.

При оценке взаимного влияния ингибиторов, эффективность которых характеризуется коэффициентами торможения коррозии  $\gamma$ , в работе [29] предложено использовать выражение:

$$\gamma_{\text{см}} = \gamma_1 \cdot \gamma_2. \quad (20)$$

Оно просто выводится алгебраически. Здесь и далее мы будем использовать введенную выше индексацию: «см», «1» и «2». Кроме того, введем индекс «0», относящийся к опытам, проведенным в отсутствии ингибиторов.

В [29] Экилик и Чиков рассматривали систему, где ингибиторы 1 и 2 по отдельности тормозят коррозию в  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  раз соответственно. Если скорость общей коррозии в изучаемой среде без ингибиторов составляет  $K_0$ , то введение в нее ингибитора 1 приведет к торможению коррозии до величины:

$$K_1 = K_0 / \gamma_1. \quad (21)$$

Введение ингибитора 2, при отсутствии взаимного влияния 1 и 2 вызовет торможение коррозии до величины:

$$K_{\text{см}} = K_1 / \gamma_2, \quad (22)$$

т.е., еще в  $\gamma_2$  раз. Тогда:

$$K_{\text{см}} = \frac{K_0}{\gamma_1 \cdot \gamma_2}. \quad (23)$$

Из этого уравнения следует:

$$K_0 / K_{\text{см}} = \gamma_1 \cdot \gamma_2. \quad (24)$$

Учитывая, что

$$K_0 / K_{\text{см}} = \gamma_{\text{см}}. \quad (25)$$

правомерно (20). При этом неравенства

$$\gamma_{\text{см}} > \gamma_1 \cdot \gamma_2 \quad (26)$$

и

$$\gamma_{\text{см}} < \gamma_1 \cdot \gamma_2 \quad (27)$$

отражают синергизм и антагонизм ингибиторов 1 и 2 соответственно.

Выражение (20) легко преобразуется к форме, предложенной в [28]. Учитывая взаимосвязь  $\gamma$  и  $Z$ :

$$\gamma_1 = \frac{1}{1 - Z_1}, \quad (28)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{1 - Z_2}, \quad (29)$$

$$\gamma_{\text{см}} = \frac{1}{1 - Z_{\text{см}}}, \quad (30)$$

и подставив (28)–(30) в (20), получим критериальное выражение, предложенное Арамаки и Хакерманом.

Не всегда удобно оценивать эффективность ингибиторов величинами  $Z$  или  $\gamma$ . Часто, например, в случае ингибиторов атмосферной коррозии, для этого используют время до появления на металле первых визуально заметных коррозионных поражений, т.е. время полной защиты ( $\tau$ ). При этом аддитивность защитного действия компонент бинарного ингибитора определяется выражением:

$$\tau_{\text{см}} = \tau_1 \cdot \tau_2 / \tau_0. \quad (31)$$

Вывод (31) приведен в [30–31]. Пусть, пишут авторы, первые коррозионные поражения на металле становятся визуально заметны при переходе в окидно-гидроксидную форму металла массы  $M$  с площади  $s$ . Тогда скорость коррозионного процесса, определяющего появление первого коррозионного поражения на металле в отсутствие ингибиторов, можно выразить, как:

$$K_0 = \frac{M}{s \cdot \tau_0}. \quad (32)$$

Для ингибиторов 1, 2 и их смеси правомерно:

$$K_1 = \frac{M}{s \cdot \tau_1}, \quad (33)$$

$$K_2 = \frac{M}{s \cdot \tau_2}, \quad (34)$$

$$K_{\text{см}} = \frac{M}{s \cdot \tau_{\text{см}}}. \quad (35)$$

Тогда:

$$\gamma_1 = K_0 / K_1 = \left[ \frac{M}{s\tau_0} \right] / \left[ \frac{M}{s\tau_1} \right] = \tau_1 / \tau_0, \quad (36)$$

$$\gamma_2 = K_0 / K_2 = \left[ \frac{M}{s\tau_0} \right] / \left[ \frac{M}{s\tau_2} \right] = \tau_2 / \tau_0, \quad (37)$$

$$\gamma_{\text{см}} = K_0 / K_{\text{см}} = \left[ \frac{M}{s\tau_0} \right] / \left[ \frac{M}{s\tau_{\text{см}}} \right] = \tau_{\text{см}} / \tau_0. \quad (38)$$

При этом (20) преобразуется к виду:

$$\tau_{\text{см}} / \tau_0 = \frac{\tau_1}{\tau_0} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_0} = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0^2} \quad (39)$$

или, в итоге, к выражению (31).

Если

$$\tau_{\text{см}} > \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0}, \quad (40)$$

то речь идет о синергизме, т.е. способности ингибиторов 1 и 2 усиливать защитное действие друг друга. Напротив,

$$\tau_{\text{см}} < \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0} \quad (41)$$

свидетельствует об антагонизме и взаимном ослаблении защитного действия.

В некоторых случаях для количественной оценки взаимного влияния компонент смесей удобно использовать коэффициент  $\alpha$ :

$$\alpha = \gamma_{\text{см, изм}} / \gamma_{\text{см, расч}}, \quad (42)$$

или при оценке эффективности ингибиторов через  $\tau$ :

$$\alpha = \tau_{\text{см, изм}} / \tau_{\text{см, расч}}, \quad (43)$$

где подстрочный индекс «изм» относится к экспериментально измеренным значениям, а «расч» – к величинам, рассчитанным по формулам (20) или (31).  $\alpha > 1$  говорит о синергизме, а  $\alpha < 1$  об антагонизме защитного действия. Чем сильнее отклонения  $\alpha$  от 1, тем более выражено взаимное влияние компонентов.

Отдельный интерес представляет анализ критериальных уравнений типа (20) и (31). В отсутствие каких-либо взаимодействий, защитные свойства смеси ингибиторов всегда превосходят защитные свойства отдельных компонентов.

Смешаем два ингибитора, т.е. соединения, каждое из которых тормозит коррозию ( $\gamma_1 > 1$  и  $\gamma_2 > 1$ ). Тогда  $\gamma_{\text{см}} = \gamma_1 \cdot \gamma_2 > \gamma_1$ . Аналогично,  $\gamma_{\text{см}} > \gamma_2$ . Для объемных электролитов вывод довольно очевиден и не имеет особого практического смысла. Ситуация обстоит приблизительно так. Смешиваем  $n$  граммов ингибитора 1 и  $m$  граммов ингибитора 2.  $n+m$  граммов смеси будут в отсутствие взаимодействий 1 и 2 лучше защищать металл, чем  $n$  граммов 1 и  $m$  граммов 2. При смешении возрастает содержание ингибитора в системе, что ведет к увеличению его защитного действия. Иначе обстоит дело с так называемыми камерными ингибиторами [31–33].

Их использование – разновидность парофазной ингибиторной защиты от атмосферной коррозии. Она заключается в воздействии на металлы паров малолетучих в обычных условиях ингибиторов в герметичных объемах (камерах) при повышенных температурах. При оптимальном подборе ингибитора и условий (температуре и продолжительности) обработки на металлах из газовой фазы формируются наноразмерные адсорбционные слои, способные после извлечения изделий из камеры длительное время предотвращать их атмосферную коррозию. Существенно, что толщина, а также строение адсорбционных слоев камерных ингибиторов, и, как следствие, их антикоррозионное последствие определяются составом газовой фазы в камере. Он не зависит для смесей ингибиторов, не взаимодействующих друг с другом, ни от соотношения компонентов, ни от их общего содержания в камере. Таким образом, при камерной защите металлов смешение не взаимодействующих друг с другом ингибиторов 1 и 2 всегда сопровождается ростом

эффективности защиты относительно компонент. Алгебраически это выглядит следующим образом:

$$\tau_{\text{см}} = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0} > \tau_1, \quad (44)$$

поскольку  $\tau_2/\tau_0 > 1$ . Аналогично:

$$\tau_{\text{см}} = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_0} > \tau_2, \quad (45)$$

так как  $\tau_1/\tau_0 > 1$ .

Таким образом, в случае камерных ингибиторов для создания смесей с защитными свойствами, превышающими защитные свойства компонентов, синергетические взаимодействия компонент желательны, но не обязательны. Более того, выигрыш эффективности иногда можно получить, смешивая соединения, характеризующиеся  $\alpha < 1$ .

Все приведенные выше формулы касаются бинарных смесей. Это простейшая и максимально удобная для анализа модель. Однако несложные алгебраические преобразования [34] позволяют вывести соответствующие критериальные зависимости и распространить подход на смеси трех и более компонентов.

## Выводы

1. К «формальной теории» следует отнести общие закономерности и механизмы ингибирования коррозии, корректные независимо от природы используемых соединений, условий и сред их действия.
2. С точки зрения формальной теории ингибирование коррозии может происходить за счет экранирования поверхности металла и роста энергии активации коррозионного процесса. При этом общий коэффициент торможения коррозии определяется произведением парциальных коэффициентов торможения по блокировочному и активационному механизмам.
3. Для систем, спектры электрохимического импеданса которых описываются эквивалентной схемой Мансфельда, возможна количественная оценка парциальных коэффициентов торможения коррозии по блокировочному и активационному механизмам и определение доминирующего механизма.
4. Существует два основных подхода к разработке эффективных ингибиторов коррозии. Первый связан поиском новых индивидуальных соединений. Вторым, более распространенным – основан на использовании смесей соединений.
5. Анализируются формулы, для оценки взаимного влияния компонент бинарных смесей ингибиторов (аддитивность, синергизм, антагонизм) по данным о степенях или коэффициентах защиты металла, а также временах предотвращения коррозии, определенным для смесей и ее составляющих.

6. В случае камерных ингибиторов для создания смесей с защитными свойствами, превышающими защитные свойства компонентов, синергетические взаимодействия компонент желательны, но не обязательны. Смешение не взаимодействующих друг с другом камерных ингибиторов в широком диапазоне условий сопровождается ростом эффективности защиты относительно компонент.

### Финансирование

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

### Список литературы

1. Л.И. Антропов, Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии, *Защита металлов*, 1977, **13**, no. 4, 387–399.
2. И.Л. Розенфельд, *Ингибиторы коррозии*, М.: Химия, 1977, 352 с.
3. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев: Техніка, 1981, 183 с.
4. 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)
5. ISO 8044-1989, Corrosion of metals and alloys – Vocabulary.
6. F. Mansfeld, M.W. Kendig and S. Tsai, Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies, *Corrosion*, 1982, **38**, no. 11, 570–580.
7. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, no. 3, 187–202.
8. T.M. Nahir, Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications, Eds. E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
9. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Veselyi, 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)
10. В.П. Григорьев и В.В. Экилик, *Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии*, Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1978, 184 с.
11. В.В. Экилик и В.П. Григорьев, *Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии*, Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1984, 194 с.
12. Yu.I. Kuznetsov, *Organic inhibitors of corrosion of metals*, N.Y.: Plenum Press, 1996, 283 p.
13. S. Hadisaputra, A.D. Irham, A.A. Purwoko and S. Hamdiani, QSPR models for pyrimidine-based corrosion inhibitors in acid medium, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 3, 1458–1481. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-3-6)

14. B. El Ibrahimi, A. Jmiai, K. El Mouaden, R. Oukhrib, A. Soumoue, S. El Issami and L. Bazzi, Theoretical evaluation of some  $\alpha$ -amino acids for corrosion inhibition of copper in acidic medium: DFT calculations, Monte Carlo simulations and QSPR studies, *J. King Saud Univ. Sci.*, 2020, **32**, no. 1, 163–171. doi: [10.1016/j.jksus.2018.04.004](https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.04.004)
15. A. Sadeghi, M. Shariatmadar, S. Amoozadeh, A.M. Nahavandi and M. Mahdavian, Unlocking the potential of FTIR for corrosion inhibition prediction exploiting principal component analysis: Machine learning for QSPR modeling, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2025, **169**, 105998. doi: [10.1016/j.jtice.2025.105998](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.105998)
16. E.E. Ebenso, C. Verma, L.O. Olanakanmi, E.D. Akpan, D.K. Verma, H. Lgaz, L. Guo, S. Kaya and M.A. Quraishi, Molecular modelling of compounds used for corrosion inhibition studies: a review, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, no. 36, 19987–20027. doi: [10.1039/d1cp00244a](https://doi.org/10.1039/d1cp00244a)
17. R.L. Camacho-Mendoza, L. Feria, L.Á. Zárate-Hernández, J.G. Alvarado-Rodríguez and J. Cruz-Borbolla, New QSPR model for prediction of corrosion inhibition using conceptual density functional theory, *J. Mol. Model.*, 2022, **28**, no. 8, 238. doi: [10.1007/s00894-022-05240-6](https://doi.org/10.1007/s00894-022-05240-6)
18. A.K. Badawi and I.S. Fahim, A critical review on green corrosion inhibitors based on plant extracts: Advances and potential presence in the market, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1385–1406. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-2)
19. M.W. Faraj and A. Alamiery, Palm oil as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 465–477. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-1)
20. M. Sheydaei, The use of plant extracts as green corrosion inhibitors: A review, *Surfaces*, 2024, **7**, no. 2, 380–403. doi: [10.3390/surfaces7020024](https://doi.org/10.3390/surfaces7020024)
21. L.T. Popoola, Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review, *Corros. Rev.*, 2019, **37**, no. 2, 71–102. doi: [10.1515/correv-2018-0058](https://doi.org/10.1515/correv-2018-0058)
22. M. Hosseini, S.F.L. Mertens and M.R. Arshadi, Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, no. 7, 1473–1489. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00246-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00246-9)
23. B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li and Y. Lin, Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water, *Corros. Sci.*, 2015, **94**, 6–20. doi: [10.1016/j.corosci.2014.11.035](https://doi.org/10.1016/j.corosci.2014.11.035)
24. Q.H. Zhang, Y.Y. Li, Y. Lei, X. Wang, H.F. Liu, and G.A. Zhang, Comparison of the synergistic inhibition mechanism of two eco-friendly amino acids combined corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil and gas production, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **583**, 152559. doi: [10.1016/j.apsusc.2022.152559](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152559)
25. N. Zavaleta-Gutierrez, N. Ñique-Gutierrez and E. Polo-Briceño, Effect of temperature, concentration, and synergism on the inhibition behavior of *Opuntia ficus-indica* mucilage for P11 steel corrosion in 1 M HCl solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 1610–1644. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-12)

- 
26. C. Mahmoud, E.M. Bouissoui, F. Bouhlal, N. Labjar, I. Merimi, S. Kaya, B. El Ibrahim, M. Chellouli, A. Dahrouch and S. El Hajjaji, Synergistic effects of aminotris(methylene phosphonic acid) and  $Zn^{2+}$  on the carbon steel corrosion in acid media: An experimental and theoretical approach, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1245–1281. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-24)
  27. S. GK, J.M. Jacob, R. P and A.R. J.R, Synergistic effect of salts on the corrosion inhibitive action of plant extract: a review, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2021, **35**, no. 2, 133–163. doi: [10.1080/01694243.2020.1797336](https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1797336)
  28. K. Aramaki and N. Hackerman, Inhibition mechanism of medium-sized polymethyleneimine, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, no. 5, 568–574.
  29. V.V. Ekilik and O.V. Chikov, Diagnostic criteria of the mutual effect of inhibitors of acid corrosion of metals, *Prot. Met.*, 1991, **27**, no. 1, 59–68.
  30. A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova and N.N. Andreev, Mixed inhibitors: mutual influence of components, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2022, **58**, no. 7, 1249–1254. doi: [10.1134/S2070205122070085](https://doi.org/10.1134/S2070205122070085)
  31. 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 chamber protection of zinc and steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 771–779. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-24)
  32. 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, **7**, no. 2, 203–212. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
  33. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 657–672. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12)
  34. A. Kokalj, Considering the concept of synergism in corrosion inhibition, *Corros. Sci.*, 2023, **212**, 110922. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110922](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110922)

---

## **Blocking and activation effects in corrosion inhibition. Mutual effect of components of mixed inhibitors. Review**

**A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev\* and O.A. Goncharova**

*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](mailto:n.andreev@mail.ru)*

### **Abstract**

The current state of the “formal theory” of corrosion inhibition is considered. It is shown that inhibitor protection can be achieved by shielding the metal surface and increasing the activation energy of the corrosion process. The overall corrosion inhibition coefficient is determined by the product of the partial coefficients of corrosion inhibition by the blocking and activation mechanisms. It is demonstrated that the quantitative estimation of the partial inhibition coefficients for both mechanisms is possible for systems whose electrochemical impedance spectra are described by the Mansfeld equivalent circuit. The formulas are analyzed to evaluate the mutual interaction of the components of binary inhibitor mixtures (additivity, synergism, antagonism) using data on the degrees or coefficients of metal protection for the mixtures and their components, as well as corrosion protection times. Mixing chamber inhibitors that do not interact with each other is accompanied by an increase in protection efficiency compared to the individual components.

**Keywords:** *corrosion inhibition, formal theory, blocking and activation mechanisms, mutual effect of components of mixed inhibitors, additivity, synergism, antagonism.*

УДК 620.193:678.01

## Самовосстанавливаемые цинк-наполненные эпоксидные композиты для антикоррозионных покрытий. Обзор

В.А. Щелков\* и А.Б. Ильин

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

*\*E-mail: [tehnolog@roc.or.ru](mailto:tehnolog@roc.or.ru)*

### Аннотация

Модификация полимерных композитов микроглобулами, микрокапсулами, микродобавками, адаптирующимися к воздействию агрессивных сред, позволяет реализовать градиентное распределение свойств полимерных матриц, селективно реагирующих с компонентами агрессивной среды. Рост защитного действия цинк-протекторных грунтовок обусловлен формированием чередующихся слоев оксидов цинка, гидроксидов цинка и его сложной соли – симонколлеита. Эффективный механизм самовосстановления адаптивных композитов и недопущение проникновения  $\text{Cl}^-$  до подложки обусловлено образованием симонколлеита в хлоридных средах и самозалечиванием с его помощью дефектов эпоксидных антикоррозионных покрытий.

**Ключевые слова:** самовосстановление, эпоксидный композит, цинк-наполненное покрытие, микроглобулы, микрочастицы, микрокапсулы, ингибитор коррозии, симонколлеит, оксид цинка.

Поступила в редакцию 02.06.2026 г. После доработки 04.06.2026 г.; Принята к публикации 04.06.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-32-66](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-32-66)

### Введение

К настоящему времени анализу самовосстанавливающихся/самозалечивающихся композитов и покрытий из них посвящен ряд статей [1–3] и обзоров [4–7] рассматривающих принципы конструирования и особенности их эксплуатации.

Развитие этого научного и технического направления достигло уровня, когда уверенность разработчиков композитов Structeryx Inc. в их исследованиях позволило утверждать, что ими разработан самовосстанавливающийся композит со сроком службы 500 лет (с ремаркой [2] – при необходимости восстановления раз в год).

Среднегодовой темп роста рынка самовосстанавливающихся полимеров оценивается в диапазоне 20–25% в период 2026–2035 гг. Ожидается, что к 2035 году объем рынка достигнет \$13–27 млрд, стартуя с \$ 3,6 млрд в 2026 году [8].

Авторы [9] обращают внимание на то, что увеличение срока службы покрытия, благодаря эффекту самозалечивания всего лишь на 25%, с 12 до 15 лет, может привести к экономии затрат почти на 33%. Причем для жидкого заживляющего агента на основе эпоксидной, силоксановой и/или алкидной смол, заключенных в микрокапсулы достижимо снижение коррозии на 65% в хлоридных средах морских трубопроводов [9].

Для полимерных композитов наиболее уязвимым местом авторы [10] считают полимерную матрицу. Именно в матрице образуются трещины при нагрузках на протяжении длительного срока эксплуатации. При этом дефекты образуются на микроуровне, не видны невооруженным глазом, и их восстановление затруднено.

Известны традиционные способы [11–17] оптимизировать свойства полимерной матрицы модификацией как внутримолекулярного строения полимерной сетки, так и надмолекулярной микроструктуры, введением в олигомерную систему термопластов, эластомеров и нано- и микромодификаторов, однако это не обеспечивает самовосстановление или самозалечивания микроповреждений.

В настоящее время научные принципы и технологические подходы к восстановлению поврежденной полимерной матрицы внутри материала широко представлены в обзорах научно-технической литературы [18] и делятся [10], основываясь на общем механизме залечивания дефекта на два класса – внешний и внутренний.

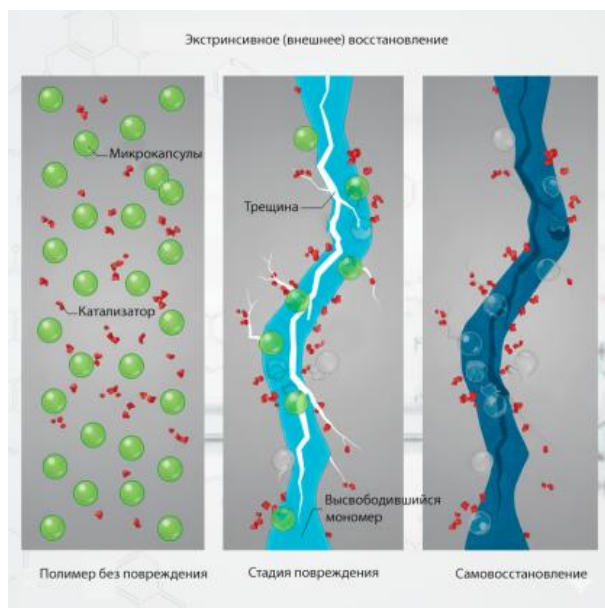
Внешнее самозалечивание (Рисунок 1) выполняют термопласты или реактопласты в виде введенных в композит микрокапсул, оболочка которых теряет герметичность при зарождении проходящей через них трещины и выделяющийся активный агент капсулирует дефект, пору, вершину трещины.

Внутреннее самовосстановление (Рисунок 2) обеспечивают ковалентные и нековалентные химические связи (реакция Дильса–Альдера и водородные связи) с их обратимым разрывом и восстановлением и частичным восстановлением структуры материала.

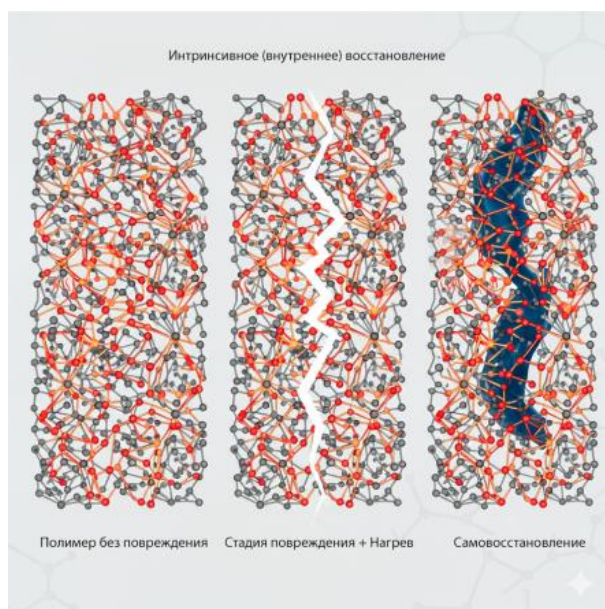
При этом капсулирование специальных реагентов, которые автоматически высвобождаются в ответ на повреждение материала, классифицируют как автономные системы, а поскольку для активации реакция Дильса–Альдера и перестроения сети водородных связей требуется энергия извне, инфракрасный нагрев или ультрафиолетовое излучение [19], эти системы являются неавтономными.

Эффект самовосстановления особенно важен для композитных покрытий, состоящих из нескольких компонентов, включая активные и/или микрокапсулированные добавки, способные адаптироваться к воздействию

агрессивной среды, и/или нескольких функциональных слоев с градиентом гидрофильных/гидрофобных свойств.



**Рисунок 1.** Экстринсивное (внешнее) восстановление. Вольная интерпретация. Автор: Gemini AI. Источник: gemini.google.com [3].



**Рисунок 2.** Интринсивное (внутреннее) восстановление. Вольная интерпретация. Автор: Gemini AI. Источник: gemini.google.com [3].

Эти модифицирующие сочетания придают материалу эмерджентные характеристики, отличные от свойств его отдельных составляющих, и которые не могут быть выведены из анализа отдельных компонентов/слоев, а возникают только в результате их взаимодействия в системе антикоррозионного покрытия.

Антикоррозионные градиентные покрытия эффективно используются для защиты технологического оборудования от экстремальных температур и высоких концентраций кислот, солей, окислителей, особенно в условиях резких скачков давления и концентраций агрессивных растворов.

Благодаря селективности действия таких гидрофильно/гидрофобных покрытий, длительная антикоррозионная защита возможна для сложных многокомпонентных органоминеральных смесей солей, нефти и нефтепродуктов и кислых газов и паров, в том числе в зоне ватерлинии и границы агрессивных жидкостей с паровоздушными смесями.

Способы модификации адаптивных композитов и антикоррозионных покрытий из них введением микроглобул, микрочастиц и микрокапсул рассмотрены нами на примере широко применяемых в антикоррозионной практике цинк-наполненных эпоксидных композитов и покрытий.

### **Модификация эпоксидов микроглобулами эластомеров**

В случае модификации эластомерами, например, система полилактид–полибутиленадипинаттерефталат [20] или упрочнение эпоксидных смол каучуками такими как, семейство СКН – жидкие бутадиенакрилонитрильные каучуки с концевыми карбоксильными группами [21–24] метакрилированный бутадиенстирольный каучук [25], каучуки с концевыми аминов-, эпокси-, гидроксид- и виниловыми группами [26] и рядом других [27], отмечается повышение ударной вязкости как множественным крэйзингом (пластическая деформация полимеров формирующая фибриллярную пористую ориентированную структуру), так и сильным сдвиговым течением в матрице [25].

Кроме того, в зависимости от степени сшивки эпоксидной матрицы реализуются механизмы торможение развития дефектов напряженными прядями каучука, соединяющими стенки трещины. При этом в полимере также возникает наведенная сдвиговая деформация в матрице в результате явления кавитация каучука [28] ввиду трехосного растяжения вокруг вершины, что высвобождает деформацию перед трещиной вплоть до диффузного сдвигового течения.

Вторичный механизм упрочнения модифицированных каучуком эпоксидных смол, который эффективен в основном при сочетании с вышеописанными механизмами, является ветвление трещины на множество вторичных трещин. При этом интенсивность локального напряжения в главной трещине распределяется по множеству других направлений и/или отклоняет магистральное движение от главной плоскости распространения, особенно, для смол с высокой плотностью сшивания, модифицированных относительно крупными жесткими частицами.

Прогностические модели механизмов упрочнения, позволяющие реализовывать оптимальную стратегию упрочнения для эпоксидных систем [25] включают:

- модель взаимодействия частиц каучука [29, 30];

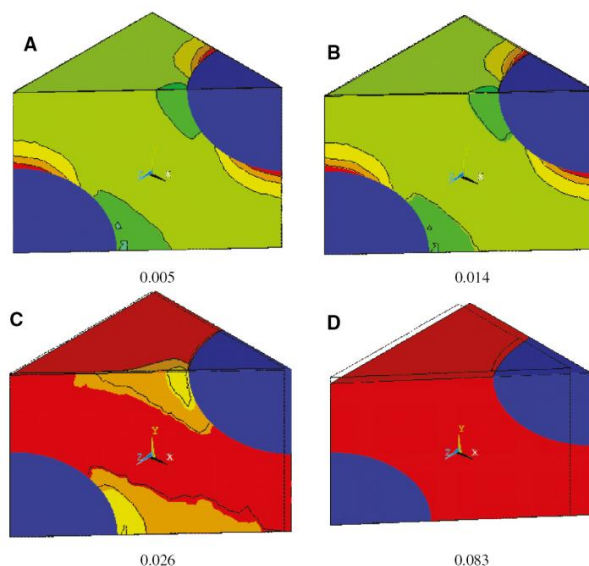
• модель сдвиговых полос, взаимно усиливающих растяжение каучука при пластической дилатации [30], когда наблюдается увеличение объема материала при растяжении в высокоэластическом состоянии [31], а при больших деформациях возникает необратимое увеличение свободного объема [32];

• модель торможения частицами каучука при совместном локализованном образовании сдвиговых полос при пластическом росте [33, 34];

• модель экранирования вершины трещины [35];

• модель дилатационного течения [36], когда при своем вязком течении полимер накапливает как необратимые, так и обратимые высокоэластические деформации.

Эти теоретические представления обосновывают новые разработки в области модифицированных каучуком эпоксидных смол (Рисунок 3) [37–41].



**Рисунок 3.** Отображение [37] возникновения и развития полос сдвига, а также напряженное состояние при различных одноосных растягивающих нагрузках.

### **Модификация эпоксидов микрокапсулами ингибиторов коррозии. Фосфонаты**

Как известно, небольшие, микронных размеров, глобулы жидких эластомеров более эффективны для упрочнения эпоксидных матриц, чем крупные частицы размером в десятки микрон. При этом реализуется механизм упрочнения, когда магистральная трещина разветвляется на множество вторичных трещин.

Однако такое ветвление микротрещин, а также возникновение полостей в фазе эластомеров и расслоения по границе глобула/смола создают условия для увеличения сорбции агрессивной среды, росту скорости диффузии наиболее активных компонентов растворов электролитов и ускорению процесса коррозионного разрушения адгезионных связей покрытия с подложкой.

Введение «лечащих» капсул, содержащих реакционноспособные мономеры и/или олигомеры в матрицу или формирование матриц композитов из эпоксидных

витримеров Дильса–Альдера, называемых [42] «третьим состоянием полимера», позволяет в определенной мере устранить те недостатки, которые возможны только при физико-механической модификации эластомерами.

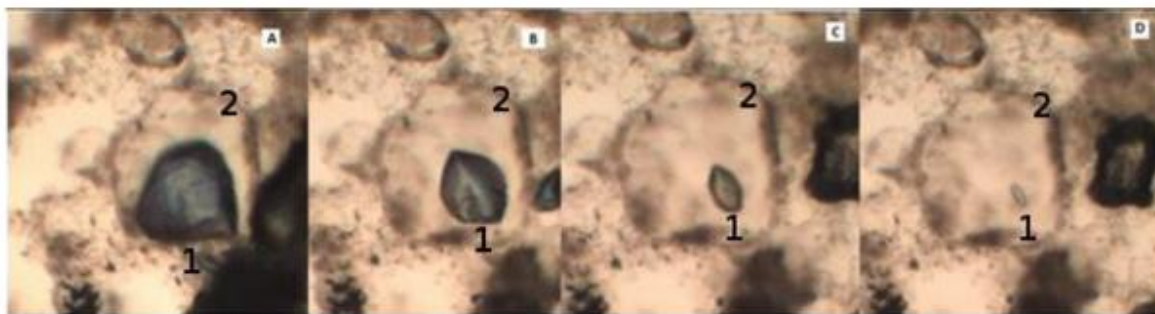
Витример – это «изящный мост» между термопластами (жидкий каучук) и реактопластами (сшитая эпоксидная смола), у которого внутри эпоксидной матрицы существует сшитая полимерная сетка, но которая благодаря реакции Дильса–Альдера, при нагревании начинает вести себя динамично, перестраивая связи, но не разрушая своей целостности [20].

Известны витримеры содержащие ковалентно связанные фосфонаты [43], мультиаминные мономеры [44], полибензоксазин [45], полиротаксаны [46], натуральную олифу в оболочках из мочевино-формальдегидного олигомера [47].

Значительный потенциал самозалечивания обеспечивают физико-химические решения [48] вводящие ингибитор коррозии или накипеобразования в виде микрокапсул в эпоксидный композит для формирования антикоррозионных покрытий на подложках. Это решение позволяет преодолевать ограничения однократного заживления [49], поскольку традиционная не ингибированная капсула состоит из небольшого запаса содержащихся внутри нее и быстро расходуемых капсулянтов непродолжительного действия [50].

В [23] изучен перенос растворов фосфорсодержащих ингибиторов коррозии в эпоксидных покрытиях и показано, что диффузионные профили распределения фосфоновых кислот имеют ступенчатый (определяемый в литературе также как обрывной, резкий, скачкообразный, не плавный, не фииковский) вид фронта характерный для минеральных и органических кислот. При этом величины скорости проникновения фосфоновых кислот сопоставимы со значениями, характерными для неорганических кислот, в частности, фосфорной.

Введение солей фосфоновых кислот в виде микроскопических капсул в покрытие позволяет инициировать десорбцию из капсул и диффузию ингибитора на подложку «по требованию» [51] с начальной стадии контакта капсулы с потоком воды и до образования стабильного потока ингибитора (Рисунок 4).

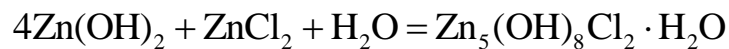
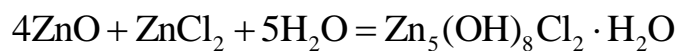


**Рисунок 4.** Процесс (слева направо) растворения в воде кристаллов фосфоновой кислоты (1), содержащейся внутри оболочки микрокапсулы (2) [51].

## Модификация эпоксидов микродобавками, реагирующими с агрессивной средой. Симонколлеит

В настоящее время [52] подробно исследованы особенности селективного растворения и проанализированы продукты окисления цинка в процессе коррозии покрытий на основе цинковых сплавов, и особенно, симонколлеит (гидроксохлорид цинка  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ), как эффективный антикоррозионный агент экологичного «зеленого» типа.

В хлоридных средах образование симонколлеита протекает по двум известным реакциям с оксидом или гидроксидом цинка:



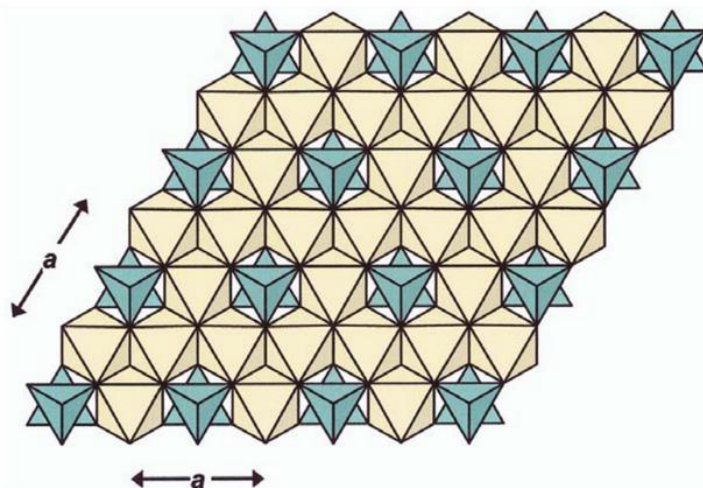
На Рисунке 5 представлен лист из октаэдров Zn(1) и тетраэдров Zn(2) образующих структуру симонколлеита [53].

Оптимальный синтез симонколлеита происходит при слабощелочном pH, в то время как образованию ZnO способствует более высокое начальное молярное соотношение OH:Zn и при 50°C система немедленно достигает равновесия, симонколлеит образуется в результате реакции продуктов ZnO или Zn(OH)<sub>2</sub>. Промежуточный продукт содержит большую часть ZnO и меньшую часть Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> и/или Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, нейтрализует HCl [54]. На толщину образующихся пластин симонколлеита влияет конечный уровень pH, который регулируется равновесием между растворением и повторным осаждением симонколлеита в слабощелочных условиях при 50°C. При начале реакции и низком pH Zn(OH)<sub>2</sub> вступает в реакцию с избытком ZnCl<sub>2</sub>, но при высоком pH Zn(OH)<sub>2</sub> сначала дегидратируется в ZnO, а затем вступает в реакцию с ZnCl<sub>2</sub>. Можно получить чистый симонколлеит, имея начальное молярное соотношение менее 1,5 OH:Zn, что приводит к конечному значению pH 5 ÷ 6 и получаемые пластины малых размеров эффективны для адсорбции ионов, например, Na из солевого раствора, а большие размеры пластин интересны для создания барьерных эффектов [54].

В водных средах, с концентрацией 3–5% NaCl (модельная НАСЕ пластовая вода нефтяных и газовых месторождений) граница области устойчивости симонколлеита приходится на область с pH 3 ÷ 4. Для симонколлеита при концентрации  $C_{Cl^-} = 1$  моль/л область устойчивой пассивности цинка сдвигается на четыре единицы pH в более кислую область по сравнению с чистой водой [55].

В горячей и холодной воде систем водоснабжения на поверхности термодиффузионных цинковых покрытий происходит образование [56] гидроцинкита (гидрокарбонат цинка  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  [57]), а в хлоридсодержащих средах образование симонколлеита. При этом в среде 3% NaCl стационарный потенциал покрытий, при уменьшении их толщины с 45 до 15 мкм, смещается в положительную

область, а ток коррозии симбатно снижается по мере приближения к толщине 15 мкм, затем увеличивается. При этом ток коррозии, с увеличением выдержки в агрессивной среде хлоридов с 5 до 30 сут, уменьшается. Такое самовосстановление защитного действия покрытий может быть обусловлено особенностями распределения фазового и элементного составов по толщине покрытия и самозалечиванием пор и дефектов пломбированием продуктами коррозии.



**Рисунок 5.** Структура симонколлеита [53].

При этом, как отмечается в [58, 59] образование устойчивой пленки симонколлеита на цинковых покрытиях на стальных подложках в хлоридсодержащих средах обусловлено отсутствием текстуры в верхнем слое железцинковой  $\delta$ -фазы и присутствием в составе покрытия железа. При пассивации цинковых покрытий растворами силиката натрия, содержащими ионы  $\text{Cr}^{+3}$  и  $\text{Co}^{+3}$ , симонколлеит образуется при концентрации раствора 6 мл/л и продолжительности пассивации 30 сек, что повышает долговечность покрытия [60].

Для диффузионных слоев покрытий, сформированных в расплаве цинка, легированном оловом (0,1%), симонколлеит покрывает диффузионный слой и защищает его от разрушения [61].

Однако, описанные для различных регионов мира в обзоре [62] антикоррозионные покрытия (Пк) являются чисто металлическими [63], в них не используются полимерные связующие и не рассматривается процесс образования продуктов коррозии непосредственно в матрице полимерной грунтовки, эмали, Пк или композита служащего их основой.

Интерес к продуктам взаимодействия цинка с агрессивной средой, таким как гидроцинкит, симонколлеит или гордаит (гидрохлоридсульфат цинка и натрия  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), возникающим под воздействием кислых газов или анионов кислот  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , обусловлен тем, что эти соединения, кристаллизуясь (кристаллы симонколлеита образованы из базального пинакоида  $\{001\}$  и ромбоэдров

{101} и {012} [64], в форме  $[Mf_2]_4$  [53]) в объеме полимера или мономера, могут заполнять пространственные дефекты полимерной матрицы.

Морфологический контроль получения регулярных и однородных гексагональных хлопьев симонколлеита возможен в водной ионной жидкости гидрохлорида, содержащего аминогруппу бетаина  $((CH_3)_3N^+CH_2COOH \cdot Cl^-)$  с регулированием образования 0,5–5 мкм микрокристаллов симонколлеита [65].

В полимерных матрицах на основе ионообменных смол [66], содержащих, подобно эпоксидным композитам и покрытиям, функциональные группы, такие как четвертичные аммониевые или аминогруппы, возможно направленное формирование нанокристаллов симонколлеита с размерами 3–20 нм.

Для частиц носителя из полиаминокислот [67] с размером менее 150 мкм симонколлеит наслаивается кристаллами размером около 2 мкм и, сорбируясь, быстро заполняет пористые остеооструктуры. Причем для некоторых полиаминокислотных рецептур матрицы носителя наблюдается быстрый залповый выброс и насыщение остеооструктуры ионами  $Zn^{2+}$  с высокой защитной концентрацией.

В [68] отмечается, что для цинкового покрытия в солевом тумане, рентгенограмма, наряду с симонколлеитом, оксидом и гидроксидом цинка, показывает наличие сильного окислителя – перхлората цинка  $Zn(ClO_4)_2$ . Потенциал окислительно-восстановительной полуреакции  $ClO_4^-/ClO_3^-$  с участием  $Zn(ClO_4)_2$  различен для кислой и щелочной среды, и составляет  $E_0 = +1,201$  В для  $pH = 0$  и  $E_0 = +0,374$  В для  $pH = 14$  [69]. Возможный вклад этого процесса в термодинамику образования и кристаллизации симонколлеита в порах покрытия и окислительно-восстановительную стойкость слоев покрытия следует учитывать [70] при прогнозировании эффективности их защитного действия.

В [71] отмечается, что симонколлеит как стабильный побочный продукт при синтезе  $ZnO$  образует гексагональные пластинчатые и стержнеобразные наноструктуры с размером кристаллитов 40–46 нм, длиной частиц 0,4–6,5 мкм и диаметром 73–300 нм [72, 73].

Хотя симонколлеит является продуктом коррозии цинка в морской среде, благодаря расположению его структурных слоев поперек оси и двумерной проекции слоев на плоскость [53], в процессе эволюции антикоррозионного покрытия он может рассматриваться как возникающий в слое покрытия наноразмерный наполнитель [74, 75], возможно со свойствами защиты от коррозии [76]. Такое предположение базируется на том факте, что смесь сульфатных аналогов симонколлеита, гидраты сульфатов гидроксида цинка  $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ , при анализе [76] потенциодинамических поляризационных кривых и измерении поляризационного сопротивления, демонстрируют повышение защитной способности гальванических покрытий по отношению к стальной подложке.

Ромбоэдрический симонколлеит при температуре 37°C и  $pH$  7,27 обеспечивает в биотканях скачкообразный выброс ионов  $Zn^{2+}$  с концентрацией 350–404 ммоль/л в

течении 3–6 сут, превращается при этом в моноклинный гидроксид цинка  $Zn_5(OH)_{10} \cdot 2H_2O$  [77] и ускоряет залечивание повреждений коллагеновых слоев.

Симонколлеит образует покрытие на никелевом пенографене [78] в гидротермальных условиях при  $90^\circ C$  в течение 16 ч, в том числе с образованием на поверхности кристаллогидратов  $K_8Z_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  в присутствии катионов  $K^+$ , и также способен покрывать оксиды  $Co_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $RuO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $V_2O_5$ , что позволяет предполагать возможность формирования прочных покрытий на нержавеющей сталях.

Мезопористый наноструктурированный композит симонколлеита с оксидом титана  $TiO_2$  [79] демонстрирует высокую фотохимическую активность для одновременного фотокаталитического получения водорода из сточных вод и с одновременным обесцвечиванием красителя Ремазол Красный F3В (натриевая соль нафталиндисульфоновой кислоты) как модели разложения органических реагентов.

Тонкие пленки симонколлеита, приготовленные при температуре  $85^\circ C$ , выступают в качестве сенсора чувствительного к водороду, при  $[H_2]$  200 ppm и температуре  $250^\circ C$  время отклика и восстановления составляет 90 и 180 сек соответственно [80]. Для сравнения время отклика и восстановления наностержней  $ZnO$  составляет 200 и 800 сек соответственно, а при  $150^\circ C$  эти времена возрастают до 12–16 мин. Можно ожидать, что при эксплуатации цинкнаполненного покрытия в воде систем горячего водоснабжения ( $60$ – $96^\circ C$ ), формирующийся слой или микрофибриллы оксида цинка и/или симонколлеита (в соленой воде) будут взаимодействовать с водородом в течение 100–1000 ч.

Было обнаружено [81], что система оксид цинка/симонколлеит создает синергетический эффект индукции образования активных форм кислорода в солевой органической среде, таких как молекулы перекиси водорода  $H_2O_2$ , гидроксил-радикалы  $HO^\bullet$ , ион-радикалы кислорода  $O_2^{\bullet-}$  и ионы пероксинитрита  $ONOO^-$ . Синергетическое образование столь сильных радикальных и перекисных форм активного окислителя следует учитывать при создании адаптивных эпоксидных композитов, предусматривая в их составе антиоксиданты.

При потенциостатическом исследовании катодной коррозии цинка [82] также отмечают образование активных форм кислорода  $O_2$ ,  $H_2O_2$  и  $HO_2^-$ , при этом продукты коррозии образовывались под действием симонколлеита, что близко к потенциалу разомкнутой цепи, а электрохимический отклик характеризуется анодными свойствами. При отрицательных потенциалах плотность тока остается катодной на протяжении всей поляризации, а отложения на поверхности электрода состоят почти исключительно из  $ZnO$  и снижают катодную активность.

Исследовано [83] электрохимическое поведение слаболегированной стали, с покрытие симонколлеитом, отдельно и в гальванической паре с цинком. В растворе 5%  $NaCl$  для pH 7–9 симонколлеит на стали ингибирует катодное восстановление кислорода, при этом плотность гальванического тока между  $Zn$  и сталью защищенной

симонколлеитом снижается более чем двукратно. В растворах  $\text{NaHCO}_3$ , при pH 11 полярность между Zn и сталью меняется на противоположную, наблюдается нестабильность симонколлеита в этих условиях и его превращение в углеродсодержащие соли.

В хлоридных средах появление  $\text{Fe}^{2+}$  изменяет морфологию осадка, чередуя листы состоящие из симонколлеита и листы состоящие из сложной соли – гидроксихлорида цинка и железа  $[\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe(III)}_x(\text{OH})_2]_x + [\text{Cl}^-]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [84] рентгеноаморфного вида, а при дальнейшем увеличении концентрации железа в осадке появляется феррит  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , а затем магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [52]. При появлении  $\text{Fe}^{3+}$  образуется  $\text{ZnO}$ , а осаждения симонколлеита не происходит, но благодаря близости ионных радиусов и электроотрицательности железа и цинка, может быть сформирован достаточно стабильный компактный слой на основе триоктаэдрических гидроксидов [84].

Таким образом, симонколлеит, как продукт взаимодействия хлоридов из внешней среды, с внутренними активными цинксодержащими добавками в композите, может эффективно реализовать механизм самозалечивания полимерных Пк на микро- и макроуровне, пломбуя своими кристаллами проницаемые поры или разупрочняющие зоны в объеме и царапины или трещины на поверхности Пк.

Для сложных солей явление самозалечивания или самовосстановления было отмечено для известкового раствора римских сооружений [85], в котором кристаллы пластинчатого стратлингита (алюмосиликат кальция) растут в межфазные зоны, где могут развиваться трещины. Реакция синтеза сложной соли симонколлеита на поверхности частиц цинка в хлоридных средах протекает через образование оксида цинка, который изучен с точки зрения собственных антикоррозионных свойств рядом авторов.

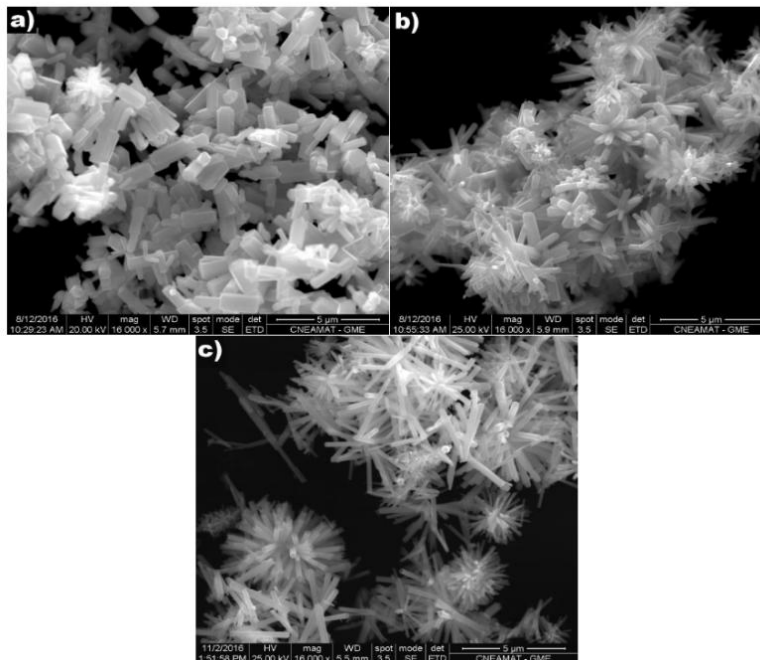
Рассмотрим целесообразность введения в состав эпоксидных композитов нано- или микродисперсных порошков оксида цинка или целенаправленного формирования на поверхности частиц цинка нанослоев его оксида.

## Оксид цинка

Оксид цинка, названный алхимиками «философская шерсть – *lana philosophica*» из-за его волокнистого строения и белых пушистых хлопьев, известен со второй половины I в. [86].

Особенности формообразования волокон/хлопьев  $\text{ZnO}$ , полученных [72] из ацетата цинка  $\text{ZnO-Ace}$ , нитрата цинка  $\text{ZnO-Nit}$  и хлорида цинка  $\text{ZnO-Chl}$  представлены в виде фотоизображений сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 6).

Обзор [87] рассматривает широкий круг применения оксида цинка, в том числе для создания композитов и формирования покрытий и, в том числе, полимерных покрытий различного назначения.



**Рисунок 6.** Особенности формообразования образцов ZnO, полученных [72] из ацетата цинка ZnO-Ace, нитрата цинка ZnO-Nit и хлорида цинка ZnO-Chl.

Отмечается [88, 89] формирование в покрытиях наноструктур оксида цинка в форме цветков или снежинок состоящих из множества нанолистов, наностержней, сфер и призм, объединенных в трехмерную иерархическую структуру с уникальными физическими и химическими свойствами.

Иерархически грубый композит ZnO–PDMS [90] позволяет создавать полимерные покрытия, поверхность которых отталкивает как воду, так и масла. Эти поверхности являются суперомнифобными, то есть отталкивают практически любые жидкости, в том числе неньютоновские, чья вязкость зависит от скорости движения. Поверхность композита ZnO–PDMS имеет статические углы контакта  $>140^\circ$  для капель обеих жидкостей и имеют низкие углы скатывания как для водяных ( $<5^\circ$ ), так и для масляных ( $<20^\circ$ ) капель [90].

Исследователи [91] создали новый тип суперомнифобного материала, способного отталкивать агрессивные жидкости при экстремальных деформациях, путем лазерного формирования на поверхности силоксанового эластомера микровыступов и шероховатой текстуры, которые препятствуют прилипанию жидкостей. Такие покрытия, работающие в химически агрессивных средах, сохраняют суперомнифобные свойства при растяжении до 400% от первоначальной длины и выдерживает более 5000 циклов растяжения и восстановления без потери способности отталкивать кислоты, щелочи и растворители [91].

Регулирование иерархического роста наночастиц ZnO может контролироваться путем инъекции реагентов, которые адсорбируются на поверхность частиц [92].

Лиганды, содержащие реакционноспособные группы, такие как тиольные или кислотные фосфоновые, сорбируются поверхностью частиц и замедляют своим барьером скорость роста наночастиц ZnO.

Уменьшения размера частиц цинка с 6 мкм до 31 нм приводит [93] к повышенной коррозионной стойкости в растворах хлоридов цинковых покрытий с полиакриламидом. Это обусловлено ростом объемной доли границ зерен и атомы цинка на границах зерен обладают более высокой активностью, что способствует эффективному образованию защитной пленки с гидрофобной наностержневой структурой, ускоряя образование слоя гидроксида хлорида цинка. Авторы [93] описывают его как симонколлеит  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  на поверхности нанокристаллического цинкового покрытия, что соответствует как современным представлениям, так и ранним работам [94, 95].

При формировании ZnO в виде нанопроволок образование и рост кристаллов ZnO может происходить под контролем роста кристаллов сульфида цинка в виде смеси вюрцита и сфалерита [96], двух полиморфных модификаций сульфида цинка с различной кристаллической структурой. Такое явление интересно с точки зрения эксплуатации цинкнаполненных полимерных покрытий в условиях агрессивного воздействия сероводорода, в том числе в хлоридных средах нефтедобычи.

При замене части цинковой пыли (3–8 мкм) в эпоксидном покрытии на 5 масс. % анилинового олигомера и/или 0,5 масс. % оксида графена возникает синергетический эффект [97], потенциально позволяющий заменить 45 масс. % цинка при сохранении аналогичных показателей защиты от коррозии. Однако, авторы [97] отмечают, что используемая ими коммерческая цинковая пыль полностью свободна от оксида цинка. Кристаллическая структура Zn была подтверждена с помощью рентгенограммы порошка, где семь характерных пиков (дифракционных максимумов – рефлексов под углом  $2\theta$  между падающим и дифрагированным отраженным рентгеновским пучком в дифрактометре) появились на значениях  $2\theta = 36,3; 38,9; 42,3; 54,3; 70,1; 70,6$  и  $77,0$ , что соответствует (002), (100), (101), (102), (103), (110) и (004) плоскости. Это свидетельствует об отсутствии окисления Zn до ZnO, для которого характерны пики  $31,7; 34,3; 36,18; 47,47; 56,54; 62,82$  и  $67,92$  или (110), (002), (101), (102), (110), (103) и (112) плоскости гексагонального ZnO [98].

В промышленных условиях сложно ожидать, что вся коммерческая цинковая пыль полностью свободна от оксида цинка и поэтому хочется надеяться, что синергетический эффект исследованный в [97] сохранится при наличии оксида цинка.

Известны попытки [99] снизить содержание цинка в антикоррозионных грунтовках до уровня 2%, однако, имея высокую водостойкость, такие грунтовки демонстрируют низкую солестойкость в связи с тем, что протекторная защита не реализуется. Высокоэффективная технология формирования таких грунтовок предусматривающая одновременное электроосаждение металлов и полиэлектролитов и приводящая к электрохимическому выделению цинка на защищаемой подложке,

тем не менее не позволяет обойтись без дополнительного нанесения сверху полимерного самозалечивающегося слоя. Кроме эффекта самозалечивания, такой слой, выступая элементом градиентно-селективной системы покрытий [11, 12] формирует градиент гидрофильных/гидрофобных свойств и селективно отделяет хлориды в диффузионном потоке и исключает их выход на подложку.

Модифицированный порошок цинка (95,1–97,7 масс. %; 7–160 мкм) с поверхностной мелкозернистой пленкой из частиц активного оксида цинка (0,03–0,15 мкм) [100] сорбирует на развитой поверхности водород, который способствует восстановлению оксидов железа на стальной подложке. При этом максимальный защитный эффект слоя цинка толщиной 100–110 мкм достигается при  $[ZnO]$  2,1–4,8 масс. % и  $[H_2]$  2,6–3,1 мг/л.

Для наночастиц оксида цинка (0,04–0,09 мкм) вводимых [101] в состав эпоксидных покрытий кислотного отверждения (канифоле-терпено-стирольно-малеиновый аддукт КТСМА; температура +120°C, время 45 мин) в сверхмалых количествах 0,01–0,02 масс. % многократно повышается стойкость покрытий к воде и 3%-ному водному раствору хлорида натрия, их твердость, прочность при ударе и адгезия. Авторы [101] объясняют 2–4-кратный рост характеристик покрытия тем, что исходные стальные подложки имеют на поверхности естественный оксид железа, с которым могут взаимодействовать не только функциональные группы наносимой эпоксидной смолы, но и активные поверхности наночастиц. Предложена гипотеза образования надмолекулярной структуры разработанных покрытий по типу взаимопроникающих сеток, когда наночастицы ZnO, имея на своей поверхности полярные группы, взаимодействуют с эпоксидными и гидроксильными группами. При этом образуется пространственная система физических связей, дополнительных к химическим связям отвердитель/смола.

Можно также высказать предположение, что столь эффективное воздействие столь малых количеств наночастиц ZnO обусловлено также особенностями полимерного и олигомерного строения «зеленого» отвердителя [102].

Для полиуретановых покрытий с  $[ZnO]$  7,5% является верхним концентрационным пределом, поскольку для этих образцов [103] после длительного воздействия хлоридного раствора на поверхности покрытия появились макротрещины; концентрация 5% привела к снижению адгезионной прочности и снижению защиты от коррозии; оптимальная концентрация оксида цинка 2,5% обеспечивает самую высокую прочность на разрыв.

В [104] показана возможность создания эффективных покрытий стеклянной подложки с помощью наночастиц ZnO и наногидроксиапатита  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  устойчивых в солевых и сывороточных буферных растворах и с высокой адгезией нанокристаллов ZnO со средним размером 0,3 мкм к стеклянной подложке [105].

Фотокаталитическая активность, с образованием гидроксил-радикалов  $HO^\bullet$ , морфологически разнообразных структур ZnO синтезированных при pH 8÷12 была

оценена [106] с помощью разложения органического красителя Метиленового Синего ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$  – бисдиметиламинофенотиазин хлорид). При этом самую высокую степень 64% фотодеградации красителя демонстрировал образец ZnO в форме «цветок» из плотно упакованных нанопластин.

При допировании оксида цинка сурьмой Sb (1–5%) [107] наблюдается значительное уменьшение среднего размера кристаллитов с 34 до 25 нм. Оксид ZnO с 5% Sb демонстрирует самые высокие показатели разложения до 77% красителя Метиленового Синего радикалами  $O_2^{\bullet-}$  и  $HO^{\bullet}$ , в то время как чистый ZnO показал только 57%.

При легировании оксида цинка титаном Ti ( $Ti/Zn=0,18-2,13$ ) фотокаталитическая активность тонких пленок  $Zn_2TiO_4+ZnO$  по отношению к обесцвечиванию красителя Метиленового Синего в водном растворе наиболее проявлялась при соотношении  $Ti/Zn=0,50$  [108], а по отношению к бензолу – при соотношении  $Ti/Zn=0,67$  [109].

При допировании оксида цинка алюминием [110] материалы *n*-типа ZnO:Al с толщиной покрытия 73 нм [111] для оптических просветляющих покрытий представляют значительный интерес для промышленности в силу экологичности по сравнению с оксидами индия/олова. При введении [112] ZnO:Al в композиционное полимерное покрытие на основе PCE10 (производное политиофена) и PC<sub>71</sub>BM (производное фуллерена) обеспечивается высокая атмосферостойкость покрытия.

При допировании оксида цинка гадолинием Gd [113] структурные, оптические, фотолюминесцентные и магнитные свойства нанокристаллов  $Zn_{1-x}Gd_xO$  ( $x=0,02-0,10$ ) существенно меняются, что позволяет говорить о возможности придания эпоксидным покрытиям новых функций и использовании новых методом контроля качества таких покрытий.

При допировании оксида цинка европием Er и самарием Sm [114] наночастицы ZnO:(Er, Sm) проявляли более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с нелегированным ZnO по отношению к органическому Родамину В, что вызывает деградацию как самого красителя, так и может ускорять деструкцию полимерной матрицы композита, содержащего родамин в атмосферных условиях.

Следует отметить, что возникновение в полимерных цинкнаполненных композитах слоев ZnO в результате коррозии цинка или изначально введение в рецептуру эпоксидных и других покрытий микро- или наночастиц оксида цинка создает в определенных условиях фотоактивный бактериостатический эффект активными формами кислорода. Допирование оксида цинка или модификация различными элементами, как вышеупомянутыми, так и Au, Ag, Tl, Tb, Dy, Co, Ta, Cu, Ti, Fe, Cs, Pb, Yb, оксидом графена, поливинилпирролидоном, полиэтиленгликолем, целлюлозой, рутениевым комплексом бипиридина  $Ru(bpy)_3Cl_2$ , комплексом полиэпитопного пептида с тимидилатсинтазой TSPP, фосфолипидом олеиновой кислоты [115] и рядом других, приводит к усилению образования супероксидов

гидроксил-радикалов и анион-радикалов. Таким образом, создаются очень эффективные бактерицидные покрытия, препятствующие существованию и способствующие разрушению на их поверхности широкого круга бактериальных загрязнителей поверхности. Это образование гидроксильных радикалов и супероксидных анион-радикалов в антикоррозионных композитах и слоях цинкнаполненных покрытий следует учитывать для корректного прогнозирования срока защитной способности полимерной матрицы, деструктируемой в суперокислителях, особенно в условиях солнечного излучения в атмосферных условиях эксплуатации.

В условия совместного осаждения гидроксидов цинка и алюминия были получены пленочные покрытия, в которых рентгенофазовым анализом и сканирующей электронной микроскопией, в зависимости от рецептуры и режима осаждения, обнаружены [116] оксид цинка,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , сложный гидрокарбонат цинка–алюминия. Пленка, в виде неоднородного двухслойного покрытия, содержала частицы размером 5–10 мкм с выраженной гексагональной огранкой. При значениях pH 10–12 осаждение приводило к образованию покрытия, состоящего из агрегатов «звездочек»  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  размером 1,5 мкм, а при добавлении соли алюминия в раствор в покрытии наблюдалась фаза  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  (1–5 мкм). Рентгеноаморфные частицы размером 5–10 нм формировали в получаемых покрытиях подслои толщиной 20–200 нм.

Эксплуатационные свойства эпоксидно-каучукового покрытия, его прочность при разрыве, эластичность и величина внутренних напряжений при наполнении ZnO значительно улучшаются, когда наполнитель используется в виде нитевидных кристаллов [117].

При формировании супергидрофобных покрытий ( $157^\circ$ ) [118] на основе двойной структуры шероховатости, состоящей из массивов стержней оксида цинка (гексагональная структура  $156 \times 710$  нм; ориентация (002) вдоль оси c), покрытых слоем оксида цинка (кристаллиты 30 нм) учитывается гидрофильный характер ZnO вследствие наличия гидроксильных групп на поверхности.

Гидрофильный характер поверхности ZnO контрастирует с гидрофобной природой молекул каучука, что препятствует равномерному распределению частиц ZnO в каучуке [119], в том числе, возможно, и в полимерных матрицах с глобулами каучука. Разрешение этого дисбаланса термодинамической совместимости наполнителя и каучукового компонента композиции предлагается осуществить модификацией армирующих наполнителей, в частности, технического углерода высаживанием на его поверхности оксида цинка [119]. При этом, рентгенофазовым анализом, в зависимости от технологии модификации, обнаружены оксид цинка в фазе кристаллитов цинкита (15 нм), аммониевая соль тетрахлорцинка  $(NH_4)_2ZnCl_4$ , сложное соединение оксид цинк/хлорид цинка дигидрат  $ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ , хлорид

аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , сложное комплексное соединение  $(\text{NH}_4\text{O})\text{ClO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$ , сульфид цинка  $\text{ZnS}$ , кристаллогидраты  $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Zn}_2\text{OCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Интерес к составу продуктов взаимодействия оксида цинка с полимерной матрицей, растворами осаждения или агрессивной внешней средой обусловлен тем, что растворимые соединения цинка при миграции в полимерном компаунде катализируют процесс окисления полимерных цепей [120]. Но при введении с матрицу определенных добавок-антиокислителей, Ирганокса 1010, длительность индукционного периода резко растет, и окисление начинается многократно позже. Это явление авторы [120] отмечают только для микроразмерного цинка, наноразмерный наполнитель  $\text{ZnO}$  также как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  проявляет себя как катализатор окисления. Усиление антиокислительных свойств при введении Ирганокса 1010 наблюдается [121] и для микрооксидов  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ . Причина селективного антиокислительного действия оксида цинка авторами выводится из образования защитных слоев антиоксиданта сорбируемых поверхностью микрочастиц оксида и препятствующих в течение индукционного периода прямому контакту оксида с макромолекулами полимеров.

### Гидроксид цинка

Тот факт, что для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  такие пленки фенольного производного на поверхности микрочастицы не образуются или образуются частично и не исключают контакт оксид/полимер, а для  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$  сорбированный Ирганокс прочно связан с микроповерхностью, может коррелировать с основными свойствами гидроксидов существующих на поверхности оксидов. Справочный ряд основности гидроксидов  $\text{Al}(\text{OH})_3$   $pK_b = 8,86$ ;  $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 6,47$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})_2 = 4,4$ ;  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 2,60$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1,37$ ;  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 0,64$  подтверждает различный характер взаимодействия с Ирганоксом с кислотностью  $pK_a = 12,33$  [122].

Для гидроксокомплексов цинка упоминаются [123] и другие значения  $pK$ :  $\text{ZnOH}^+$   $pK_{n1} = 5,04$ ; для  $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$   $pK_{n2} = 12,90$ ; для  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$   $pK_{n3} = 15,00$  и для  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$   $pK_{n4} = 16,63$ .

Принимая во внимание, что «водораздел» активности формирования защитных пленок фенолов на гидроксидах находится при  $pK_b = 5-6$ , было бы интересно оценить защитное действие феноло-формальдегидных смол в эпоксидных покрытиях, наполняемых оксидами с  $pK_b$   $\text{MeOH} < 5$ . Эпоксидов, наполняемых, в частности, смесями оксидов щелочных и щелочноземельных металлов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (4,60),  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (4,40),  $\text{AgOH}$  (3,96),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (3,89) (! но не  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  10,74–11,87),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (3,30),  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (3,30),  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (3,02),  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (2,30),  $\text{TlOH}$  (<1),  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (0,82),  $\text{NaOH}$  (–0,77) [124].

Интерес к оксидам щелочных и щелочноземельных металлов, возможно в качестве активных добавок в полимерных композитах, обусловлен также их способностью формировать координированные лигандные «корзины» и связывать

кислород с редкоземельными металлами периодов 6 и 7 периодической таблицы с заполнением  $4f$ - и  $5f$ -орбиталей [125]. То есть, путем разрыва связи между двумя атомами кислорода получать высокореактивные оксиды лантаноидов, например, неодима. Интересно рассмотреть возможность активирования такими комплексами и редкоземельного оксида церия  $\text{CeO}_2$  (кислотно-основные центры с  $\text{pK}_a = 3,8; 5,2; 6,4$  и  $9,4$  [126]) применяемого в качестве антикоррозионного наполнителя (1–5 масс. %) в эпоксидных покрытиях (10 мкм) алюминиевого сплава Д16 [127], в том числе, с введением в состав покрытия наночастиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  [128].

Для сравнения, традиционные химически стойкие наполнители эпоксидных компаундов имеют значения основности своих гидроксидов  $\text{Cr}(\text{OH})_3 = 9,99$  [124], а в случае оксида титана для гидроксида титана  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  или титановой кислоты  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  конкретной числовой величины не существует из-за ее нерастворимости. Для характеристики поверхности оксида титана оценивается изоэлектрическая точка ИЭТ = 4–6, что определяет поверхность  $\text{TiO}_2$  как амфотерную с суперпозицией положительного и отрицательного заряда на поверхности.

Поверхность оксида хрома с  $\text{pK}_b \text{Cr}(\text{OH})_3 = 9,99$  оценивается как нейтральная с кислотно-основной точки зрения [129, 130], при этом параметр кислотности поверхности эпоксидной грунтовки оцениваемый по [131] при воздействии раствора хлорида натрия находился в интервале  $D = 0,25–2,75$  ( $\text{мДж}/\text{м}^2$ )<sup>1/2</sup>, в то время как исходный немодифицированный эпоксидный олигомер (отвердитель полиэтиленполиамин ПЭПА) с подвижными ОН-группами, имеет преимущественно кислый характер с  $D = 5,1$  ( $\text{мДж}/\text{м}^2$ )<sup>1/2</sup>. Учитывая, что подложка сталь Ст3, имеет близкий интервал  $D = 1,7–3,3$  ( $\text{мДж}/\text{м}^2$ )<sup>1/2</sup>, снижение при воздействии хлоридов кислотно-основных свойств с 5,1 до  $0,25–2,75$  ( $\text{мДж}/\text{м}^2$ )<sup>1/2</sup> не позволяет обеспечить сохранение высокого уровня адгезии, поскольку практически исчезает градиент кислотно-основного взаимодействия грунтовки со сталью. Для сравнения, полипропилен, известный своей адгезионной инертностью, обладает  $D = 0,55$  ( $\text{мДж}/\text{м}^2$ )<sup>1/2</sup> и его поверхность не демонстрирует заметные кислотные или основные свойства [132].

Модификация наночастиц оксида цинка, получаемых на цинковых электродах в растворе (вода, этанол, изопропанол), при комбинированном воздействие ультразвуковых электрических колебаний выше порога кавитации и с возникновением особой формы цепочечного электрического разряда, существенно снижает химическую инертность поверхности. Это повышает уровень прочности межфазного взаимодействия на границе раздела наночастицы (структура вюрцит 2θ: 31,90°, 34,61° и 36,52° и 2θ: 31,29°, 34,68° и 36,50°)/матрица (сополимер этилена с винилацетатом – 28%) [133].

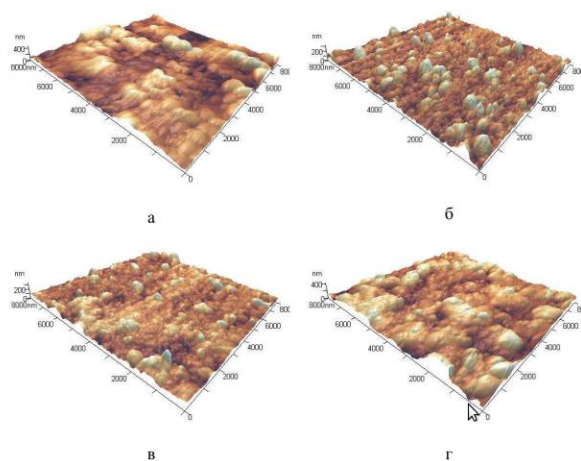
Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композитов описана в [134]. Интересно, что форма получаемых наночастиц оксида коррелирует с температурными особенностями эксплуатации

покрытий на основе металлического цинка в воде систем горячего водоснабжения, а именно, в интервале температур 65–75°C (температуры максимальной скорости коррозии цинка) образуются плохо сформированные стержнеобразные частицы с невысоким выходом, в диапазоне температур 75–85 °С образуются полые стержни ZnO, при температуре выше 85°C (температуры минимальной скорости коррозии цинка) образуются сплошные стержни ZnO. Кроме того, в зависимости от pH при малой концентрации OH-групп образуются частицы ZnO цветочной формы, в интервале средних концентраций – стержнеобразной формы, а при высокой концентрации – частицы не образуются. Введение наночастиц ZnO (гексагональный вюрцит) сферической формы повышает адгезию композита к алюминиевому сплаву АМгб на 10%; в форме стержней – на 26%; в форме цветков – на 38%.

Образование эффективных защитных пленок или прораствание микрокристаллов оксида/гидроксида/симонколлеита в полимерной матрице определяется поведением ионов цинка в процессах гидролиза и комплексообразования. Для солей цинка в сильно разбавленных растворах ( $\leq 10^{-5}$  моль/л) преобладают мооядерные гидроксокомплексы цинка, в концентрированных ( $\geq 10^{-1}$  моль/л) возможно образование полиядерных гидроксокомплексов [135].

На Рисунке 7 представлены [135] атомно-силовые изображения поверхности многослойных пленок гидроксида цинка, для которых при росте количества слоев наблюдаются уменьшение шероховатости поверхности и среднего размера зерен, имеющих глобулярную форму.

Гидролиз солей цинка в растворах начинается при  $\text{pH} > 5$  с образованием иона  $\text{ZnOH}^+$  или осадка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , а в щелочной области при  $\text{pH} > 10$  происходит образование аниона  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  [136, 137]. По данным [136–138] константа нестойкости комплекса составляет для  $\text{ZnOH}^+$   $1,09 \cdot 10^{-9} - 3,98 \cdot 10^{-5}$ , для  $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$   $1,26 \cdot 10^{-17} - 5,01 \cdot 10^{-12}$ , для  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$   $3,98 \cdot 10^{-29} - 7,24 \cdot 10^{-14}$  и для  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$   $6,31 \cdot 10^{-42} - 2,19 \cdot 10^{-15}$ .



**Рисунок 7.** Атомно-силовые изображения поверхности многослойных пленок гидроксида цинка [135].

При отверждении эпоксидов аминными отвердителями влияние аминогрупп можно оценить по возможному образованию аммиачных комплексов цинк/аммиак. Для них константа нестойкости комплекса составляет [123, 137, 138] для  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$   $2,57 \cdot 10^{-3} - 6,61 \cdot 10^{-3}$ , для  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$   $1,23 \cdot 10^{-5} - 3,71 \cdot 10^{-5}$ , для  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$   $4,90 \cdot 10^{-8} - 1,82 \cdot 10^{-7}$  и для  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$   $3,47 \cdot 10^{-10} - 2,40 \cdot 10^{-9}$ . В этом ряду значение рК аммиачных комплексов изменяется от 2,59 до 8,62 [123].

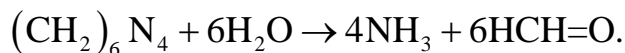
В зависимости от кислотно-основных свойств среды при  $\text{pH} < 7$  существуют свободные катионы  $\text{Zn}^{2+}$ , при  $\text{pH} 8 \div 10$  преобладает аммиачный комплекс  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  и наиболее устойчивый гидроксокомплекс анион  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  в щелочной области  $\text{pH} > 10$  [123].

Из водных растворов солей цинка могут формироваться несколько фаз, а именно, аморфный  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (слабощелочные растворы), неустойчивые фазы  $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\beta_1\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\beta_2\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ , устойчивая фаза  $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  (сильнощелочные  $\sim 1$  М растворы),  $\text{ZnO}$  [136], а также возможно образование основных солей цинка с анионами кислот.

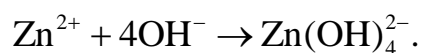
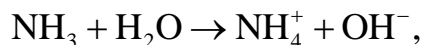
Константы равновесия реакций «твердая фаза–раствор» имеют различные значения [136]: для аморфного  $\text{Zn}(\text{OH})_2$   $\text{pK}_p = -11,5$ , а для  $\text{ZnO}$   $\text{pK}_p = -12,45$ , то есть условия осаждения оксида и гидроксида цинка близки друг к другу. Экспериментальные исследования, проведенные [135] в диапазоне значений  $\text{pH} 7 \div 13$  и при температурах  $25 - 80^\circ\text{C}$ , показали, что покрытие в этих условиях не образуется и для получения пленок гидроксида цинка из водных растворов на различных подложках необходимо замедлить процесс гидролиза соли цинка. При этом катион цинка должен находиться в растворе в виде прочного комплексного соединения, и его низкая степень гидролиза гарантировала бы малую концентрацию  $\text{Zn}^{2+}$  в зоне реакции. Таким образом, осаждение гидроксида цинка с образованием защитных пленок на подложках в кислых растворах происходит при  $\text{pH} 6,0 \div 6,5$ , в щелочных растворах – в области  $\text{pH} 12,5 \div 13,0$  [135].

Реагенты (отвердители эпоксидов), содержащие основные аминогруппы и способствующие образованию осадка гидроксидов/оксидов, по степени основности условно делятся [135] на «сильные», например, моноэтаноламин с  $K_b > 10^{-7}$ , «умеренные» – гексаметилентетрамин и триэтаноламин, с  $K_b = 10^{-7} - 10^{-10}$ , и «слабые» – карбамид и тиомочевина, с  $K_b < 10^{-10}$  [139]. «Сильные» основания смещают кислотно-основное равновесие с увеличением  $\text{pH}$ , углубляют гидролиз и стимулируют образование твердой фазы гидроксидов. «Слабые», к которым [135] относит и катионы, в частности,  $\text{Cr}^{+3}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ , не вызывают значимого смещение равновесия реакции гидролиза и не могут осадить в виде покрытия гидроксиды цинка и/или алюминия, а только титана и циркония.

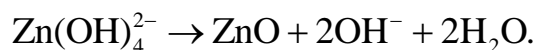
Полициклический отвердитель гексаметилентетрамин при разложении при  $87^\circ\text{C}$  до аммиака и формальдегида действует как рН-буфер [72], медленно высвобождая  $\text{OH}^-$ :



При этом аммиак вступает в реакцию с водой, образуя  $\text{OH}^-$ , а ионы  $\text{Zn}^{2+}$  реагируют с  $\text{OH}^-$  с образованием комплекса  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ :



В завершении, в результате разложения комплекса  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  происходит рост кристаллов  $\text{ZnO}$ :



Эти факты, об основности аминов и их возможном разложении при повышении температуры, следует учитывать при проектировании эпоксидного покрытия, в том числе методами машинного обучения [140], с различными системами аминного, в том числе, аминокислотного отверждения с наличием надмолекулярных эффектов [141], для адаптации композита к конкретной агрессивной среде ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ) в виде покрытия, наполненного оксидами железа, хрома, алюминия, титана или циркония, на углеродистой ( $\text{Fe}^{+3}$ ) или нержавеющей ( $\text{Cr}^{+3}$ ) подложке.

## Выводы

1. Модификация полимерных композитов микроглобулами, микрокапсулами, микро- и нанодобавками, адаптирующимися к воздействию агрессивных сред, позволяет реализовать градиентное распределение физико-механических и физико-химических свойств полимерных матриц, селективно реагирующих с компонентами агрессивной среды.
2. Для кислотных и/или солевых природных и техногенных растворов при воздействии на металлонаполненные композиты, в частности, на цинк- или цинк/алюминий-протекторные грунтовки, резкий рост защитного действия обусловлен формированием многослойной системы покрытия, включая чередующиеся слои гидратированных и негидратированных оксидов цинка, гидроксидов цинка и его сложных солей, в частности, симонколлеита.
3. Образование симонколлеита в хлоридных средах в цинк-наполненных композитах, связывание хлоридов слоями адаптивных композитов и тем самым недопущение проникновения  $\text{Cl}^-$  до подложки, а также самозалечивание с его помощью дефектов эпоксидных антикоррозионных покрытий является эффективным механизмом самовосстановления полимерных матриц.

## Финансирование

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

## Список литературы

1. М.Ю. Квасников, М.А. Бадмаев, А.В. Макаров и К.К. Дараселия, Принципы создания самовосстанавливающихся лакокрасочных покрытий, *Успехи в химии и химической технологии*, 2018, **32**, № 13, 124–126.
2. Разработан самовосстанавливающийся композит со сроком службы до 500 лет. URL: <https://www.ixbt.com/live/science/razrabotan-samovosstanavlivayuschisya-kompozit-so-srokom-sluzhby-do-500-let.html> (Дата обращения: 27 марта 2026 г.).
3. Самовосстановление полимеров: как инженеры создают материалы, способные затягивать собственные трещины. URL: <https://www.ixbt.com/live/science/samovosstanovlenie-polimerov-kak-inzhenery-sozdayut-materialy-sposobnye-zatyagivat-sobstvennye-treshchiny.html> (Дата обращения: 27 марта 2026 г.).
4. Н.Н. Ситников, И.А. Хабибуллина и В.И. Мащенко, Самовосстанавливающиеся материалы: обзор механизмов самовосстановления и их применений, *Видеонаука*, 2018, № 1.
5. K.M. Vafaeva and G. Kordas, Engineering polymer systems with self-healing functionality to enhance structural longevity, *AlfaBuild*, 2023, **29**, no. 4, 2913. doi: [10.57728/ALF.29.13](https://doi.org/10.57728/ALF.29.13)
6. Новые материалы готовы изменить мир. URL: <https://habr.com/ru/companies/sberbank/articles/816853/> (Дата обращения: 27 марта 2026 г.).
7. J.S. Turicek, Z.J. Phillips, K.B. Nakshatrala, and J.F. Patrick, Self-healing for the long haul: *In situ* automation delivers century-scale fracture recovery in structural composites, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2026, **123**, no. 2, e2523447123. doi: [10.1073/pnas.2523447123](https://doi.org/10.1073/pnas.2523447123)
8. Рынок самовосстанавливающихся полимеров. Размер и доля 2026–2035. URL: <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/self-healing-polymers-market> (Дата обращения: 27 марта 2026 г.).
9. Д.Э. Алиев и Г.И. Иманова, Применение самовосстанавливающихся материалов для защиты от коррозии морских трубопроводов, *Вестник науки*, 2024, **1**, № 3, 459–468.
10. А.С. Колобков и С.С. Малаховский, Самозалечивающиеся композиционные материалы (обзор), *Труды ВИАМ*, 2019, № 1, 47. doi: [10.18577/2307-6046-2019-0-1-47-54](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-47-54)

11. В.А. Щелков, *Разработка противокоррозионных покрытий для защиты оборудования на основе исследования процессов сорбции и массопереноса высокоагрессивных сред*, Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: специальность 05.02.01, Московская государственная академия приборостроения и информатики, Москва, 2000. 16 с.
12. А.Б. Ильин, *Разработка многослойных полимерных покрытий с регулируемой проницаемостью коррозионных сред*, Дисс. ... канд. техн. наук: специальность 05.02.01, Московский институт приборостроения, Москва, 1991. 116 с.
13. Р.В. Акатенков, С.В. Кондрашов, А.С. Фокин и П.С. Мараховский, Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками, *Авиационные материалы и технологии*, 2011, № 2. 31–37.
14. В.Г. Железняк, Л.В. Чурсова, М.М. Григорьев и Е.И. Косарина, Исследование повышения сопротивляемости ударным нагрузкам полицианурата с модификатором на основе линейных термостойких полимеров, *Авиационные материалы и технологии*, 2013, № 2, 26–28.
15. Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов и Г.Ю. Юрков, Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов, *Российские нанотехнологии*, 2013, 8, № 3–4, 24–42.
16. Е.Н. Каблов, Л.В. Чурсова, А.Н. Бабин, Р.Р. Мухаметов и Н.Н. Панина, Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов, *Полимерные материалы и технологии*, 2016, 2, № 2, 37–42.
17. Н.С. Перов, Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. I. Создание полимерных материалов с дополнительными механизмами диссипации механической энергии при низких температурах, *Авиационные материалы и технологии*, 2017, № 3, 50–55. doi: [10.18577/2071-9140-2017-0-3-50-55](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-3-50-55)
18. R. Das, C. Melchior, and K.M. Karumbaiah, Self-healing composites for aerospace applications, in *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, 2016, 333–364. doi: [10.1016/B978-0-08-100037-3.00011-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100037-3.00011-0)
19. S.J. Benight, C. Wang, J.B.H. Tok, and Z. Bao, Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, 38, no. 12, 1961–1977. doi: [10.1016/j.progpolymsci.2013.08.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.001)
20. Л.Д. Селезнева, А.А. Попов и Е.С. Трофимчук, *Крейзинг полимерных композиций полилактид–полибутиленадипинаттерефталат*, Всероссийская конференция молодых ученых-механиков имени академика Г.Г. Черного (YSM-2026), НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, 4–14 сентября 2026 г., г. Сочи. URL: <https://youngmech.ru/index.php/ru/component/zoo/item/krejzing-polimernyh-kompozicij-polilaktid-polibutilenadipinattereftalat> (Дата обращения: 20 марта 2026 г.)

21. J.N. Sultan, R.C. Lioble, and F.J. McGarry, Microstructure of two-phase polymers, *Appl. Polym. Symp.*, 1971, **16**, 127–136.
22. В.А. Головин, Ю.В. Емельянов и А.Б. Ильин, Диффузия кислот в полимерные материалы на основе эпоксидных смол, модифицированных каучуком, *Пластмассы*, 1985, № 3, 10–11.
23. В.А. Головин, А.Б. Ильин и А.Д. Алиев, Диффузия фосфоновых ингибиторов накипеобразования в эпоксидных матрицах, *Международный научно-исследовательский журнал*, 2018, № 4, 92–96. doi: [10.23670/IRJ.2018.70.033](https://doi.org/10.23670/IRJ.2018.70.033)
24. А.Е. Чалых, З.А. Кочнова и Е.С. Жаворонок, Совместимость и диффузия в системах эпоксидные олигомеры–жидкие карбоксилатные каучуки, *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2001, **43**, № 12, 2147–2155.
25. Упрочнение эпоксидных смол каучуком. URL: <https://stilin.ru/polimernye-smesi/449-uprochnenie-epoksidnyh-smol-kauchukom.html> (Дата обращения: 20 марта 2026 г.).
26. R. Bagheri, B.T. Marouf, and R.A. Pearson, Rubber-toughened epoxies: A critical review, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, 2009, **49**, 201–225. doi: [10.1080/15583720903048227](https://doi.org/10.1080/15583720903048227)
27. D. Gunwant, P.L. Sah, and M.G.H. Zaidi, Morphology and micromechanics of liquid rubber toughened epoxies, *e-Polymers*, 2018, **18**, no. 6, 511–527. doi: [10.1515/epoly-2018-0141](https://doi.org/10.1515/epoly-2018-0141)
28. W.D. Bascom, R.L. Cottingham, R.L. Jones, and P.J. Peyser, The fracture of epoxy- and elastomer-modified epoxy polymers in bulk and as adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, **19**, 2545–2562.
29. S. Kunz-Douglass, P.W.R. Beaumont, M.F. Ashby, A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites, *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**, 1109–1123. doi: [10.1007/BF00551799](https://doi.org/10.1007/BF00551799)
30. A.G. Evans, Z.B. Ahmad, D.G. Gilbert, and P.W.R. Beaumont, Mechanisms of toughening in rubber toughened polymers, *Acta Metall*, 1986, **34**, 79–87.
31. L.R.G. Treloar, Dilation of rubber on extension, *Polymer*, 1978, **19**, no. 12, 1414–1420. doi: [10.1016/0032-3861\(78\)90093-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90093-9)
32. H. Zhang, X. Zhang, L. Li, and Z. Jiang, Stress–dilatancy behavior of highly elastic rubber-added cohesionless materials, *Materials*, 2024, **17**, no. 21, 5264. doi: [10.3390/ma17215264](https://doi.org/10.3390/ma17215264)
33. Y. Huang and A.J. Kinloch, Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers, *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**, 2753–2762. doi: [10.1007/BF00540702](https://doi.org/10.1007/BF00540702)
34. Y. Huang and A.J. Kinloch, The toughness of the epoxy polymers containing microvoids, *Polymer*, 1992, **33**, 1330–1332.
35. A.S. Argon, Sources of toughness in polymers, in *Advances in Fracture Research*, 1989, 2661–2881.

- 
36. A. Lazzeri, C.B. Bucknall, Dilatational bands in rubber-toughened polymers, *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**, no. 24, 6799–6808.
  37. D. Gunwanta, P.L. Saha, and M.G.H. Zaidi, Fabrication and characterization of novel liquid rubber modified epoxies, *Mater. Today: Proc.*, 2018, **5**, 24750–24759.
  38. C. Wang, G. Zhou, W. Zhu, C. Chen, Y. Fu, Z. Zhang, and H. Li, Study of relaxations in epoxy/rubber composites by thermally stimulated depolarization current and dielectric spectroscopy, *Front. Chem.*, 2022, **10**, 874685. doi: [10.3389/fchem.2022.874685](https://doi.org/10.3389/fchem.2022.874685)
  39. J. Shao, H. Zhu, X. Zuo, W. Lei, S.M. Borito, J. Liang, and F. Duan, Effect of waste rubber particles on the mechanical performance and deformation properties of epoxy concrete for repair, *Constr. Build. Mater.*, 2020, **241**, 118008. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2020.118008](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118008)
  40. J. Zhang, Z. Zhang, R. Huang, and L. Tan, Advances in toughening modification methods for epoxy resins: A comprehensive review, *Polymers*, 2025, **17**, no. 9, 1288. doi: [10.3390/polym17091288](https://doi.org/10.3390/polym17091288)
  41. В.А. Кузнецова, Влияние эластомерного модификатора на механические и вязкоупругие свойства эпоксидно-каучуковых композиций для эрозионностойких покрытий, *Авиационные материалы и технологии*, 2020, № 2, 56–62. doi: [10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62)
  42. Революция материи – 7 материалов, которые изменят индустрию и технологии 2030-х. URL: <https://dzen.ru/a/aVpCVxDqaj0M36ZY?ysclid=mpqz1cr9g199609293> (Дата обращения: 29 мая 2026 г.).
  43. J.C. Markwart, A. Battig, T. Urbaniak, K. Haag, K. Koschek, B. Scharrel, and F.R. Wurm, Intrinsic flame retardant phosphonate-based vitrimers as a recyclable alternative for commodity polymers in composite materials, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, no. 30, 4933–4941. doi: [10.1039/D0PY00275E](https://doi.org/10.1039/D0PY00275E)
  44. J. Zhao, Z. Zhang, L. Cheng, R. Bai, D. Zhao, Y. Wang, W. Yu, and X. Yan, Mechanically interlocked vitrimers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, no. 2, 872–882. doi: [10.1021/jacs.1c10427](https://doi.org/10.1021/jacs.1c10427)
  45. Z. Zhu, S. West, H. Chen, G.-H. Lai, S. Uenuma, K. Ito, M. Kotaki, and H.-J. Sue, Mechanically interlocked vitrimer based on polybenzoxazine and polyrotaxane, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2023, **5**, no. 6, 3971–3978. doi: [10.1021/acsapm.3c00196](https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00196)
  46. S. Ando, M. Hirano, L. Watakabe, H. Yokoyama, and K. Ito, Environmentally friendly sustainable thermoset vitrimer-containing polyrotaxane, *ACS Mater. Lett.*, 2023, **5**, no. 12, 3156–3160. doi: [10.1021/acsmaterialslett.3c00895](https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.3c00895)
  47. А.В. Макаров, А.А. Силаева, М.Ю. Квасников, П.А. Маркина и П.И. Рыльцова, Разработка микрокапсул для саможизвляющихся лакокрасочных покрытий, *Успехи в химии и химической технологии*, 2018, **32**, № 6, 80–82.
  48. В.А. Головин, А.Б. Ильин, В.Т. Кузнец и др. Способ защиты от коррозии металлических поверхностей ингибированными полимерными композициями и микрокапсулы с ингибитором коррозии, Пат. РФ 2358036, 10.06.2009.

49. А.В. Акименко, Композиционные материалы с эффектом самозалечивания структуры при радиационно-термическом воздействии, *Научный аспект*, URL: <https://na-journal.ru/5-2024-himiya/11221-kompozicionnye-materialy-s-effektom-samozalechivaniya-struktury-pri-radiacionno-termicheskom-vozdeystvii> (Дата обращения: 27 марта 2026 г.).
50. S.R.M. Paladugu, P.S.R. Sreekanth, S.K. Sahu, K. Naresh, S.A. Karthick, N. Venkateshwaran, M. Ramoni, R.A. Mensah, O. Das, and R. Shanmugam, A comprehensive review of self-healing polymer, metal, and ceramic matrix composites and their modeling aspects for aerospace applications, *Materials*, 2022, **15**, no. 23, 8521. doi: [10.3390/ma15238521](https://doi.org/10.3390/ma15238521)
51. V.A. Golovin, A.B. Ilyin, A.D. Aliev, V.A. Shchelkov, and V.A. Rabinkov, A study on the desorption of phosphonic acids, corrosion inhibitor precursors, from polymer microcapsules, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, № 2, 165–174. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-2-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-4)
52. О.А. Козадеров, Т.В. Батманова и А.И. Бирюков, Особенности коррозии покрытий на основе цинковых сплавов: продукты окисления и селективное растворение цинка. Обзор, *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2024, **26**, № 1, 25–36. doi: [10.17308/kcmf.2024.26/11806](https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806)
53. F.C. Hawthorne and E. Sokolova, Simonkolleite,  $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ , a decorated interrupted-sheet structure of the form  $[Mф2]_4$ , *The Canadian Mineralogist*, 2002, **40**, 939–946.
54. G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Layered hydroxide salts: synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ion*, 2007, **178**, nos. 15–18, 1143–1162. doi: [10.1016/j.ssi.2007.04.016](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016)
55. А.Г. Тюрин, Р.Г. Галин, А.И. Бирюков и Д.А. Захарьевич, Диаграмма электрохимического равновесия симонколлеита в модельной пластовой воде, *VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»*, 8–12 сентября 2014 г., Плес, Ивановская обл., Россия., 65.
56. Р.Г. Галин, А.И. Бирюков, Д.А. Захарьевич и Т.В. Батманова, Коррозионно-электрохимическое поведение диффузионных цинковых покрытий в коррозионно-активных средах, *IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»*, 4–8 сентября 2017 г., Плес, Ивановская обл., Россия, 14.
57. М.Ю. Молодцова, *Синтез и термическое разложение основного карбоната цинка состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$* , Дисс. ... канд. хим. наук: специальность 02.00.04, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, 2017. 156 с.

- 
58. А.И. Бирюков, Р.Г. Галин, Д.А. Захарьевич и А.П. Тронов, Образование и строение симонколлелита на поверхности термодиффузионных цинковых покрытий в хлоридсодержащих средах, *Коррозия: материалы, защита*, 2016, № 9, 28.
59. A.I. Biryukov, D.A. Zakharyevich, R.G. Galin, T.V. Batmanova, V.E. Zhivulin, M.N. Ulyanov, A.G. Fazlitdinova, E.V. Zhizhin, A.V. Koroleva, I.A. Kasatkin, and O.A. Kozaderov, Corrosion of diffusion zinc coatings in neutral chloride solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 1, 337–356. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-1-17](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-1-17)
60. İ. Usta, M.F. Çiftci, E. Gür, and H. Kahveci, An innovative passivation technique for enhanced corrosion resistance of zinc coatings, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2024, **97**, no. 11, 837–845. doi: [10.1134/S1070427224605734](https://doi.org/10.1134/S1070427224605734)
61. Z.A. Hamid, S.S.A. El Rehim, A.A. Shama, and M. Ebrahim, Improvement the corrosion resistance for the galvanized steel by adding Sn, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2016, **6**, no. 2, 58–71. doi: [10.4236/jsemat.2016.62006](https://doi.org/10.4236/jsemat.2016.62006)
62. Ю.М. Панченко, А.И. Маршаков, Л.А. Николаева и Т.А. Ненашева, Коррозионная стойкость покрытий цинк–алюминий и цинк–алюминий–магний в различных регионах мира, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **1**, № 1, 21–55. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-1-21-55](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-1-21-55)
63. R. Sohn, T.C. Kim, S.J. Kim, M.S. Kim, J.S. Kim, W.J. Lim, S.M. Bae, S.H. Shin, and D. Jin, Paik effect of heat treatment on corrosion resistance of Zn–Mg–Al alloy coated steel, *Corros. Sci. Technol.*, 2024, **23**, no. 4, 283–288. doi: [10.14773/cst.2024.23.4.283](https://doi.org/10.14773/cst.2024.23.4.283)
64. G. Kirov and S. Dencheva, Crystal morphology of simonkolleite  $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ : A SEM study, *Доклади на Българската академия на науките*, 2016, **69**, no. 2. 169.
65. S. Qu, E. Hadjittofis, F. Malaret, J. Hallett, R. Smith, and K.S. Campbell, Controlling simonkolleite crystallisation via metallic Zn oxidation in a betaine hydrochloride solution, *Nanoscale Adv.*, 2023, **5**, no. 9, 2437–2452. doi: [10.1039/d3na00108c](https://doi.org/10.1039/d3na00108c)
66. V. Daniele, C. Mondelli, L. Turilli, and G. Taglieri, Innovative one-step sustainable process to produce simonkolleite nanoparticles, *Nanomaterials*, 2024, **14**, № 2005, 1–13. doi: [10.3390/nano14242005](https://doi.org/10.3390/nano14242005)
67. S. Li, X. Chen, X. Wang, Y. Xiong, Y. Yan, Z. Tan, X. Yang, and Y. Li, Simonkolleite coating on poly(aminoacids) to improve osteogenesis and suppress osteoclast formation *in vitro*, *Polymers*, 2019, **11**, 1505. doi: [10.3390/polym11091505](https://doi.org/10.3390/polym11091505)
68. M. Yadav, J.K. Saha, and S.K. Ghosh, Evaluation of corrosion behaviour of galvanised, galvalume and colour-coated steel sheets, *Arch. Metall. Mater.*, 2024, **69**, no. 3, 865–879. doi: [10.24425/amm.2024.150907](https://doi.org/10.24425/amm.2024.150907)

- 
69. Е.А. Гудилин и А.В. Шевельков, Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Диаграммы Латимера для  $\text{pH}=0$  и  $\text{pH}=14$ . URL: [https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/thermo/redox\\_Latimer\\_Frost\\_2025.pdf](https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/thermo/redox_Latimer_Frost_2025.pdf) (Дата обращения: 29 мая 2026 г.)
70. H.H. Hassan, Corrosion behaviour of zinc in sodium perchlorate solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **174**, nos. 3–4, 201–209. doi: [10.1016/S0169-4332\(01\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00154-4)
71. J. Wojnarowicz, T. Chudoba, and W. Lojkowski, A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: reactants, process parameters and morphologies, *Nanomater.*, 2020, **10**, 1086. doi: [10.3390/nano10061086](https://doi.org/10.3390/nano10061086)
72. P.M. Perillo, M.N. Atia, and D.F. Rodríguez, Studies on the growth control of ZnO nanostructures synthesized by the chemical method, *Revista Matéria*, 2018, **22**, 1–7. doi: [10.1590/S1517-707620180002.0467](https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0467)
73. U. Alver, A. Tanriverdi, and O. Akgul, Hydrothermal preparation of ZnO electrodes synthesized from different precursors for electrochemical supercapacitors, *Synthetic Mater.*, 2016, **211**, 30–34. doi: [10.1016/j.synthmet.2015.11.008](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.11.008)
74. D. Li, Z. Tuo, D.G. Evans, and X. Duan, Preparation of 5-benzotriazolyl-4-hydroxy-3-sec-butylbenzenesulfonate anion-intercalated layered double hydroxide and its photostabilizing effect on polypropylene, *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**, no. 10, 3114–3120. doi: [10.1016/j.jssc.2006.06.006](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.06.006)
75. S.P. Lonkar, B. Kutlu, A. Leuteritz, and G. Heinrich, Nanohybrids of phenolic antioxidant intercalated into MgAl-layered double hydroxide clay, *Appl. Clay Sci.*, 2013, **71**, 8–14. doi: [10.1016/j.clay.2012.10.009](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.009)
76. N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, and G. Raichevsky, Galvanic alloys Zn–Mn-composition of the corrosion products and their protective ability in sulfate containing medium, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **194**, nos. 2–3, 276–282. doi: [10.1016/j.surfcoat.2004.09.016](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.016)
77. O. Yamamoto, M. Nagashima, Y. Nakata, and E. Udagawa, The significant potential of simonkolleite powder for deep wound healing under a moist environment: in vivo histological evaluation using a rat model, *Bioengineering*, 2023, **10**, 375. doi: [10.3390/bioengineering1003037](https://doi.org/10.3390/bioengineering1003037)
78. S. Khamlich, A. Bello, M. Fabiane, B.D. Ngom, and N. Manyala. Hydrothermal synthesis of simonkolleite microplatelets on nickel foam-graphene for electrochemical supercapacitors, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, **17**, 2879–2886. doi: [10.1007/s10008-013-2206-0](https://doi.org/10.1007/s10008-013-2206-0)
79. M.I. Badawy, M.E.M. Ali, M.Y. Ghaly, and M.A. El-Missiry, Mesoporous simonkolleite–TiO<sub>2</sub> nanostructured composite for simultaneous photocatalytic hydrogen production and dye decontamination, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2015, **94**, 11–17. doi: [10.1016/j.psep.2014.12.001](https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.12.001)

- 
80. J. Sithole, B.D. Ngom, S. Khamlich, E. Manikanadan, N. Manyala, M.L. Saboungi, D. Knoessen, R. Nemetudi, and M. Maaza, Simonkolleite nano-platelets: Synthesis and temperature effect on hydrogen gas sensing properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, no. 20, 7839–7843. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.04.073](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.073)
81. A.C.A. Silva, M.J.B. Silva, A.A. Rocha, M.P.C. Costa, J.Z. Marinho, and N.O. Dantas, Synergistic effect of simonkolleite with zinc oxide: Physico-chemical properties and cytotoxicity in breast cancer cells, *Mater. Chem. Phys.*, 2021, **266**, 124548. doi: [10.1016/j.matchemphys.2021.124548](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124548)
82. M. Prestat, J.S. Costa, B. Lescop, S. Rioual, L. Holzer, and D. Thierry, Cathodic corrosion of zinc under potentiostatic conditions in NaCl solutions, *ChemElectroChem*, 2018, **5**, no. 8, 1203–1211. doi: [10.1002/celec.201701325](https://doi.org/10.1002/celec.201701325)
83. J.D. Yoo, P. Volovitch, A. Abdel Aal, C. Allely, and K. Ogle. The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel, *Corros. Sci.*, 2013, **70**, 1–10. doi: [10.1016/j.corsci.2012.10.024](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.024)
84. K. Morimoto, K. Tamura, S. Anraku, T. Sato, M. Suzuki, and H. Yamada, Synthesis of Zn–Fe layered double hydroxides via an oxidation process and structural analysis of products, *J. Solid State Chem.*, 2015, **228**, 221–225. doi: [10.1016/j.jssc.2015.04.045](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.045)
85. M.D. Jackson, E.N. Landis, P.F. Brune, M. Vitti, H. Chen, Q. Li, M. Kunz, H.-R. Wenk, P.J.M. Monteiro, and A.R. Ingraffea, Mechanical resilience and cementitious processes in Imperial Roman architectural mortar, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2014, **111**, no. 52, 18484–18489. doi: [10.1073/pnas.1417456111](https://doi.org/10.1073/pnas.1417456111)
86. Lana philosophica. Универсальная энциклопедия, 2012. URL: [https://universal\\_lexikon.de-academic.com/144743/Lana\\_philosophica?ysclid=molg4qwb9e197314636](https://universal_lexikon.de-academic.com/144743/Lana_philosophica?ysclid=molg4qwb9e197314636) (Дата обращения: 30 апреля 2026 г.)
87. M.A. Borysiewicz, ZnO as a functional material, a review, *Crystals*, 2019, **9**, no. 505, 1–29. doi: [10.3390/cryst9100505](https://doi.org/10.3390/cryst9100505)
88. D. Ren, J. Li, Y. Bao, Z. Wu, S. He, A. Wang, F. Guo, Y. Chen, Low-temperature synthesis of flower-like ZnO microstructures supported on TiO<sub>2</sub> thin films as efficient antifungal coatings for bamboo protection under dark conditions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2018, **555**, 381–388. doi: [10.1016/j.colsurfa.2018.07.015](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.015)
89. X. Luo, Z. Lou, L. Wang, X. Zheng, and T. Zhang, Fabrication of flower-like ZnO nanosheet and nanorod-assembled hierarchical structures and their enhanced performance in gas sensors, *New J. Chem.*, 2014, **38**, no. 1, 84–89. doi: [10.1039/C3NJ00776F](https://doi.org/10.1039/C3NJ00776F)
90. N.K. Neelakantan, P.B. Weisensee, J.W. Overcash, E.J. Torrealba, W.P. King, and K.S. Suslick, Spray-on omniphobic ZnO coatings, *RSC Adv.*, 2015, **5**, no. 85, 69243–69250. doi: [10.1039/C5RA11178A](https://doi.org/10.1039/C5RA11178A)

- 
91. M.J. Zarei, S. Pillai, A.M. Rather, M.S. Barrubeeah, T. Echehki, and A.K. Kota, Ultra-stretchable superomniphobic surfaces via machine-learning-guided laser ablation, *Matter*, 2026, **9**, no. 3, 102610. doi: [10.1016/j.matt.2025.102610](https://doi.org/10.1016/j.matt.2025.102610)
  92. E.M. Wong, P.G. Hoertz, C.J. Liang, B.-M. Shi, G.J. Meyer, and P.C. Searson, Influence of organic capping ligands on the growth kinetics of ZnO nanoparticles, *Langmuir*, 2001, **17**, no. 26, 8362–8367. doi: [10.1021/la010944h](https://doi.org/10.1021/la010944h)
  93. Q. Li, Z. Feng, L. Liu, H. Xu, W. Ge, F. Li, and M. An, Deciphering the formation mechanism of a protective corrosion product layer from electrochemical and natural corrosion behaviors of a nanocrystalline zinc coating, *RSC Adv.*, 2015, **5**, no. 41, 32479–32490. doi: [10.1039/c5ra02777b](https://doi.org/10.1039/c5ra02777b)
  94. W. Nowacki and J.H. Silverman, Die Kristall struktur von Zinkhydroxychlorid II,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$ , *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 1961, **115**, no. 1, 21–51. doi: [10.1524/zkri.1961.115.1-2.21](https://doi.org/10.1524/zkri.1961.115.1-2.21)
  95. R. Allmann, Verfeinerung der Struktur des Zinkhydroxidchlorids II,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$ , *Zeitschrift für Kristallographie*, 1968, **126**, 417–426. doi: [10.1524/zkri.1968.126.16.417](https://doi.org/10.1524/zkri.1968.126.16.417)
  96. M.A. Borysiewicz, M. Gryglas-Borysiewicz, M. Maslyk, T. Wojciechowski, M. Wzorek, J. Kaczmarski, T. Wojtowicz, E. Kamińska, Room temperature sputter deposited catalyst-free nanowires with wurtzite/zinc blende ZnO superstructure and their application in electromechanical nanogenerators on polymer and paper substrates, *Nanotechnology*, 2017, **28**, 085204. doi: [10.1088/1361-6528/aa56da](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa56da)
  97. Y.-X. Lan, Y.-H. Chen, Y.-L. Chao, Y.-H. Chang, Y.-C. Huang, W.-R. Liu, W.-T. Wong, A.C.-F. Sun, K.S. Santiago, and J.-M. Yeh, Green and heavy-duty anticorrosion coatings: waterborne epoxy thermoset composites modified through variation of zinc dust loading and incorporation of amine-capped aniline trimer and graphene oxide, *Polymers*, 2024, **16**, no. 9, 1–19. doi: [10.3390/polym16091252](https://doi.org/10.3390/polym16091252)
  98. M. Raghavendra, K.V. Yatish, and H.S. Lalithamba, Plant-mediated green synthesis of ZnO nanoparticles using *Garcinia gummi-gutta* seed extract: Photoluminescence, screening of their catalytic activity in antioxidant, formylation and biodiesel production, *Eur. Phys. J. Plus*, 2017, **132**, 358. doi: [10.1140/epjp/i2017-11627-1](https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11627-1)
  99. А.В. Павлов, Н.В. Федякова и М.Ю. Квасников, Анतिकоррозионная система лакокрасочных покрытий на основе цинк-полимерной грунтовки и эмали, способной к самовосстановлению, *Многофункциональные лакокрасочные покрытия: материалы Всероссийской научно-технической конференции*, 6 декабря 2018 г., ВИАМ, Москва, 2018, 66–72.
  100. Р.Г. Галин, *Модифицированный порошок цинка*, Пат. РФ 2170643, 20.07.2001.

- 
101. Н.Р. Прокопчук, А.Ю. Ключев и И.О. Лаптик, Повышение устойчивости к механическим воздействиям и агрессивным средам эпоксидных покрытий наночастицами разной природы, *Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*, 2024, № 1, 43–49. doi: [10.52065/2520-2669-2024-277-5](https://doi.org/10.52065/2520-2669-2024-277-5)
  102. А.Б. Радбиль, А.Ю. Ключев и Н.Р. Прокопчук, Разработка научно-прикладных основ глубокой и комплексной переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.*, Минск: БГТУ, 2021. 312 с.
  103. J.V. Jubilate, A. Pradityana, A. Safa'at, D.M. Kusnadi, F. Khosfirah, W.B. Wan Nik, M. Ridha bin Muhamad, M. Faizul bin Mohd Sobri, N. Liana binti Sukiman, and G. Yingxin, Assessment of zinc oxide-polyurethane internal coating for protection of ASTM A106 steel in seawater piping, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 4, 2000–2016. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-4-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-4-15)
  104. K. Memarzadeh, A.S. Sharili, J. Huang, S.C.F. Rawlinson, and R.P. Allaker, Nanoparticulate zinc oxide as a coating material for orthopedic and dental implants, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2014, **103**, no. 3, 981–989. doi: [10.1002/jbm.a.35241](https://doi.org/10.1002/jbm.a.35241)
  105. G. Applerot, N. Perkas, G. Amirian, O. Girshevitz, and A. Gedanken, Coating of glass with ZnO via ultrasonic irradiation and a study of its antibacterial properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **256**, no. 3, S3–S8. doi: [10.1016/j.apsusc.2009.04.198](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.198)
  106. A. Phuruangrat, O. Yayapao, S. Thongtem, and T. Thongtem, Photocatalytic activity of zno with different morphologies synthesized by a sonochemical method, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2016, **90**, no. 5, 949–954. doi: [10.1134/S003602441605006X](https://doi.org/10.1134/S003602441605006X)
  107. S.S. Kumari, W. Nirmala, N. Chidhambaram, M. Prabu, V. Ganesh, and I.S. Yahia, Tuning the physical properties of Sb-doped ZnO nanopowders toward elevated photosensing and photocatalytic activity, *J. Korean Ceram. Soc.*, 2023, **60**, 719–731. doi: [10.1007/s43207-023-00298-1](https://doi.org/10.1007/s43207-023-00298-1)
  108. S.A. Mayén-Hernández, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, J.G. Mendoza-Alvarez, and O. Zelaya-Angel, Photocatalytic activity in Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>+ZnO thin films obtained by the sol-gel process, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2007, **10**, № 1, 90–93.
  109. F.A. Hernández-García, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, and O. Zelaya-Ángel, Gaseous benzene degradation by photocatalysis using ZnO+Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> thin films obtained by sol-gel process, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, **23**, no. 13, 13191–13199. doi: [10.1007/s11356-016-6438-2](https://doi.org/10.1007/s11356-016-6438-2)
  110. H. Liu, Y.-F. Liu, P.-P. Xiong, P. Chen, H.-Y. Li, J.-W. Hou, B.-N. Kang, and Y. Duan, Aluminum-doped zinc oxide transparent electrode prepared by atomic layer deposition for organic light emitting devices, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2017, **16**, no. 4, 634–638.

- 
111. M.A. Eghfeli, S.A. Hadi, N.E. Atab, and A. Nayfeh, Demonstration of aluminum doped ZnO as anti-reflection coating, *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Portland, OR, USA, 2016, 2765–2769. doi: [10.1109/PVSC.2016.7750155](https://doi.org/10.1109/PVSC.2016.7750155)
112. Z. Kan, Z. Wang, Y. Firdaus, M. Babics, H.N. Alshareef, and P.M. Beaujuge, Atomic-layer-deposited AZO outperforms ITO in high-efficiency polymer solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 10176–10183. doi: [10.1039/C8TA02841A](https://doi.org/10.1039/C8TA02841A)
113. K. Punia, G. Lal, S. Dalela, S.N. Dolia, P.A. Alvi, S.K. Barbar, K.B. Modi, and S. Kumar, A comprehensive study on the impact of Gd substitution on structural, optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals, *J. Alloys Compd.*, 2021, **868**, 159142. doi: [10.1016/j.jallcom.2021.159142](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159142)
114. Z. Zhang, Y. Song, S. Wu, J. Guo, Q. Zhang, J. Wang, J. Yang, Z. Hua, and J. Lang, Tuning the defects and luminescence of ZnO:(Er, Sm) nanoflakes for application in organic wastewater treatment, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2019, **30**, 15869–15879. doi: [10.1007/s10854-019-01911-y](https://doi.org/10.1007/s10854-019-01911-y)
115. P. Sivakumar, M. Lee, Y.-S. Kim, and M.S. Shim, Photo-triggered antibacterial and anticancer activities of zinc oxide nanoparticles, *J. Mater. Chem. B*, 2018, **6**, no. 30, 4852–4871. doi: [10.1039/C8TB00948A](https://doi.org/10.1039/C8TB00948A)
116. Ю.В. Ваганова, В.Р. Миролюбов, С.Ф. Катышев, А.В. Ищенко и Е.О. Клюкина, Влияние добавки алюминия на состав и морфологию пленок гидроксида цинка, осажденных из водных растворов, *Современные проблемы науки и образования*, 2014, № 3. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=13173> (Дата обращения: 09.04.2026)
117. В.А. Кузнецова, Э.К. Кондрашов, Л.В. Семенова и Г.В. Кузнецов, О влиянии формы частиц оксида цинка на эксплуатационные свойства полимерных покрытий, *Материаловедение*, 2012, № 12, 12–14.
118. H. Ennaceri, L. Wang, D. Erfurt, W. Riedel, G. Mangalgi, A. Khaldoun, A. El Kenz, A. Benyoussef, and A. Ennaoui, Water-resistant surfaces using zinc oxide structured nanorod arrays with switchable wetting property, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, **299**, 169–176. doi: [10.1016/j.surfcoat.2016.04.056](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.056)
119. Л.С. Козлов, К.О. Ухин, М.А. Савастьянова, В.А. Вальцифер и В.Н. Стрельников, Исследование влияния метода получения на текстурно-структурные свойства оксида цинка, высаженного на поверхность частиц углеродного носителя, *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*, 2024, № 2, 32–44.
120. Д.Г. Лин и Е.В. Воробьева, Влияние размера частиц наполнителя оксида цинка на термоокислительную стойкость полиэтилена, ингибированного Ирганоксом 1010, *Полимерные материалы и технологии*, 2016, **2**, № 1, 61–67.
121. А.С. Федченко и Е.В. Воробьева, Влияние оксидов металлов II А группы на эффективность антиоксиданта Ирганокса 1010, *Дни студенческой науки. Материалы XLIII студенческой научно-практической конференции*, ГГУ им. Ф. Скорины, Гомель, 24–25 апреля 2014 г., 2014, 40.

- 
122. IRGANOX. URL: <https://www.chembk.com/en/chem/IRGANOX> (Дата обращения: 10 апреля 2026 г.)
123. R.M. Smith and A.E. Martell, Inorganic ligands, in: *Critical Stability Constants*, New York: Springer Science+Business Media, 1989, 426–461. doi: [10.1007/978-1-4757-5506-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5506-0_1)
124. Dissociation Konstant. URL: <https://dpva.ru/Guide/GuideChemistry/Solvents/DissociationKonstantNonOrganicBase/?ysclid=mnsudaqbwn520737981> (Дата обращения: 10 апреля 2026 г.)
125. H.-L. Xu, A.F. Beltrán, and R.H. Sánchez, Activation of dioxygen via neodymium-alkali metal clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 2026, **148**, no. 12, 12463–12469. doi: [10.1021/jacs.5c22234](https://doi.org/10.1021/jacs.5c22234)
126. А.А. Кравцов, Н.С. Семенова, А.В. Блинов, М.А. Ясная и Д.Г. Селеменова, Исследование кислотно-основных свойств поверхности наночастиц  $\text{CeO}_2$ , синтезированных золь-гель методом, *Вестник Кемеровского государственного университета*, 2015, **3**, № 4, 237–244.
127. А.Д. Верескун, Д.Э. Радченко, В.М. Михальчук, Р.И. Лыга, Н.А. Мальцева, В.А. Глазунова и О.Ф. Николаева, Оксид церия в составе эпоксидных композитов и антикоррозионных покрытий, *Вестник Донецкого национального университета. Серия А*, 2025, № 4. 42–52. doi: [10.5281/zenodo.17199865](https://doi.org/10.5281/zenodo.17199865)
128. M.R. Shishesaz, M. Ghobadi, N. Asadi, A. Zarezadeh, E. Saebnoori, H. Amraei, J. Schubert, and O. Chocholaty, Surface pretreatments of AA5083 aluminum alloy with enhanced corrosion protection for cerium-based conversion coatings application: combined experimental and computational analysis, *Molecules*, 2021, **26**, no. 24, 7413. doi: [10.3390/molecules26247413](https://doi.org/10.3390/molecules26247413)
129. И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Р.М. Гарипов и В.Я. Кустовский, Влияние состава эпоксидной грунтовки на ее кислотно-основные и адгезионные свойства, *Вестник Казанского технологического университета*, 2006, № 1, 140–145.
130. С.Н. Степин, Н.К. Шафигуллин, А.П. Светлаков и др., Применение ИК-спектроскопии для оценки количества компонентов смесевой полимерной матрицы наполненного покрытия, необратимо связанных с пигментной поверхностью, *Лакокрасочные материалы и их применение*, 1993, № 4, 71–72.
131. E.J. Berger, A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1990, **4**, no. 5, 373–391.
132. И.А. Старостина, Н.В. Махрова, И.В. Аристов и О.В. Стоянов, Интерпретация кислотно-основных свойств полимерных поверхностей с позиций квантово-химического подхода, *Вестник Казанского технологического университета*, 2011, **1**, № 9, 61–65.

- 
133. N.A. Bulychev and Yu.G. Mikhaylov, Obtaining polymer composite materials based on zinc oxide nanoparticles synthesized in a plasma discharge under the action of ultrasound, *RENSIT: Radioelectronics, Nanosystems, Information Technologies*, 2023, **15**, no. 2, 161–168. doi: [10.17725/rensit.2023.15.161](https://doi.org/10.17725/rensit.2023.15.161)
134. Цзан Сяовэй, *Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов*, Дисс. ... канд. хим. наук, специальность: 05.16.08, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, 2014. 154 с.
135. Ю.В. Новикова, *Физико-химические закономерности получения осадков и пленок на основе оксида цинка с использованием слабых оснований*, Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: специальность 02.00.04, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, 2015. 36 с.
136. C.F. Baes, *The hydrolysis of cations*, New York: John Wiley & Sons, 1976. 123 p.
137. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева и В.А. Молочко, *Константы неорганических веществ: справочник*, М.: Дрофа, 2006. 685 с.
138. Ю.Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*, М.: Альянс, 2013. 448 с.
139. R.M. Smith and A.E. Martell, Amines, in: *Critical stability constants*. New York: Springer Science+Business Media, 1989, 167–241. doi: [10.1007/978-1-4615-6764-6](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6764-6)
140. К.С. Мишуров, А.Д. Монахов и И.А. Сарычев, Разработка и прогнозирование свойств эпоксидных композиций методами машинного обучения, *Труды ВИАМ*, 2026, № 1, 162–173. doi: [10.18577/2307-6046-2026-0-1-162-173](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2026-0-1-162-173)
141. R.Q. Albuquerque, F. Rothenhäusler, and H. Ruckdäschel, Designing formulations of bio-based, multi-component epoxy resin systems via machine learning, *MRS Bull.*, 2024, no. 49, 59–70. doi: [10.1557/s43577-023-00504-9](https://doi.org/10.1557/s43577-023-00504-9)

---

## Self-healing zinc-filled epoxy composites for anti-corrosion coatings. Review

V.A. Shchelkov\* and A.B. Ilyin

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

\*E-mail: [tehnolog@rocor.ru](mailto:tehnolog@rocor.ru)

### Abstract

Modification of polymer composites with microglobules, microcapsules, and microadditives that adapt to the effects of aggressive media makes it possible to realize a gradient distribution of properties of polymer matrices that selectively react with components of an aggressive medium. The increased protective effect of zinc-protective primers is due to the formation of alternating layers of zinc oxides, zinc hydroxides and its complex salt, simonkolleit. The effective mechanism of self-healing of adaptive composites and the prevention of penetration of  $\text{Cl}^-$  to the substrate is due to the formation of simonkolleit in chloride media and the self-healing of defects in epoxy anticorrosive coatings with its help.

**Keywords:** *self-healing, epoxy composite, zinc-filled coating, microglobules, microadditives, microcapsules, corrosion inhibitor, simonkolleit, zinc oxide.*

УДК 620.193.7

## Коррозия стальных трубопроводов под действием переменного тока. Обзор

А.И. Маршаков и Т.А. Ненашева\*

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: [tnenasheva@mail.ru](mailto:tnenasheva@mail.ru)

### Аннотация

Дан анализ научной и технической литературы, посвященной изучению действия переменного тока промышленной частоты на коррозию трубных сталей (АС коррозию). Приведено описание возможных механизмов АС коррозии, факторов, влияющих на АС коррозию трубных сталей, показателей опасности АС коррозии при электрохимической защите трубопроводов. Приведено краткое описание международных и национальных стандартов, регламентирующих защиту подземных и подводных трубопроводов от АС коррозии. Отмечены исследования АС коррозии трубных сталей повышенной прочности (класс прочности X80 – X100).

**Ключевые слова:** коррозия, трубная сталь, подземные и подводные трубопроводы, переменный ток, электрохимическая защита.

Поступила в редакцию 08.06.2026 г.; После доработки 13.06.2026 г.; Принята к публикации 16.06.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-67-94](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-67-94)

### Введение

Одним из наиболее опасных видов коррозионного разрушения подземных трубопроводов является коррозия их внешней стенки под действием переменного тока (АС). Источниками переменного тока являются, как правило, высоковольтные линии электропередачи или электрофицированные железные дороги с переменным напряжением. Повышенный интерес к этой проблеме наблюдается в последние десятилетия, что связано с увеличением числа источников переменных блуждающих токов и с улучшением противокоррозионной защиты подземных и подводных сооружений. Повышение качества изоляционных покрытий (например, применение многослойных покрытий заводского нанесения на трубопроводах) привело к уменьшению суммарной площади сквозных дефектов изоляции, что вызвало увеличение плотности блуждающих и индуцированных токов, протекающих в местах контакта металла с электролитом. Повсеместное применение электрохимической защиты трубопроводов и внедрение методов

мониторинга режимов ее работы позволило резко уменьшить общее число коррозионных поражений, но при этом возросла доля коррозионных дефектов, которые образуются под действием переменного тока (АС коррозия) при поддержании нормативных значений защитного потенциала электрохимзащиты (ЭХЗ) сооружения. Освоение нефтяных и газовых месторождений на шельфе повышает риск АС коррозии из-за низкого электросопротивления морской воды. Еще одной причиной повышенного уровня опасности является прокладка коммуникации в общих коридорах.

Процесс разрушения металла под действием АС возможен, если при смене полярности напряжения продукт анодной реакции не восстанавливается. Скорость растворения металлов зависит от параметров электрического сигнала переменного тока (частоты и плотности), а также, от состава и характеристик коррозионной среды, состояния защитного покрытия металлической конструкции, параметров ЭХЗ.

Многочисленные исследования посвящены изучению процесса разрушения трубных (углеродистых и малолегированных) сталей под действием переменного тока. Следует отметить ряд обзорных работ, опубликованных в основном в последнее десятилетие [1–8]. Вместе с тем, в настоящее время нет единых представлений о механизме АС коррозии, влиянии переменного тока на эффективность ЭХЗ и критериях (показателях) опасности АС коррозии трубных сталей.

### 1.

#### *теоретическое описание действия переменного тока на коррозию трубных сталей*

Влияния переменного тока (АС) на скорость коррозии металлов впервые было описано как следствие эффекта выпрямления синусоидального тока при нелинейной вольтамперной зависимости (фарадеевское выпрямление). Эффект фарадеевского выпрямления был открыт более 75 лет назад [9] и его суть применительно к процессу коррозии металла заключается в следующем. Поскольку зависимость анодного тока от потенциала имеет экспоненциальный характер, то в анодный полупериод наблюдается значительное увеличение скорости растворения металла, которое не компенсируется уменьшением анодного тока в катодный полупериод. В результате скорость коррозии возрастает под действием АС.

Чтобы количественно рассчитать увеличение скорости коррозии и изменение потенциала коррозии под действием АС, необходимо рассмотреть кинетику обеих коррозионных (анодной и катодной) реакций. При этом потенциал  $E$  рассматривается как сумма потенциалов:  $E = E_{DC} + E_p \sin(\omega t)$ , где потенциал  $E_{DC}$  отвечает постоянному току при наложении переменного напряжения с пиковым значением потенциала  $E_p$  и частотой  $\omega$ .

Полагая, что скорости анодной ( $i_a$ ) и катодной ( $i_c$ ) парциальных коррозионных

T

реакций описываются тафельской зависимостью были получены выражения для усредненных по времени ( $t$ ) значений анодного ( $\bar{i}_a$ ) и катодного ( $\bar{i}_c$ ) токов [10, 11]:

$$\bar{i}_a = \frac{1}{(2\pi/\omega)} \int_0^{2\pi/\omega} i_a dt = i_{\text{cor,DC}} \exp\left(\frac{E_{\text{DC}} - E_{\text{cor,DC}}}{b_a}\right) \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(K!)^2} \left(\frac{E_p}{2b_a}\right)^{2K} \quad (1)$$

$$\bar{i}_c = \frac{1}{(2\pi/\omega)} \int_0^{2\pi/\omega} i_c dt = i_{\text{cor,DC}} \exp\left(\frac{-E_{\text{DC}} + E_{\text{cor,DC}}}{b_c}\right) \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(K!)^2} \left(\frac{E_p}{2b_c}\right)^{2K} \quad (2)$$

где  $i_{\text{cor,DC}}$  и  $E_{\text{cor,DC}}$  – плотность тока и потенциал коррозии в отсутствии переменного тока;  $b_a$  и  $b_c$  – тафельские коэффициенты анодной и катодной реакций ( $b_i = \frac{RT}{\alpha_i nF}$ );  $K$  – натуральное число. Множитель  $\sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(K!)^2} \left(\frac{E_p}{2b_i}\right)^{2K}$  в уравнениях (3) и (4) можно обозначить как  $I_{0,i}$ ; это так называемое фарадеевское выпрямление анодной или катодной реакции. Потенциалу АС коррозии ( $E_{\text{cor,AC}}$ ) соответствует условие  $\bar{i}_a = \bar{i}_c$ , тогда из (1) и (2) было получено выражение для сдвига потенциала коррозии металла при наложении переменного тока:

$$\alpha = E_{\text{cor,DC}} - E_{\text{cor,AC}} = \frac{b_a b_c}{b_a - b_c} \ln \frac{\sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(K!)^2} \left(\frac{E_p}{2b_a}\right)^{2K}}{\sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(K!)^2} \left(\frac{E_p}{2b_c}\right)^{2K}} = \frac{b_a b_c}{b_a - b_c} \ln \frac{I_{0,a}}{I_{0,c}} \quad (3)$$

и выражение для скорости АС коррозии в токовых единицах ( $i_{\text{cor,AC}}$ ):

$$\frac{i_{\text{cor,AC}}}{i_{\text{cor,DC}}} = \exp\left(\frac{-\alpha}{b_a}\right) I_{0,a} = \exp\left(\frac{-\alpha}{b_c}\right) I_{0,c} \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что сдвиг потенциала коррозии  $\alpha$  и ускорение коррозии при переменном токе  $\frac{i_{\text{cor,AC}}}{i_{\text{cor,DC}}}$  зависят от отношения тафельских коэффициентов анодной и катодной реакций ( $r = b_a/b_c$ ). При  $r < 1$ , то есть, при  $b_a < b_c$ , потенциал АС коррозии сдвигается в отрицательную сторону при увеличении  $E_p$ , при  $r > 1$  – в положительную, а при  $r = 1$  потенциал не изменится. Скорость АС коррозии увеличивается при любом значении  $r$ , но в разной степени: чем меньше  $r$ , тем менее выражен эффект переменного тока [10, 11].

Соотношение между эффективным значением переменного тока ( $i_{\text{eff}}$ ) и  $E_p$  можно выразить как [11]:

$$i_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{(2\pi/\omega)} \int_0^{2\pi/\omega} i^2 dt = \frac{(\omega C_d E_p)^2}{2} + i_f^2 \quad (5)$$

где  $C_d$  – емкость электрода,  $i_f$  – эффективное значение фарадеевской составляющей переменного тока. Последняя величина определяется как

$$i_f = a_1^2 I_{0,a} - 2a_1 a_2 I_{0,ac} + a_2^2 I_{0,c} \quad (6)$$

где

$$I_{0,ac} = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(K!)^2} \left[ \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \left( \frac{E_p}{2} \right) \right]^{2K}$$

$$a_1 = i_{cor,DC} \exp\left(\frac{E_{DC} - E_{cor,DC}}{b_a}\right)$$

$$a_2 = i_{cor,DC} \exp\left(\frac{-E_{DC} + E_{cor,DC}}{b_c}\right)$$

Был предложен численный метод расчета параметров АС коррозии металла, учитывающий влияние емкости электрода и омического сопротивления раствора при условии, что электродные реакции описываются тафелевскими зависимостями [12].

Следует подчеркнуть, что уравнения (1) – (6) получены при условии, что скорости электродных реакций описываются тафелевскими зависимостями (активационный контроль) с постоянными коэффициентами, а диффузионные ограничения отсутствуют. Случай, когда одна из реакций протекает в условиях смешанной кинетики, а другая – при активационном контроле, описан в [13]. В случае полного диффузионного контроля катодной реакции потенциал АС коррозии ( $E_{cor,AC}$ ) сдвигается в отрицательную сторону, но скорость коррозии не увеличивается и остается равной предельному диффузионному потоку окислителя –  $i_{lim,Ox}$  [13].

Закономерности АС коррозии, при которой на электроде одновременно протекают две катодные реакции: восстановление кислорода и воды – теоретически описаны в [14]. При этом принималось, что скорость анодной реакции определяется активационным контролем, а омическое сопротивление электролита пренебрежимо мало. В расчетные уравнения была введена величина: отношение скоростей реакции восстановления воды и общего катодного процесса при потенциале коррозии; это отношение принималось постоянным. Численным методом были получены зависимости сдвига потенциала коррозии и изменения скорости коррозии от величины пикового потенциала  $E_p$ . При условии, что потенциале коррозии катодная реакция отвечает только восстановлению кислорода на предельном диффузионном токе ( $i_{lim,Ox}$ ), полученные зависимости совпадают с выводами [13]: скорость коррозии не изменяется, а потенциал коррозии сдвигается в отрицательную сторону с увеличением  $E_p$ .

Учет омического сопротивления раствора и емкости электрода [12, 15, 16] показывает, что скорость коррозии должна увеличиваться при снижении частоты переменного сигнала. Физический смысл этого явления вполне понятен, если учесть, что электрический заряд при смещении потенциала от коррозионного расходуется на: 1) зарядание двойного электрического слоя (емкости электрода) и 2) фарадеевские процессы, а именно, растворение металла или катодное восстановление окислителя. Чем меньше частота сигнала АС, тем меньшая доля переменного тока тратится на перезарядку двойного электрического слоя, то есть,

емкости электрода. В предельном случае (при очень низких частотах АС) практически весь ток тратится на протекание фарадеевских процессов, и скорость коррозии под действием АС описывается уравнениями типа (4), то есть значительно возрастает при увеличении амплитуды сигнала. При высоких частотах практически весь переменный ток должен расходоваться на перезарядку емкости электрода, то есть, переменный ток практически не влияет на скорость коррозии металла.

Таким образом, теоретическое рассмотрение процесса коррозии металла под действием переменного тока показывает:

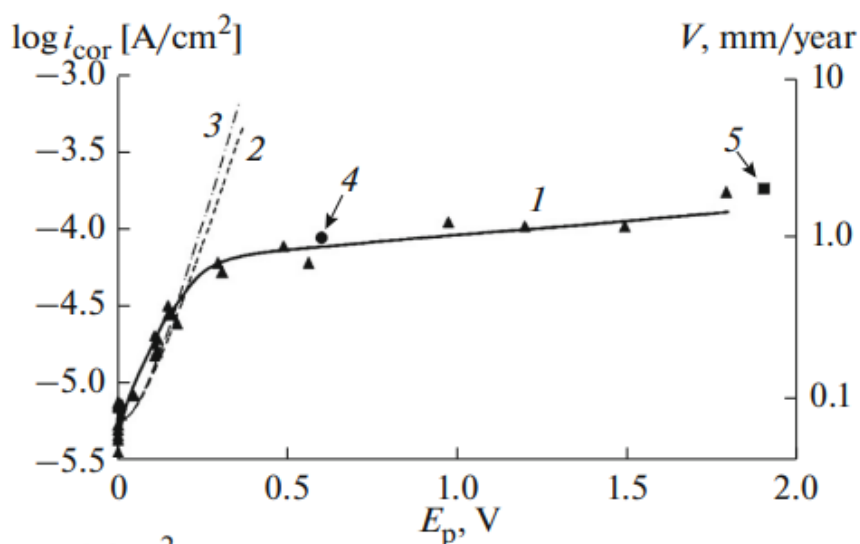
- в общем случае скорость коррозии металла должна увеличиваться под действием АС;
- скорость коррозии не должна увеличиваться при очень высоких частотах АС;
- скорость коррозии не увеличивается, если изменение потенциала под действием АС не выходит за пределы области потенциалов, при которых единственной катодной реакцией является восстановление кислорода на предельном диффузионном токе;
- смещение потенциала коррозии под действием АС зависит от отношения тафелевских коэффициентов анодной и катодной реакций;
- смещение потенциала коррозии металла под действием АС в отрицательную сторону не приводит к уменьшению скорости коррозии.

Указанные теоретические зависимости были неоднократно подтверждены экспериментально в различных растворах, но на качественном уровне, например [17–20]. Количественный расчет скорости АС коррозии и сдвига потенциала коррозии от значения пикового потенциала АС ( $E_p$ ) показали, что уравнения (3) и (4) выполняются только при малых значениях  $E_p$  и, соответственно, при малых величинах плотности переменного тока ( $i_{AC}$ ). На рисунке 1 показано изменение скорости коррозии углеродистой стали ( $i_{cor,AC}$  – в токовых единицах,  $V_{cor}$  – в мм/год) при разных  $E_p$  в 3,5 вес.% растворе NaCl при потенциале свободной коррозии [21]. Зависимости  $i_{cor,AC}$  от  $E_p$  была рассчитана по уравнению (4) для двух пар значений  $b_a$  и  $b_c$ , отвечающих фоновой поляризационной кривой и кривой при  $i_{eff} = 75 \text{ mA/cm}^2$ . При  $E_p \leq 0,15 \text{ В}$  расчетные кривые мало отличаются друг от друга и, в первом приближении, совпадают с опытными значениями  $i_{cor,AC}$  (точки 1). При больших значениях  $E_p$  различие между экспериментом и расчетом становится очень значительным, поскольку согласно (4) коррозионный ток должен возрастать с увеличением  $E_p$  по экспоненциальному закону, а фактически эта зависимость стремится к некоторому предельному значению  $i_{cor,AC}$  (кривая 1).

Вышеописанные модельные представления не учитывают:

- возможное изменение тафелевских коэффициентов электродных реакций под действием переменного тока;
- изменение рН приэлектродного слоя раствора при протекании катодных реакций;
- влияние продуктов реакций в катодный полупериод сигнала на скорость

- растворения металла в анодный полупериод;  
 – влияние пассивации электрода на скорость АС коррозии при больших значениях  $E_p$  и образование локальных очагов коррозии.



**Рисунок 1.** Экспериментальная (1) и рассчитанные по ур. (4) (2,3) зависимости скорости коррозии стали от пикового значения переменного потенциала. При расчете использованы  $b_a = 0,033$  В и  $b_c = 0,087$  В (пунктир 2),  $b_a = 0,045$  В и  $b_c = 0,065$  В (штрихпунктир 3) [21]

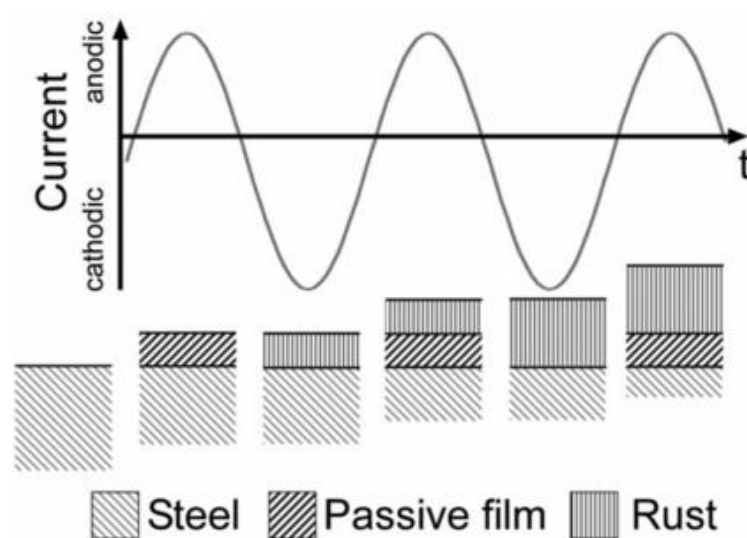
При экспериментальном изучении действия АС на растворение железа и сталей в различных коррозионных средах неоднократно указывалось, что наклоны поляризационных кривых могут изменяться, например, [18–22]. Теоретическое описание этого эффекта на основе эффекта фарадеевского выпрямления было дано в [23, 24] при учете изменения емкости двойного электрического слоя при увеличении  $E_p$ .

Отмечалась возможность увеличения приэлектродного рН при наложении переменного тока, особенно при потенциалах катодной защиты подземных конструкций [4, 25–27]. Влияние атомарного водорода (продукта реакций восстановления воды и других доноров протонов) на скорость растворения железа и углеродистой стали было надежно установлено как в кислых [28], так и в нейтральных электролитах [29–31]. Неоднократно показано влияние пассивации на ход зависимостей  $i_{cor,AC}$  от  $E_p$  (или  $i_{eff}$ ), например, в [20, 21].

Во многих работах отмечалось образование питтингов под действием АС, например, в [4, 18–21, 32–34].

В связи с указанными недостатками вышеописанных количественных представлений (уравнения (1)–(4)), Бюхлер [4] предложил качественный механизм АС коррозии стали, показанный на рисунке 2. При протекании катодного тока, особенно в условиях ЭХЗ, приэлектродный рН раствора значительно увеличивается. В щелочной среде в анодный полупериод АС происходит пассивация металла. В период отрицательной полуволны пассивная пленка восстанавливается до гидрооксида/оксида  $Fe^{2+}$ , а в течение следующего

анодного цикла снова происходит рост новой пассивной пленки. При восстановлении новообразованной пассивной пленки увеличивается количество соединений  $\text{Fe}^{2+}$ . В результате при каждом цикле происходит окисление некоторого количества металла, что приводит к значительной коррозионной массопотери стали. Этот механизм АС коррозии был включен в ряд стандартов (см. раздел 4).



**Рисунок 2.** Схематичное представление механизма АС коррозии стали согласно [4]

Нильсен [5, 35] предложил механизм АС коррозии, который предполагает сильное защелачивание приэлектродной зоны раствора в дефекте изоляционного покрытия трубопровода. Условиями реализации этого механизма являются достаточно отрицательный защитный потенциал (как правило, потенциал «перезащиты»  $E < -1,2$  В относительно медносульфатного электрода сравнения, МСЭ), соответственно высокая плотность защитного тока (порядка нескольких  $\text{А/м}^2$ ) и малая площадь сквозного дефекта покрытия ( $\approx 1 \text{ см}^2$ ). В таких условиях происходит сильное защелачивание раствора внутри дефекта покрытия и электропроводность раствора увеличивается, в результате чего локальная плотность переменного тока и значения пикового потенциала возрастают. В катодный полупериод АС приэлектродный рН достигает 14 единиц, тогда в анодный полупериод становится возможно растворение железа с образованием  $\text{FeO}_2^-$  ионов. Высокая скорость АС коррозии обусловлена соотношением скоростей реакции пассивации стали (медленный процесс) и растворения железа (быстрый процесс). Поскольку значения приэлектродного рН возрастают с увеличением плотности защитного тока, этот механизм объясняет ускорение АС коррозии стали при сдвиге потенциалов ЭХЗ в отрицательную сторону.

Существует еще ряд других объяснений АС коррозии металлов. Неоднократно наблюдаемый в различных коррозионных средах эффект уменьшения тафелевских наклонов анодной и катодных поляризационных кривых под действием АС [18–22, 36–38] приводит к ускорению коррозии металла, что

было объяснено локальным увеличением температуры поверхности металл/раствор [19]. Появление питтингоподобных коррозионных дефектов на поверхности трубной стали при достаточно отрицательном среднем потенциале и большой амплитуде его колебаний было объяснено образованием очагов высокого давления водорода на границе «включение-матрица» и последующего ускоренного растворения насыщенного водородом слоя металла внутри питтингов [29, 39]. АС коррозия углеродистой стали при потенциалах перезащиты и больших плотностях переменного тока была объяснена эффектом электрострикции пассивной пленки, то есть, ее разрывом при высоких напряжениях (порядка  $10^6$  В/см), с последующим химическим растворением железа в сильнощелочной среде с образованием  $\text{HFeO}_2^-$  ионов [3, 39]. Изменение pH поверхностного слоя раствора и соответствующее изменение скорости АС коррозии объяснялось миграцией ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  под действием переменного электрического поля [40, 41].

Таким образом, в настоящее время не существует единой точки зрения на механизм АС коррозии трубных сталей, как, впрочем, и других металлов. Вместе с тем, все механизмы АС коррозии в условиях катодной поляризации трубной стали предполагают сильное взаимное влияние на скорость коррозии параметров переменного тока и режима ЭХЗ. В неявном виде все рассмотренные механизмы предполагают влияние на скорость АС коррозии удельного электросопротивления грунта, химического состава грунтового электролита и площади сквозного дефекта покрытия, поскольку от этих факторов зависят локальные плотности переменного и постоянного тока, природа и кинетика парциальных электрохимических реакций, значения pH и температура приэлектродного слоя раствора.

## 2. Факторы, влияющие на АС коррозию трубных сталей

Основным параметром в количественных моделях АС коррозии является величина пикового потенциала переменного тока (см. раздел 1). Однако при проведении трассовых исследований данная величина, как правило, не измеряется, что связано со сложностью исключения омической составляющей переменного потенциала «труба-земля» при хаотичном изменении величины переменного напряжения во времени. Параметрами переменного тока, которые определяются в трассовых и в большей части лабораторных исследований, являются величина напряжения и эффективная плотность тока.

### *АС напряжение ( $V_{AC}$ )*

Величина  $V_{AC}$  – это градиент напряжений, вызываемый переменным током, измеряемый по отношению к удаленной земле двумя электродами сравнения потенциалов, расположенными перпендикулярно оси трубопровода. Без учета изменения удельного сопротивления грунта ( $\rho$ ) вблизи дефекта покрытия, величина  $V_{AC}$  связана с плотностью переменного тока ( $i_{AC}$ ) в круглом дефекте покрытия диаметра  $d$  как [42, 43]:

$$i_{AC} = 8 V_{AC} / (\pi r d) \quad (7)$$

Так, при  $V_{AC} = 15$  В,  $\rho = 100$  Ом·м и площади дефекта  $1 \text{ см}^2$  значение  $i_{AC}$  равно  $30 \text{ А/м}^2$ . Однако, как правило, такой расчет при измерениях непосредственно на трубопроводе невозможен, поскольку неизвестна площадь дефекта изоляции, поэтому измерения  $i_{AC}$  проводятся на образцах-свидетелях.

#### *Эффективная плотность переменного тока ( $i_{AC}$ )*

Однозначной зависимости между  $i_{AC}$  и величиной пикового потенциала ( $E_p$ ) нет, так как при разных значениях  $i_{AC}$  псевдоемкость поверхности стали также различна, что связано с разным количеством электричества, которое образуется и потребляется при протекании обратимых электрохимических реакций, например, при окислении/восстановлении оксидов железа [21]. Однако, именно величина  $i_{AC}$  является основным параметром для характеристики опасности переменного тока на коррозию металлов.

Зависимости скорости коррозии стали от  $i_{AC}$  были получены в различных коррозионных средах как при свободном потенциале коррозии, так и при различных значениях катодного потенциала. Надо отметить, что в ранних работах [44] для характеристики влияния АС на скорость коррозии был введен термин «эквивалентная плотность постоянного тока», который показывал процентное отношение потери веса металла, вызванной переменным током, к ожидаемой потере веса, вызванной тем же постоянным током. Данное отношение увеличивается при уменьшении  $i_{AC}$ . Так, при  $i_{AC}$  от 500 до  $50 \text{ А/м}^2$  оно меньше 1%, а при  $i_{AC}$  меньше  $50 \text{ А/м}^2$  увеличивается до 4% [19].

Изучалось влияние  $i_{AC}$  на величину постоянного катодного потенциала ( $E_{DC}$ ) и оказалось, что это влияние неоднозначное [47, 48]. Например, если гальваностатически поддерживать  $E_{DC} = -0,85$  В (МСЭ) в растворе NS4, то при увеличении  $i_{AC}$  значение  $E_{DC}$  сдвигается в отрицательную сторону, а если первоначально значение было  $E_{DC} = -1$  В (МСЭ), то переменный ток сдвигает  $E_{DC}$  положительную сторону [47]. Аналогичные результаты были получены при других значениях  $E_{DC}$  в бикарбонатном растворе [48]. В результате был сделан вывод, что АС сдвигает потенциал ЭХЗ в положительную сторону, но при малых катодных токах ( $i_{DC}$ ) потенциал ЭХЗ может сдвинуться в отрицательную сторону, как это наблюдается при потенциале коррозии (см. раздел 1).

#### *Отношение $i_{AC}$ к катодному току ЭХЗ ( $i_{AC}/i_{DC}$ )*

Поскольку переменный ток и постоянный катодный ток оказывают противоположное действие на коррозию стали, в качестве фактора АС коррозии изучалось отношение  $i_{AC}/i_{DC}$  [49–54]. Однако оказалось, что величина  $i_{AC}/i_{DC}$  также не является однозначным критерием АС коррозии сталей. Если  $i_{DC} < 1 \text{ А/м}^2$ , то АС коррозия стали происходит при  $i_{AC}/i_{DC} > 30$ , а если  $i_{DC} > 1 \text{ А/м}^2$ , то при  $i_{AC}/i_{DC} > 10$  [53]. По мнению [54], ЭХЗ эффективна при условии  $i_{AC}/i_{DC} < 5$ .

---

*Удельное сопротивление грунта, pH и химический состав грунтового электролита*

АС коррозия сталей изучалась в растворах различного состава, ионный состав которых приведен в [7], однако систематических исследований влияния состава грунта не проводилось. Исследования проводились в растворах с  $\rho$  не выше 30 Ом·м и, как правило, с  $\rho$ , равным несколько Ом·м, хотя ряд авторов величину сопротивления грунта или раствора не указывали [7].

АС коррозия стали изучалась в двух типах растворах: с pH близким к нейтральному (pH 6÷7) или в щелочных средах (pH больше 7), при этом подразумевалось, что в более кислых растворах скорость коррозии должна возрастать [7]. Однако показано, что в кислотах [55] или растворах с pH близким к нейтральному [56] массопотеря железа и стали уменьшается при знакопеременной поляризации электрода, но при этом интенсивность локальной коррозии возрастает [56, 57].

Надежно установлено, что в присутствии в растворе ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  АС коррозия сталей тормозится из-за образования труднорастворимых осадков [58].

*Площадь дефекта покрытия*

При лабораторном моделировании участка трубопровода с дефектами покрытия разной площади было показано, что АС коррозия должно протекать более интенсивно в дефектах малой площади [32]. Это объясняется в [32] двумя причинами: величина  $i_{\text{АС}}$  возрастает с уменьшением площади дефекта (или его диаметра в соответствии с уравнением (7)), в короткозамкнутой паре образец с малым дефектом является анодом и его скорость увеличивается из-за постоянного тока гальванопары. Вместе с тем, надо отметить, что металл в дефекте покрытия очень малого размера может полностью экранироваться катодным осадком и тогда скорость его коррозии уменьшается.

Таким образом, влияние ряда рассмотренных факторов АС коррозии трубных сталей является неоднозначным; это, по-видимому, является причиной того, что разными авторами были предложены различные критерии защиты от АС коррозии.

*3. Критерии защиты от АС коррозии при ЭХЗ трубопроводов*

Критерии защиты от АС коррозии трубных сталей были определены как в лабораторных, так и трассовых условиях. Ниже приведены критерии защиты, а именно, допустимые значения  $i_{\text{АС}}$  или  $i_{\text{АС}}/i_{\text{ДС}}$ , предложенные разными группами исследователей.

Кадзияма и др. [59–62] предложили критерий защиты, основанный на соотношении  $i_{\text{АС}}/i_{\text{ДС}}$ :

$$0,1 \leq i_{\text{ДС}} < 1 \text{ А/м}^2 \text{ при } i_{\text{АС}}/i_{\text{ДС}} < 25$$

или

$$1 \leq i_{DC} < 20 \text{ А/м}^2 \text{ при } i_{AC} < 70 \text{ А/м}^2 \quad (8)$$

Из (8) следует, что максимальная допустимая плотность переменного тока зависит от защитного тока ЭХЗ ( $i_{DC}$ ). Связи с величиной защитного потенциала авторы не показали. В дальнейшем были высказаны сомнения в безопасности больших значений  $i_{AC}$  даже при больших значениях защитного тока [6].

Х. Не и др. [63] на основании лабораторных испытаний стали Х65 в грунте предложили критерий защиты при разных  $i_{DC}$ :

$$i_{AC} < 10 \text{ А/м}^2 \text{ при } i_{DC} \leq 0,01 \text{ А/м}^2$$

или

$$\begin{aligned} 10 \leq i_{AC} < 90 \text{ А/м}^2 \text{ при } i_{DC} > (i_{AC} - 10)/100, \\ i_{AC} > 90 \text{ А/м}^2 \text{ при } i_{DC} > 0,8 \text{ А/м}^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Ормелезе и др. [6, 64] также на основании лабораторных испытаний стали Х52 предложили:

$$\begin{aligned} \text{если } 0,1 \leq i_{DC} < 1 \text{ А/м}^2, \text{ тогда } i_{AC} < 30 \text{ А/м}^2, \\ \text{если } 1 \leq i_{DC} < 10 \text{ А/м}^2, \text{ тогда } i_{AC} < 10 \text{ А/м}^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Как следует из (10), определены две зоны риска переменного тока: при защитном токе больше или меньше  $1 \text{ А/м}^2$ . Авторы указывают, что при перезащите ЭХЗ ( $E_{DC}$  меньше  $-1,2 \text{ В}$  (МСЭ)) может наблюдаться сильная АС коррозия.

Фу и др. [65], изучая поведение стали Х65 в бикарбонатном растворе и вытяжке грунта, предложили критерий, основанный на потенциале ЭХЗ:

$$\begin{aligned} \text{если } E_{DC} = -0,95 \text{ В (МСЭ)}, \text{ тогда } i_{AC} < 20 \text{ А/м}^2 \\ \text{если } E_{DC} = -1,05 \text{ В (МСЭ)}, \text{ тогда } i_{AC} < 100 \text{ А/м}^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Потенциала положительнее  $-0,95 \text{ В}$  (МСЭ) считаются небезопасными в присутствии переменного тока.

Бюхлер [4] на основании трассовых исследований предложил, что должно выполняться, по крайней мере, одно из трех условий:

$$i_{AC} < 30 \text{ А/м}^2 \text{ или } i_{DC} < 1 \text{ А/м}^2 \text{ или } i_{AC}/i_{DC} < 3 \quad (12)$$

Поскольку на величины токов, измеренных на образцах-свидетелях, могут влиять геометрия образцов и локальные изменения свойств грунта около их поверхности, автор [66] предложил следующие критерии, основанные на величинах напряжения  $V_{AC}$  и потенциале включения (с омической составляющей)  $E_{ON}$ :

$$V_{AC} < 15 \text{ В при } E_{ON} > -1,2 \text{ В (МСЭ)}$$

или

$$V_{AC} < 3 (|E_{ON}| - 1,2 \text{ В (МСЭ)}) \text{ при } E_{ON} < -1,2 \text{ В (МСЭ)} \quad (13)$$

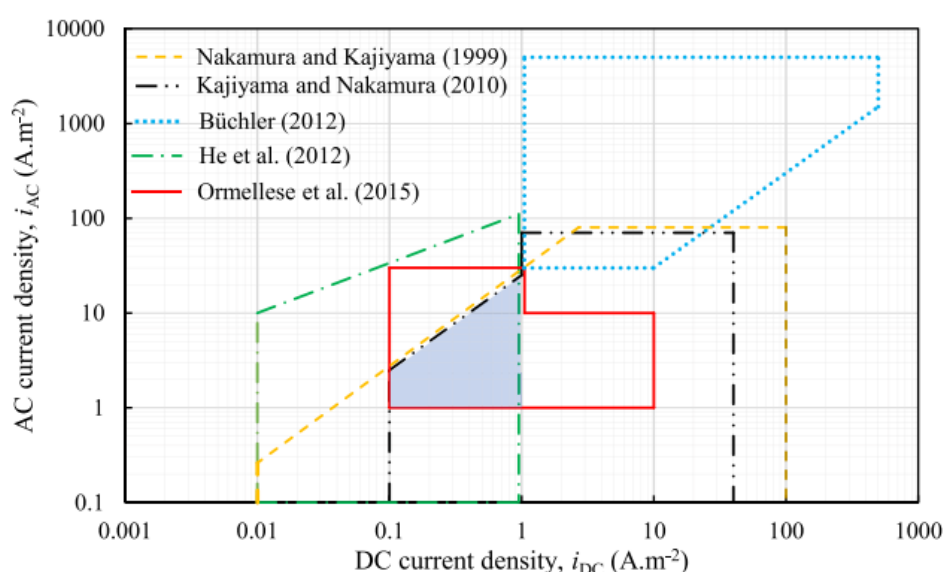
На основании графиков, приведенных в работы Накамура и др. [7] были получены следующие критерии:

$$0,1 < i_{AC} < 40,07 (i_{DC}-2)+80 \text{ A/м}^2 \text{ при } 0,01 \leq i_{DC} < 2,7 \text{ A/м}^2$$

или

$$0,1 < i_{AC} < 80 \text{ A/м}^2 \text{ при } 2,7 < i_{DC} < 100 \text{ A/м}^2 \quad (14)$$

Критерии защиты сталей (8) – (10), (12) и (14) показаны на рисунке 3 в координатах  $i_{AC}$  –  $i_{DC}$  [7]. Серая область на этом рисунке – это область токов  $i_{AC}$  и  $i_{DC}$ , в которой критерии (8) – (10) и (14) совпадают. На рисунке 3 критерий защиты Бюхлера [4] лежит далеко в области больших токов  $i_{AC}$  и  $i_{DC}$ , что, очевидно, является ошибкой авторов [7].



**Рисунок 3.** Сравнение критериев (показателей) защищенности стали от АС коррозии в условиях ЭХЗ (условия защиты - площадь внутри фигур), предложенные различными авторами, согласно [7]. Заштрихованная область показывает совпадение критериев защищенности стали различных авторов

В ряде работ [46, 50, 66] были предложены критерии защиты, в основном, повторяющие критерии (8) – (14).

Несовпадение критериев, предложенных разными авторами, может быть объяснено различной методикой проведения опытов в лабораторных и трассовых условиях, разным временем экспозиции образцов-свидетелей (купонов), различным составом грунтов и разными марками стали купонов.

Кроме того, при определении критериев защиты от АС коррозии вышеуказанные авторы могли использовать разные величины допустимой скорости коррозии, ниже которых сталь считалась защищенной. В соответствии с международными и европейскими стандартами (см. раздел 4) большинство авторов считали ЭХЗ эффективной, если скорость коррозии стали, определенная гравиметрией купонов, не превышала 0,01 мм/год. Однако могли быть

использованы и другие величины допустимой скорости коррозии, например, 0,02 мм/год [7].

Таким образом, несмотря на различие количественных критериев защиты от АС коррозии при ЭХЗ, можно считать надежно установленным, что потенциалы перезащиты являются наиболее опасными при наличии переменных токов. По мнению авторов [6], при  $E_{DC} = -1,2$  В (МСЭ) или защитном токе больше  $1 \text{ А/м}^2$  максимальная допустимая величина  $i_{AC}$  равна  $30 \text{ А/м}^2$ . При защитном токе меньше  $1 \text{ А/м}^2$  критическое значение  $i_{AC}$  должно быть больше, но его точное значение не определено. Однако, по мнению [59–62], критическое значение  $i_{AC}$  снижается при потенциалах недозащиты, при  $i_{DC}$  менее  $0,1 \text{ А/м}^2$ .

#### 4. Применение показателей (критериев) опасности АС коррозии трубных сталей при различных режимах ЭХЗ трубопроводов в нормативных документах

##### Международные и зарубежные стандарты

Определение опасности АС коррозии трубных сталей (или эффективности режима ЭХЗ) базируется на величине допустимой скорости коррозии при ЭХЗ трубопровода. Согласно международным стандартам ISO 15589-1 [67], ISO 21857 [68] и европейскому стандарту EN 12954 [69] допустимой скоростью коррозии стали при ЭХЗ трубопроводов считается величина скорости условно равномерной коррозии, не превышающая  $0,01$  мм/год.

В международном стандарте ISO 18086 [70] даны следующие критерии защиты от АС коррозии трубопроводов.

Основные критерии, которые показывают соотношение плотностей переменного тока ( $i_{AC}$ ) и защитного катодного тока ( $i_{DC}$ ), измеряются на вспомогательном электроде в течение представительного времени (например, 24 часа):

- $i_{AC}$  должна быть меньше  $30 \text{ А/м}^2$ ,
- если  $i_{AC}$  больше  $30 \text{ А/м}^2$ , то  $i_{DC}$  должна быть меньше  $1 \text{ А/м}^2$  или отношение  $i_{AC}/i_{DC}$  должно быть меньше 3.

Вспомогательные критерии, которые сопоставляют величину эффективного напряжения переменного тока ( $V_{AC}$ ) на трубопроводе, измеряемые относительно электрода сравнения на удаленной позиции (то есть, относительно «удаленной земли») в течение представительного времени (например, 24 часа) и величину потенциала «труба-земля» ( $E_{ON}$ ):

- $V_{AC}$  должно быть меньше  $15$  В при  $E_{ON}$  больше (то есть, менее отрицательном), чем  $-1,2$  В (МСЭ).
- если  $E_{ON}$  меньше (отрицательнее), чем  $-1,2$  В (МСЭ), то  $V_{AC}$  должно быть меньше величины 3 ( $|E_{ON}| - 1,2$  В).

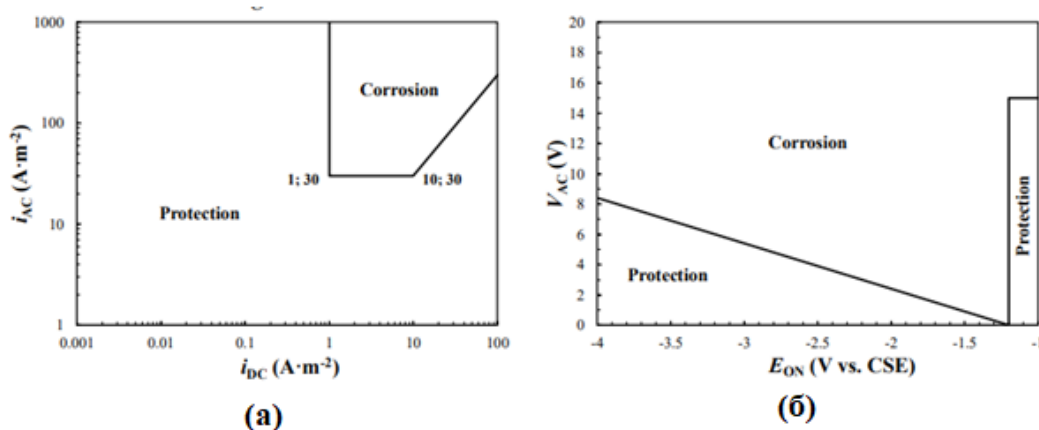
В соответствии с основными и вспомогательными критериями на рисунке 4 показаны области коррозии и защиты в корродинатах  $i_{AC} - i_{DC}$  (рисунок 4а) и  $V_{AC} - E_{ON}$  (рисунок 4б).

Дополнительные критерии, указывающие на вероятность АС коррозии:

1) Удельное сопротивление грунта:

- ниже 25 Ом·м – очень высокая вероятность;
- от 25 до 100 Ом·м - высокая вероятность;
- от 100 до 300 Ом·м - умеренная вероятность;
- выше 300 Ом·м – низкая вероятность.

2) Химический состав грунта. Количественные критерии опасности АС коррозии, учитывающих характеристики грунта, в стандарте ISO 18086 не приводятся, поскольку имеющиеся в настоящее время данные о влиянии химического состава грунтового электролита на скорость АС коррозии сталей противоречивы и их явно недостаточно для разработки количественных закономерностей. В стандарте отмечаются достаточно надежно установленные эффекты, а именно, высокая концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в грунте способствует образованию их гидроксидных соединений в приэлектродном слое раствора с высоким рН. Реагируя с растворенным  $\text{CO}_2$ , гидроксиды щелочноземельных металлов формируют известковых отложения. Если плотный известковый налет формируется непосредственно на металлической поверхности, то сопротивление в дефекте может значительно возрасти на несколько порядков величины. Напротив, катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  образуют хорошо растворимые гидроксиды, вследствие чего будет наблюдаться низкое сопротивление растеканию тока возле дефекта покрытия. Этот процесс может уменьшить сопротивление дефекта до фактора 60.



**Рисунок 4.** Графическое представление показателей (критериев) защищенности от АС коррозии в координатах  $i_{AC} - i_{DC}$  (а) и  $V_{AC} - E_{ON}$  (б) [70]

В стандарте ISO 18086 были приняты критерии защиты и механизм АС коррозии, разработанные Бюхлером [4], то есть, при относительно малых плотностях тока ЭХЗ считается, что АС коррозия неопасна при всех значениях  $i_{AC}$ . Как следует из п.1.3, критерии Бюхлера противоречат результатам ряда других исследователей, которые считают, что при  $i_{AC} > 100 \text{ A/m}^2$  возможно протекание АС коррозии трубных сталей со значительной скоростью.

В [71] было проведена проверка достоверности «токовых» критериев

защищенности стандарта ISO 18086 на основании результатов полевых исследований АС коррозии трубопроводов. Авторы выделяли ошибки «некритичные» (случаи, в которых ошибочно определялось, что есть опасность коррозии) и «критичные» (случаи, в которых ошибочно определялось, что нет опасности коррозии). При использовании критерия  $i_{AC} < 30 \text{ А/м}^2$ , доли «некритичных» и «критичных» ошибок составляли 15,79% и 0,00%, соответственно; в остальных случаях (84,21%) опасность коррозии определялась правильно. При использовании критерия  $i_{DC} < 1 \text{ А/м}^2$  доли «некритичных» и «критичных» ошибок – 19,74% и 2,63%, соответственно. Следовательно, критерий защищенности по величине плотности постоянного тока ЭХЗ является менее надежным.

В австрийском стандарте CEN/TS 15280 [72] вероятность протекания АС коррозии подземных трубопроводов определяется с учетом следующих факторов:

- напряжение переменного тока на сооружении ( $V_{AC}$ );
- потенциал выключения ( $E_{IRfree}$ );
- плотность переменного тока ( $i_{AC}$ );
- потенциал включения ( $E_{ON}$ );
- отношение переменного тока к постоянному току ( $i_{AC}/i_{DC}$ );
- характеристика грунта;
- коррозионные повреждения образцов.

Указывается, что необходим учет более одного влияющего фактора для наилучшей оценки вероятности возникновения коррозии. Чем будет больше рассмотрено факторов, тем лучше будет оценка.

В соответствии с CEN/TS 15280 величина  $V_{AC}$  является наиболее важным параметром. В любой момент времени  $V_{AC}$  не должно достигать величины:

- 10 В для грунтов с удельным сопротивлением более 25 Ом·м;
- 4 В для грунтов с удельным сопротивлением менее 25 Ом·м.

Величина  $E_{IRfree}$  должна измеряться не на трубопроводе при выключении ЭХЗ, а на вспомогательном электроде в момент его отключения от трубы. Для уменьшения опасности АС коррозии значение  $E_{IRfree}$  должно быть более отрицательным, но близким в нижней границе интервала защитных потенциалом, то есть, к значениям  $-0,85$  или  $-0,95$  В (МСЕ) в аэробных или анаэробных грунтах с опасностью биокоррозии, соответственно.

В CEN/TS 15280 есть упоминание о критерии защиты  $i_{AC} < 30 \text{ А/м}^2$ . Указано, что на практике, расчет вероятности коррозии производят как:

- $i_{AC}$  меньше  $30 \text{ А/м}^2$  – нет или низкая вероятность коррозии;
- $i_{AC}$  больше  $30 \text{ А/м}^2$ , но меньше  $100 \text{ А/м}^2$  – средняя вероятность коррозии;
- $i_{AC}$  больше  $100 \text{ А/м}^2$  – высокая вероятность коррозии

Поскольку потенциал  $E_{ON}$  зависит от многих факторов, включая плотность тока в дефекте покрытия, поляризационные характеристики стали, сопротивление среды, локализованной в дефекте покрытия и сопротивление растеканию тока в грунте, то количественного критерия защиты по величине  $E_{ON}$  в стандарте не приводится. Указано, что режим ЭХЗ должен быть выбран так, чтобы обеспечить

значения потенциала  $E_{IRfree}$ , необходимые для защиты от АС коррозии.

Критерий защищенности по величине  $i_{AC}/i_{DC}$  рассматривается в CEN/TS 15280 как дополнительный при условии, что ток ЭХЗ отрегулирован так, чтобы потенциал  $E_{IRfree}$  был более отрицательным, но близким к значениям  $-0,85$  или  $-0,95$  В (МСЕ). При выполнении указанного условия для определения вероятности АС коррозии могут быть использованы:

- $i_{AC}/i_{DC} < 5$  – вероятность коррозии низкая;
- $5 < i_{AC}/i_{DC} < 10$  – существует вероятность коррозии, необходимо провести дальнейшие исследования;
- $i_{AC}/i_{DC} > 10$  – вероятность коррозии высокая и необходимо предпринять соответствующие меры по защите.

В CEN/TS 15280 отмечены также такие факторы АС коррозии как удельное электросопротивление и химический состав грунта. В частности, указано, что в присутствии плотных катодных осадков карбонатов кальция и магния сопротивление растеканию тока в дефекте покрытия может возрасти до фактора 100.

Таким образом, стандарт CEN/TS 15280 достаточно полно соответствует результатам трассовых и лабораторных исследований АС коррозии трубных сталей. Однако, в ряде исследований отмечалось существенное увеличение скорости коррозии трубных сталей при  $i_{AC}$  меньше  $30 \text{ А/м}^2$  (см. разделы 2 и 3).

В ряд других зарубежных стандартов, таких как, BS EN 15280 [73], DIN 50 925 [74], CAN/CSA-C22.3 No.6-M91 [75], SY/T0032-2000 [76], RP0177-2000 [77], включены полностью или частично критерии защищенности от АС коррозии сталей, которые указаны в стандартах ISO 18086 или CEN/TS 15280.

#### *Российские стандарты и нормативные документы*

Требования к контролю влияния высоковольтных линий электропередачи переменного тока на подземные сооружения и методики по проведению такого контроля представлены в ряде российских государственных и отраслевых нормативных документов.

В ГОСТ 9.602-2016 [78] указано, что опасное влияние переменного тока промышленной частоты (в том числе индуцированного переменного тока) на стальные сооружения характеризуется наличием переменного тока плотностью более  $2 \text{ мА/см}^2$  ( $20 \text{ А/м}^2$ ) на вспомогательном электроде либо смещением среднего значения потенциала сооружения в отрицательную сторону не менее, чем на 10 мВ по отношению к его стационарному потенциалу.

Метод определения опасного влияния переменного тока на подземные сооружения приведен в приложении Е ГОСТ 9.602-2016. Аналогичная методика была приведена в СТО Газпром 9.4-009-2010 (приложение С) [79]. Величина  $i_{AC}$  определяется на вспомогательном электроде площадью  $6,25 \text{ см}^2$  в течение 10 мин, что отличает данную методику от методики, принятой в ISO 18086 и в ряде зарубежных стандартов, согласно которым измерения  $i_{AC}$  проводятся на электроде площадью  $1 \text{ см}^2$  в течение представительного времени, например, 24 часов.

Критерий «смещения потенциала сооружения в отрицательную сторону не менее чем на 10 мВ от стационарного значения» применим только для трубопроводов в отсутствие ЭХЗ, так как смещение защитного потенциала ЭХЗ под действием переменного тока может быть, как в отрицательную сторону (при малых  $i_{AC}$ ), так и в положительную сторону (см. разделы 1 и 2).

В проекте ГОСТ 25812 [80] приведены показатели коррозионной опасности, вызываемой влиянием переменного тока, в зависимости от величины  $i_{AC}$  (Таблица 1).

**Таблица 1.** Показатели коррозионной опасности, вызываемой влиянием переменного тока [80, 81]

Плотность переменного тока на вспомогательном электроде, А/м <sup>2</sup>	Примечание
до 20	дополнительные меры не требуются
от 20 до 100	требуется контроль
более 100	требуется применение технических решений по ограничению воздействия

При условии, что трубопровод находится под действием ЭХЗ с нормативными параметрами, то есть, исключается возможность «недозащиты и «перезащиты» участков трубопроводов, показатели в Таблице 1 соответствуют практически всем вариантам показателей защищенности, которые были разработаны различными группами исследователей (см. раздел 3). Согласно международному [70] и зарубежным [72–77] стандартам при действующей ЭХЗ критической величиной  $i_{AC}$ , меньше которой вероятность коррозии отсутствует или незначительна, считается 30 А/м<sup>2</sup>.

Таким образом, критерии (показатели) опасности АС коррозии при ЭХЗ трубопроводов, указанные в российских нормативных документах, соответствуют, в целом, международным и зарубежным нормам. Отмеченные отличия, в частности, большая площадь вспомогательного электрода, рекомендованного для измерения плотности переменного тока, очевидно, связаны с большей степенью дефектности пленочного покрытия трубопроводов, эксплуатирующихся более 20 лет в холодном климате. Снижение критической плотности переменного тока до значения 20 А/м<sup>2</sup> в настоящее время также может быть оправданным из-за противоречивости результатов исследований АС коррозии трубных сталей в грунтах и модельных грунтовых электролитах различного состава.

### 5. Влияние переменного тока на коррозию трубных сталей повышенной прочности (X80 – X100)

В настоящее время в ряде стран начинается или планируется строительство трубопроводов из сталей повышенной прочности класса API 5L X80, X90, X100. Однако сравнительно небольшое число исследований было посвящено изучению влияния переменного тока на коррозию трубных сталей повышенной прочности [82–92]. В настоящем обзоре рассмотрены только те работы, в которых

коррозионные потери определялась весовым методом, поскольку расчет на основании поляризационных измерений практически всегда дает завышенные и/или неточные значения скорости коррозии металлов.

Следует отметить работу [82], в которой проведено сравнение коррозионного поведения сталей X60, X70 и X80 в нейтральном сульфатно-хлоридном растворе. Скорость коррозии ( $i_{\text{кор}}$ ) стали X80 практически не увеличивается до  $i_{\text{АС}} = 20 \text{ А/м}^2$ , при этом  $i_{\text{кор}} \approx 0,2 \text{ мм/год}$ . При  $i_{\text{АС}} = 100 \text{ А/м}^2$  скорость коррозии X80 увеличивается до  $0,5 \text{ мм/год}$ , но она существенно меньше, чем стали X70 ( $\approx 0,8 \text{ мм/год}$ ) и стали X60 ( $\approx 1 \text{ мм/год}$ ). Таким образом, в отсутствие ЭХЗ скорость АС коррозии стали X80 меньше, чем сталей X70 и X60.

Изучение АС коррозии стали X80 в кислом (рН 4,3) грунте показало [83], что при  $i_{\text{АС}} = 10$  и  $30 \text{ А/м}^2$  значения  $i_{\text{кор}}$  равны  $0,66$  и  $0,75 \text{ мм/год}$ , соответственно. При  $i_{\text{АС}} = 100 \text{ А/м}^2$   $i_{\text{кор}}$  возрастает до  $1,18 \text{ мм/год}$ , что почти в  $3,5$  раза больше, чем в отсутствие переменного тока. Следовательно, в отсутствие ЭХЗ в кислом грунте опасность АС коррозии выше, чем в нейтральной среде.

В водной вытяжке грунта с рН 8,52 скорость коррозии стали X80 оказалась высокой как в отсутствие АС ( $i_{\text{кор}} = 0,66 \text{ мм/год}$ ), так и при  $i_{\text{АС}} = 100 \text{ А/м}^2$  ( $i_{\text{кор}} \approx 1,9 \text{ мм/год}$ ) [84]. Однако в данной работе основное внимание было направлено на изучение влияния частоты сигнала на изменение морфологии поверхности металла и рост глубины питтинга, поэтому значений  $i_{\text{кор}}$  при других величинах переменного тока не было получено.

В [85] было изучено влияние АС на свойства пассивной пленки на горячекатанной, нормализованной и отожженной стали X80 в карбонатно-бикарбонатном растворе с рН 9,3. Опыты проводились только при одном значении  $i_{\text{АС}} = 80 \text{ А/м}^2$ . Как оказалось, структура стали оказывает сильное влияние на ее АС коррозию. Скорости коррозии горячекатанной и нормализованной стали были примерно одинаковые ( $0,4$ – $0,5 \text{ мм/год}$ ), а отожженной стали – более  $2 \text{ мм/год}$ . Надо подчеркнуть, что пассивное состояние поверхности стали не характерно при коррозии в грунтах на уровне прокладки трубопроводов. Вместе с тем, результаты [85] показывают, что даже если сталь находится в пассивном состоянии и, следовательно, является коррозионноустойчивой, появление переменного тока приводит к значительным потерям массы, которые обусловлены локальной коррозией металла.

В последние годы появились исследования, в которых изучалось совместное действие переменного тока и сульфат или нитрат восстанавливающих бактерий на коррозионное растрескивание стали X80, однако в некоторых работах приводятся значения скоростей АС коррозии, определенные весовым методом. Так, в [86] скорости коррозии стали X80 определены в прибрежном засоленном грунте, в который добавляли питательную среду для сульфатвосстанавливающих бактерий (SRB). В контрольных условиях (в отсутствие АС и SRB) скорость коррозии всего лишь  $0,01 \text{ мм/год}$ , при  $i_{\text{АС}} = 100 \text{ А/м}^2$  –  $0,2 \text{ мм/год}$  и при АС+SRB –  $0,4 \text{ мм/год}$ , то есть значительно возрастает. Однако, столь низкие значения  $i_{\text{кор}}$  в контрольных условиях и при  $i_{\text{АС}} = 100 \text{ А/м}^2$  в засоленном грунте и в отсутствие ЭХЗ не

совпадают с данными [82–84].

АС коррозия стали X100 изучена в модельном грунтовом электролите с рН 7,9 и 11 при  $i_{AC}=0, 30$  и  $50 \text{ А/м}^2$  [87]. Полученные скорости АС коррозии стали находятся в интервале от 0,55 и 0,7 мм/год, Максимальные величины  $i_{cor}$  наблюдаются в растворе с рН 7, минимальные – при рН 9. Надо отметить, что в более ранней работе [88] те же авторы получили, что в том растворе с рН 9 при  $i_{AC}=100 \text{ А/м}^2$  скорость коррозии стали X100 составляет несколько мм/год. Однако в грунтовых электролитах с рН 9,1 и 4,1 скорости коррозии стали X100 при  $i_{AC}=100 \text{ А/м}^2$  были равны примерно 0,35 и 0,5 мм/год, соответственно [89].

Только в нескольких работах изучалась АС коррозия стали X80 [90, 91] и X90 [92] при катодной поляризации постоянным током. Эти исследования проводились в растворах, моделирующих грунтовые электролиты [90, 91], в том числе, в присутствии сульфатовосстанавливающих бактерий [91], и в 3% растворе NaCl [92]. Показано, что в хлоридном растворе при  $i_{AC}=100 \text{ А/м}^2$  скорость коррозии стали X90 при потенциале ЭХЗ, равном  $-1,1 \text{ В}$  (каломельный электрод, СКЭ), превышает коррозионные потери металла в отсутствие катодной поляризации и становится больше 0,6 мм/год. Очевидно, что такие данные показывают значительную опасность АС коррозии морских трубопроводов, изготовленных из сталей повышенной прочности, при потенциалах ЭХЗ, рекомендуемым международным стандартом ISO 15589 2 2012 [93] и ГОСТом 58284-2018 [94].

В настоящее время в России производятся трубы из сталей K70 и K80 с пределом прочности 710 и 824 МПа соответственно. Изучение коррозии трубных сталей K70 и K80 в синтетической морской воде показало, что при потенциале свободной коррозии и  $i_{AC}=100 \text{ А/м}^2$  скорость коррозии достигает значений 1,0–0,7 мм/год [95]. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону скорости коррозии сталей уменьшаются как в отсутствие, так и при действии переменного тока. При потенциалах ЭХЗ (от  $-0,65$  до  $-0,9 \text{ В}$ , СВЭ) и плотности переменного тока, равной  $20 \text{ А/м}^2$ , скорости коррозии сталей составляют менее 0,1 мм/год. При увеличении переменного тока до  $100 \text{ А/м}^2$  и потенциалах, равных  $-0,7$  и  $-0,9 \text{ В}$  (СВЭ), коррозионное поведение сталей различается. Скорость коррозии стали K70 составляет менее 0,1 мм/год и уменьшается со временем поляризации. Скорость коррозии стали K80 увеличивается со временем примерно до 0,2 мм/год, что, очевидно, связано с ее локальной коррозией [95]. Этот эффект требует дополнительного исследования в связи с возможностью дальнейшего развития локальных дефектов и их трансформации в трещину при механических напряжениях конструкции.

## Заключение

В настоящее время не существует единой точки зрения на механизм АС коррозии трубных сталей. Вместе с тем, все механизмы коррозии трубных сталей под действием переменного тока в условиях катодной поляризации предполагают сильное взаимное влияние на скорость коррозии параметров переменного сигнала и режима электрохимзащиты (ЭХЗ). Основными факторами, влияющими на

коррозию трубных сталей под действием переменного тока, являются: градиент напряжений, вызываемый переменным током; эффективная плотность переменного тока ( $i_{AC}$ ); величина плотности постоянного тока ЭХЗ ( $i_{DC}$ ) или их отношение ( $i_{AC}/i_{DC}$ ); удельное электросопротивление грунта, pH и химический состав грунтового электролита; площадь сквозного дефекта изоляционного покрытия трубопровода.

Предложенные разными группами исследователей количественные показатели (критерии) опасности коррозии трубопроводов переменным током при действии ЭХЗ различаются, но при этом надежно установлено, что потенциалы «перезащиты» трубопровода являются наиболее опасными. По мнению большинства исследователей, при  $i_{DC}=0,1$  мА/см<sup>2</sup> максимальная допустимая (критическая) величина  $i_{AC}$  равна 30 А/м<sup>2</sup>. Однако есть данные, что критическая величина  $i_{AC}$  может снижаться при потенциалах «недозащиты» трубопровода при  $i_{DC}$  менее 0,01 мА/см<sup>2</sup>.

Основным показателем коррозионной опасности, вызываемой влиянием переменного тока, является величина плотности переменного тока ( $i_{AC}$ ). В международном стандарте ISO 18086 и в ряде зарубежных стандартов, таких как CEN/TS 15280, BS EN 15280, DIN 50 925 и других, принята критическая величина  $i_{AC}=30$  А/м<sup>2</sup>. Показатели опасности коррозии, вызываемой влиянием переменного тока, при ЭХЗ трубопроводов, указанные в российских нормативных документах, соответствуют, в целом, международным и зарубежным нормам. В российских нормативных документах, таких как ГОСТ 9.602-2016, СТО Газпром 9.0-001–2018, принята критическая величина  $i_{AC}=2$  мА/см<sup>2</sup> (20 А/м<sup>2</sup>). Снижение критической величины  $i_{AC}$  до значения 2 мА/см<sup>2</sup> в настоящее время может быть оправданным из-за противоречивости результатов исследований коррозии трубных сталей при переменном токе в грунтах и модельных грунтовых электролитах различного состава.

Представленные в российских нормативных документах показатели коррозионной опасности, вызываемой влиянием переменного тока, применимы для трубных сталей класса прочности К70 и К80.

### Благодарности/Финансирование

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

### Список литературы

1. Tribollet and M. Meyer, AC-induced corrosion of underground pipelines, in book “*Underground Pipeline Corrosion*”, Ed. M. E. Orazem, 2014, p. 35–61. В
2. А. Яблучанский, Обоснование мероприятий по защите подземных нефтепроводов от коррозионного воздействия высоковольтных линий электропередачи переменного тока, дис. к.т.н. Санкт-Петербург: 2014, 126 с. П

3. A. Brenna, A proposal of AC corrosion mechanism of carbon steel in cathodic protection condition. Ph.D. Thesis in Materials Engineering – XXIV Course.: Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”, 2011, 158 p.
4. M. Büchler, Alternating current corrosion of cathodically protected pipelines: Discussion of the involved processes and their consequences on the critical interference values, *Mater. Corros.*, 2012, **63**, no. 12, 1181–1187. doi: [10.1002/maco.201206690](https://doi.org/10.1002/maco.201206690)
5. L.V. Nielsen, AC Corrosion. In Oil and Gas Pipelines; Wiley, 2015, 363–386. doi: [10.1002/9781119019213.ch26](https://doi.org/10.1002/9781119019213.ch26)
6. A. Brenna, S. Beretta and M. Ormellese, AC Corrosion of Carbon Steel under Cathodic Protection Condition: Assessment, Criteria and Mechanism. A Review, *Materials*, 2020, **13**, 2158. doi: [10.3390/ma13092158](https://doi.org/10.3390/ma13092158)
7. E.M. Farahani, Y. Su, X. Chen, H. Wang, T.R. Laughorn, F. Onesto, Q. Zhou and Q. Huang, AC corrosion of steel pipeline under cathodic protection: A state-of-the-art review, *Mater. Corros.*, 2023, 1–25. doi: [10.1002/maco.202313955](https://doi.org/10.1002/maco.202313955)
8. Z. Chen, D. Koleva and K. van Breugel, A review on stray current-induced steel corrosion in infrastructure, *Corros Rev.*, 2017, **35**, no. 6, 397–423. doi: [10.1515/corrrev-2017-0009](https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0009)
9. K. Doss and H. Agarwal, *J. Sci. Ind. Research (India)* **9**, 1950, 280.
10. S.B. Lalvani and X.A. Lin, A theoretical approach for predicting AC-induced corrosion, *Corros. Sci.*, 1994, **36**, no. 6, 1039–1046. doi: [10.1016/0010-938X\(94\)90202-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90202-X)
11. S.B. Lalvani and X.A. Lin, A revised model for predicting corrosion of materials induced by alternating voltages, *Corros. Sci.*, 1996, **38**, no. 10, 1709–1719. doi: [10.1016/S0010-938X\(96\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00065-0)
12. R. Zhang, P.R. Vairavanathan and S.B. Lavlani, Perturbation method analysis of AC-induced corrosion, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no. 6, 1664–1671. doi: [10.1016/j.corsci.2008.02.018](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.018)
13. R.W. Bosch and W.F. Bogaerts, A theoretical study of AC-induced corrosion considering diffusion phenomena, *Corros. Sci.*, 1998, **40**, no. 2–3, 323–336. doi: [10.1016/S0010-938X\(97\)00139-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00139-X)
14. I. Ibrahim, B. Tribollet, H. Takenouti and M. Meyer, AC-Induced Corrosion of Underground Steel Pipelines. Faradaic Rectification under Cathodic Protection: I. Theoretical Approach with Negligible Electrolyte Resistance, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015, **26**, no 1, 196–208. doi: [10.5935/0103-5053.20140246](https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140246)
15. S.B. Lalvani and X.A. Lin, A theoretical approach for predicting AC-induced corrosion, *Corros. Sci.*, 1994, **36**, no. 6, 1039–1046. Doi: [10.1016/0010-938X\(94\)90202-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90202-X)
16. Е.Ю. Никифорова и А.Б. Килимник, Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока, *Вестник ТГТУ*, 2009, **15**, №3, 604–614.

17. A.Q. Fu and Y.F. Cheng, Effects of alternating current on corrosion of a coated pipeline steel in a chloride-containing carbonate/bicarbonate solution, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no 2, 612–619. doi: [10.1016/j.corsci.2009.10.022](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.022)
18. S. Goidanich, L. Lazzari and M. Ormellese, AC corrosion – Part 1: Effects on overpotentials of anodic and cathodic processes, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no 2, 491–497. doi: [10.1016/j.corsci.2009.10.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.005)
19. S. Goidanich, L. Lazzari and M. Ormellese AC corrosion. Part 2: Parameters influencing corrosion rate, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 3, 916–922. doi: [10.1016/j.corsci.2009.11.012](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.012)
20. L.Y. Xu, X. Su, Z.X. Yin, Y.H. Tang and Y.F. Cheng, Development of a real-time AC/DC data acquisition technique for studies of AC corrosion of pipelines, *Corros. Sci.*, 2012, **61**, 215–223. doi: [10.1016/j.corsci.2012.04.038](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.038)
21. A.I. Marshakov and T.A. Nenasheva, The effect of alternating current on rate of dissolution of carbon steel in chloride electrolyte. Part I. Conditions of free corrosion, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, **53**, no. 7, 1214–1221. doi: [10.1134/S2070205117070139](https://doi.org/10.1134/S2070205117070139)
22. L.W. Wang, X.H. Wang, Z.Y. Cui, Z.Y. Liu, C.W. Du and X.G. Li, Effect of alternating voltage on corrosion of X80 and X100 steels in a chloride containing solution – Investigated by AC voltammetry technique, *Corros. Sci.*, 2014, **86**, 213–222. doi: [10.1016/j.corsci.2014.05.012](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.05.012)
23. I. Ibrahim, M. Meyer, H. Takenouti and B. Tribollet, AC Induced Corrosion of Underground Steel Pipelines. Faradaic Rectification under Cathodic Protection: II. Theoretical Approach with Electrolyte Resistance and Double Layer Capacitance for Bi-Tafelian Corrosion Mechanism, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2016, **27**, no. 3, 605–615. doi: [10.5935/0103-5053.20150302](https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150302)
24. I. Ibrahim, M. Meyer, H. Takenouti and B. Tribollet, AC Induced Corrosion of Underground Steel Pipelines under Cathodic Protection: III. Theoretical Approach with Electrolyte Resistance and Double Layer Capacitance for Mixed Corrosion Kinetics, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017, **28**, no. 8, 1483–1493. doi: [10.21577/0103-5053.20160330](https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160330)
25. A. Brenna, M. Ormellese and L. Lazzari, A Proposal of AC Corrosion Mechanism of Carbon Steel in Cathodic Protection Condition, *Corrosion*, 2013, 2457. doi: [10.5006/C2013-02457](https://doi.org/10.5006/C2013-02457)
26. L.V. Nielsen, Role of Alkalization in AC Induced Corrosion of Pipelines and Consequences Hereof in Relation to CP Requirements. *Corrosion*, 2005, 05188
27. P. Carpentiers, R. Gregoor and A. Pourbaix, Effects of AC-interference on passive metals corrosion, *EUROCORR* 2003, 307 (Budapest, Hungary, 2003).
28. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина и Т.А. Ненашева, Влияние сорбированного металлом водорода на кинетику активного растворения железа, *Коррозия: материалы, защита*. 2006, **5**, 5–14.
29. A.I. Marshakov and T.A. Nenasheva, The Formation of Corrosion Defects upon Cathodic Polarization of X70 Grade Pipe Steel. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, **51**, no. 7, 1122–1132. doi: [10.1134/S2070205115070126](https://doi.org/10.1134/S2070205115070126)

30. T.A. Nenasheva and A.I. Marshakov, Kinetics of Dissolution of Hydrogenated Carbon Steel in Electrolytes with pH Close to Neutral, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, **51**, no. 6, 1018–1026. doi: [10.1134/S2070205115040255](https://doi.org/10.1134/S2070205115040255)
31. А.А. Рыбкина, М.А. Малеева и А.И. Маршаков, Кинетика пассивации наводороженного железа в нейтральных растворах, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, **12**, 1–6.
32. Z. Jiang, Y. Du, M. Lu, Y. Zhang, D. Tang and L. Dong, New findings on the factors accelerating AC corrosion of buried pipeline, *Corros. Sci.*, 2014, **81**, 1–10. doi: [10.1016/j.corsci.2013.09.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.09.005)
33. D.-K. Kim, S. Muralidharan, T.-H. Ha and all, Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection condition in marine environments, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, no. 25, 5259–5267. doi: [10.1016/j.electacta.2006.01.054](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.054)
34. D. Kuang and Y.F. Cheng, Understand the AC induced pitting corrosion on pipelines in both high pH and neutral pH carbonate/bicarbonate solutions, *Corros. Sci.*, 2014, **85**, 304–310. doi: [10.1016/j.corsci.2014.04.030](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.030)
35. L.V. Nielsen, Role of alkalization in AC induced corrosion of pipelines and consequences hereof in relation to CP requirements, *In Proceedings of Corrosion/2005*, Houston, TX, USA, 3–7 April 2005; NACE International: Houston, TX, USA, 2005; p. 11
36. W. Wu, Y. Pan, Z. Liu, C. Du and X. Li, Electrochemical and Stress Corrosion Mechanism of Submarine Pipeline in Simulated Seawater in Presence of Different Alternating Current Densities, *Materials*, 2018, **11**, no. 7, 1074. doi: [10.3390/ma11071074](https://doi.org/10.3390/ma11071074)
37. X. Wang, Z. Wang, Y. Chen, X. Song and C. Xu, Research on the Corrosion Behavior of X70 Pipeline Steel Under Coupling Effect of AC + DC and Stress, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2019, **28**, no. 5, 1958–1968. doi: [10.1007/s11665-019-03959-7](https://doi.org/10.1007/s11665-019-03959-7)
38. Y. Cui, T. Shen and Q. Ding, Study on the Influence of AC Stray Current on X80 Steel under Stripped Coating by Electrochemical Method, *Int. J. Corros.*, 2019, **2019**, 4372430. doi: [10.1155/2019/4372430](https://doi.org/10.1155/2019/4372430)
39. A.I. Marshakov, T.A. Nenasheva, E.V. Kasatkin and I.V. Kasatkina, The Effect of Alternating Current on the Rate of Dissolution of Carbon Steel in a Chloride Electrolyte. Part II. Cathode Potentials, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, **54**, no. 7, 1236–1245. doi: [10.1134/S2070205118070134](https://doi.org/10.1134/S2070205118070134)
40. A. Brenna, M. Ormellese and L. Lazzari, Electro-mechanical breakdown mechanism of passive film in AC-related corrosion of carbon steel under cathodic protection condition, *Corrosion*, 2016, **72**, 1055–1063. doi: [10.5006/1849](https://doi.org/10.5006/1849)
41. W. Lan, Q. Li, B. Wei, W. Bi, C. Xu and D. Liu, Evaluation of AC corrosion under anodic polarization using microzone pH analysis, *Corros. Sci.*, 2023, **219**, 111219. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111219](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111219)

42. W. Lan, B. Wei, Q. Li, B. Feng, F. Wang, W. Bi and D. Liu, Corrosion mechanisms of pipelines with adjacent coating defects under AC interference: An interfacial process analysis, *Mater. Des.*, 2025, **256**, 114295. doi: [10.1016/j.matdes.2025.114295](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.114295)
43. R.A. Gummow, S.M. Segall and W. Fieltsch, Pipeline ac mitigation misconceptions, *In Proceedings of Northern Area Western Conference*, Alberta, Calgary, 15–18 February 2010; NACE International: Houston, TX, USA, 2010; p. 14
44. R.G. Wakelin, R.A. Gummow and S.M. Segall, AC corrosion - Case histories, test procedures & mitigation. *In Proceedings of Corrosion/98*, San Diego, CA, USA, 22–27 March 1998; NACE International: Houston, TX, USA, 1998; p. 14
45. S.R. Pookote and D.-T. Chin, Effect of alternating current on the underground corrosion of steels, *Mater. Perform.*, 1978, **17**, no. 3, 9–15.
46. L. Xu, X. Su and Y.F. Cheng, Effect of alternating current on cathodic protection on pipelines, *Corros. Sci.*, 2013, **66**, 263–268. doi: [10.1016/j.corsci.2012.09.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.028)
47. D. Kuang and Y.F. Cheng, Effect of alternating current interference on coating disbondment and cathodic protection shielding on pipelines, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2015, **50**, no. 3, 211–217. doi: [10.1179/1743278214Y.0000000246](https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000246)
48. D. Kuang and Y.F. Cheng, Effects of alternating current interference on cathodic protection potential and its effectiveness for corrosion protection of pipelines, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2016, **52**, no 1, 1–7. doi: [10.1080/1478422X.2016.1175773](https://doi.org/10.1080/1478422X.2016.1175773)
49. L. Wang, L. Cheng, J. Li, Z. Zhu, S. Bai and Z. Cui, Combined Effect of Alternating Current Interference and Cathodic Protection on Pitting Corrosion and Stress Corrosion Cracking Behavior of X70 Pipeline Steel in Near-Neutral pH Environment, *Materials*, 2018, **11**, no. 4, 465. doi: [10.3390/ma11040465](https://doi.org/10.3390/ma11040465)
50. I. Ragault, AC corrosion induced by V.H.V. electrical lines on polyethylene coated steel gas pipelines, *Proceedings of Corrosion/98*, San Diego, CA, USA, 22–27 March 1998; NACE International: Houston, TX, USA, 1998; p. 14
51. M. Büchler and H.-G. Schöneich, Investigation of Alternating Current Corrosion of Cathodically Protected Pipelines: Development of a Detection Method, Mitigation Measures, and a Model for the Mechanism, *Corrosion*, 2009, **65**, no. 9, 578–586. doi: [10.5006/1.3319160](https://doi.org/10.5006/1.3319160)
52. A.K. Thakur, A.K. Arya and P. Sharma, Prediction and mitigation of AC interference on the pipeline system, *Corros. Rev.*, 2022, **40**, no. 2, 149–157. doi: [10.1515/corrrev-2021-0061](https://doi.org/10.1515/corrrev-2021-0061)
53. A.K. Thakur, A.K. Arya and P. Sharma, The science of alternating current-induced corrosion: a review of literature on pipeline corrosion induced due to high-voltage alternating current transmission pipelines, *Corros. Rev.*, 2020, **38**, no. 6, 463–472. doi: [10.1515/corrrev-2020-0044](https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0044)
54. M. Ormellese, A. Brenna and L. Lazzari, *NACE Corrosion 2015*, NACE International, Houston, 2015.
55. Y. Du, D. Tang, M. Lu and S. Chen, *NACE Corrosion 2017*, NACE International, Houston 2017.

56. Ю.Н. Михайловский, Электрохимический механизм коррозии под действием переменного тока. в кн. Коррозия металлов и сплавов, М.: «Металлургиздат», 1963, 222 с.
57. A.I. Marshakov and A.A. Rybkina, Effect of Cathodic Protection Potential Fluctuations on the Corrosion of Low-Carbon Steels and Hydrogen Absorption by the Metal in Chloride Solutions with Nearly Neutral pH, *Materials*, 2022, **15**, no. 23, 8279. doi: [10.3390/ma15238279](https://doi.org/10.3390/ma15238279)
58. А.А. Рыбкина, Н.А. Гладких и А.И. Маршаков, Влияние знакопеременной поляризации на локальную коррозию трубной стали X70 в растворах с pH, близким к нейтральному, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, **6**, 1–13.
59. Y. Xiao, Y. Du, D. Tang, L. Ou, H. Sun and Y. Lu, Study on the influence of environmental factors on AC corrosion behavior and its mechanism, *Mater. Corros.*, 2018, **69**, 601–613. doi: [10.1002/maco.201709843](https://doi.org/10.1002/maco.201709843)
60. Y. Hosokawa and F. Kajiyama, New CP maintenance concept for buried steel pipelines – Current densitybased CP criteria, and on-line surveillance system for CP rectifiers, *In Proceedings of Corrosion/2004*, New Orleans, LA, USA, 22 March–1 April 2004; NACE International: Houston, TX, USA, 2004; p. 15.
61. Y. Hosokawa and F. Kajiyama, Case studies on the assessment of AC and DC interference using steel coupons with respect to current density CP criteria, *In Proceedings of Corrosion 2006 Conference & Expo*, Orlando, FL, USA, 10–14 September 2006; NACE International: Houston, TX, USA, 2006; p. 15.
62. F. Kajiyama and Y. Nakamura, Development of an advanced instrumentation for assessing the AC corrosion risk of buried pipelines, *In Proceedings of Corrosion 2010 Conference & Expo*, San Antonio, TX, USA, 14–18 March 2010; NACE International: Houston, TX, USA, 2010; p. 13.
63. X. He, G. Jiang, Y. Qiu, G. Zhang, X. Jin, Z. Xiang, Z. Zhang and H. Tang, Study of criterion for assuring the effectiveness of cathodic protection of buried steel pipelines being interfered with alternative current, *Mater. Corros.*, 2011, **63**, 534–543. doi: [10.1002/maco.201006036](https://doi.org/10.1002/maco.201006036)
64. M. Ormellese L. Lazzari, S. Goidanich and V. Sesia, CP criteria assessment in the presence of AC interference, *In Proceedings of Corrosion 2008 Conference & Expo*, New Orleans, LA, USA, 16–20 March 2008; NACE International: Houston, TX, USA, 2008; p. 10.
65. A.Q. Fu and Y.F. Cheng, Effect of alternating current on corrosion and effectiveness of cathodic protection of pipelines, *Can. Metall. Q.*, 2012, **51**, 81–90. doi: [10.1179/1879139511Y.0000000021](https://doi.org/10.1179/1879139511Y.0000000021)
66. A. Junker, L.V Nielsen, C. Heinrich and P. Møller, Laboratory and field investigation of the effect of the chemical environment on AC corrosion, *In Proceedings of Corrosion 2018 Conference & Expo*, Phoenix, AZ, USA, 15–19 April 2018; NACE International: Houston, TX, USA, 2018; p. 15.
67. ISO 15589-1, Petroleum, petrochemical and natural gas industries – Cathodic protection of pipeline systems – Part 1: On-land pipelines, 2015.

68. ISO 21857, Petroleum, petrochemical and natural gas industries – Prevention of corrosion on pipeline systems influenced by stray currents, 2021.
69. EN 12954, General principles of cathodic protection of buried or immersed onshore metallic structures, 2019.
70. EN ISO 18086:2020, Corrosion of Metals and Alloys–Determination of AC Corrosion–Protection Criteria, 2020.
71. R. Deiss and J. Barthel, Standards and Recommendations on AC Corrosion, 2021. P. 4. <https://www.researchgate.net/publication/353236917>
72. UNI CEN/TS 15280, Evaluation of AC Corrosion Likelihood of Buried Pipelines–Application to Cathodically Protected Pipelines, European Standard 2007.
73. BS EN 15280, Evaluation of AC Corrosion Likelihood of Buried Pipelines–Application to Cathodically Protected Pipelines, The British Standards Institution 2013.
74. DIN 50 925, Verification of the Effectiveness of the Cathodic Protection of Buried Structures, DIN, Berlin, Germany: DIN 1992.
75. CAN/CSA-C22.3 No. 6-M91, Principles and Practices of Electrical Coordination between Pipelines and Electric Supply Lines, Canadian Standards Association 1991.
76. SY/T0032-2000, Standard for AC Influence Drainage Protection of Buried Steel Pipeline, Chinese Industry Criterion of Oil and Gas, 2000.
77. RP0177-2000, Mitigation of alternating current and lightning effects on metallic structures and corrosion control systems, NACE International 2000.
78. ГОСТ 9.602-2016, Единая система защиты от коррозии и старения. «Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии».
79. СТО Газпром 9.4-009-2010 «Защита от коррозии. Методика проведения инструментального контроля эффективности работы системы противокоррозионной защиты подземных коммуникаций подземных хранилищ газа».
80. ГОСТ 25812 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии» (Проект RUS, окончательная редакция), 2018.
81. СТО Газпром 9.0-001-2018 «Защита от коррозии. Основные положения».
82. Y. Guo, T. Meng, D. Wang, H. Tan and R. He, Experimental research on the corrosion of X series pipeline steels under alternating current interference, *Eng. Failure Anal.*, 2017, **78**, 87–98. doi: [10.1016/j.engfailanal.2017.03.003](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.03.003)
83. B. Wei, Q. Qin, Y. Bai, C. Yu, J. Xu, C. Sun and W. Ke, Short-period corrosion of X80 pipeline steel induced by AC current in acidic red soil, *Eng. Failure Anal.*, 2019, **105**, 156–175. doi: [10.1016/j.engfailanal.2019.07.014](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.07.014)
84. Q. Qin, B. Wei, Y. Bai, L. Nan, J. Xu, C. Yu and C. Sun, Effect of alternating current frequency on corrosion behavior of X80 pipeline steel in soil extract solution of Dagang, *Int. J. Pressure Vessels Piping*, 2020, **179**, 104016. doi: [10.1016/j.ijpvp.2019.104016](https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2019.104016)

- 
85. M. Zhu, J.L. Yang, Y.B. Chen, Y.F. Yuan and S.Y. Guo, Effect of Alternating Current on Passive Film and Corrosion Behavior of Pipeline Steel with Different Microstructures in Carbonate/Bicarbonate Solution, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2020, **29**, no. 1, 423–433. doi: [10.1007/s11665-019-04541-x](https://doi.org/10.1007/s11665-019-04541-x)
86. Q. Qin, J. Xu, B. Wei, Q. Fu, L. Gao, C. Yu, C. Sun and Z. Wang, Synergistic effect of alternating current and sulfate-reducing bacteria on corrosion behavior of X80 steel in coastal saline soil, *Bioelectrochemistry*, 2021, **142**, 107911. doi: [10.1016/j.bioelechem.2021.107911](https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107911)
87. J. Yang, M. Zhu, Z. Le, B. Zhao, J. Ma, Y. Yuan and S. Guo, Influence of alternating current on corrosion behavior of X100 steel in Golmud soil simulated solution with different pH, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, **15**, no. 10, 10423–10431. doi: [10.20964/2020.10.28](https://doi.org/10.20964/2020.10.28)
88. M. Zhu, J. Ma, Y. Yuan and S. Guo, Effect of AC Interference on Corrosion Behavior of X100 Pipeline Steel with Different Microstructure in Alkaline Soil Environment, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, no. 10, 9711–9725. doi: [10.20964/2019.10.24](https://doi.org/10.20964/2019.10.24)
89. Y. Yang, M. Sun, Y. Luo, W. Zeng and R. He, Effects of Alternating Current on Corrosion Behavior of X100 Pipeline Steel in Simulated Soil Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2021, **16**, no. 1, 150927. doi: [10.20964/2021.01.63](https://doi.org/10.20964/2021.01.63)
90. H. Wang, C. Du, Z. Liu, L. Wang and D. Ding, Effect of Alternating Current on the Cathodic Protection and Interface Structure of X80 Steel, *Materials*, 2017, **10**, no. 8, 851. doi: [10.3390/ma10080851](https://doi.org/10.3390/ma10080851)
91. Q. Fu, Q. Qin, B. Wei, J. Xu, C. Yu and C. Sun, Stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel under alternating current, *Desulfovibrio desulfurican* and cathodic protection potential, *J. Mater. Res. Technol.*, 2023, **24**, 7732–7744. doi: [10.1016/j.jmrt.2023.05.055](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.055)
92. W. Xu, Y. Chen, L. Chen, H. Huang and C. Li, Effect of cathodic protection potential change caused by alternating current interference on corrosion behavior of X90 steel in 3% NaCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2022, **17**, no. 10, 221019. doi: [10.20964/2022.10.10](https://doi.org/10.20964/2022.10.10)
93. ISO 15589-2:2012, Petroleum, petrochemical and natural gas industries – Cathodic protection of pipeline transportation systems – Part 2. Offshore pipelines, France Standard, 2012
94. ГОСТ Р 58284-2018 Нефтяная и газовая промышленность. Морские промысловые объекты и трубопроводы. Общие требования к защите от коррозии.
95. T.A. Nenasheva, A.A. Rybkina, A.I. Marshakov and V.A. Vorkel, Effect of alternating current on the corrosion of K60, K70, and K80 pipe steels in seawater, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 2, 677–693. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-2-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-2-13)

---

## Effect of alternating current on corrosion of steel pipelines

**A.I. Marshakov and T.A. Nenasheva\***

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

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

### **Abstract**

This review analyzes the scientific and technical literature devoted to studying the effects of industrial-frequency alternating current on the corrosion of pipe steels (AC corrosion). It describes possible mechanisms of AC corrosion, factors influencing AC corrosion of pipe steels, and indicators of the danger of AC corrosion of pipelines under electrochemical protection. A brief description of international and national standards governing the protection of underground and subsea pipelines from AC corrosion is provided. Studies of AC corrosion of high-strength pipe steels (strength classes X80–X100) are highlighted.

**Keywords:** *corrosion, pipe steel, underground and underwater pipelines, alternating current, electrochemical protection.*

УДК 544.652; 546.72; 541.138

## **Роль железа(II), железа(III) ионов и ортофосфорной кислоты в кинетических процессах растворения оксидов железа в кислотных средах**

**А.В. Кузин,<sup>1,2\*</sup> В.В. Кузнецов,<sup>2</sup> А.В. Лобанов,<sup>1</sup> Е.А. Елисеева,<sup>2</sup>  
С.Л. Березина<sup>2</sup> и А.С. Самадов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Московский педагогический государственный университет, Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1*

<sup>2</sup>*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1*

<sup>3</sup>*Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан, Проспект Рудаки, 17, 734025*

\*E.mail: [av.kuzin@mpgu.su](mailto:av.kuzin@mpgu.su)

### **Аннотация**

Определена природа лимитирующей стадии растворения (гидр)оксидов железа в ортофосфорной кислоте, представляющая собой переход образовавшихся поверхностных фосфатных комплексов на (гидр)оксидных фазах железа в раствор; установлена взаимосвязь между адсорбционными, кинетическими и электрохимическими закономерностями растворения (гидр)оксидных фаз железа. Предложено описание адсорбционных явлений с позиций кислотно-основных свойств (гидр)оксидных фаз железа. Изучены процессы комплексообразования катионов железа(III) в высококонцентрированных растворах ортофосфорной кислоты. Установлено, как оказывает влияние на кинетику растворения (гидр)оксидов железа стехиометрия железосодержащих оксидов, природа кислоты, водородный показатель, концентрация ортофосфорной кислоты, добавки катионов железа(II) и (III), потенциал на границе (гидр)оксид железа/раствор и температура.

**Ключевые слова:** *магнетит, гематит, растворение, ортофосфорная кислота, потенциал, комплексообразование, ионы железа(II) и железа(III).*

Поступила в редакцию 16.04.2026 г.; После доработки 21.04.2026 г.; Принята к публикации 27.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-95-119](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-95-119)

## Введение

Оксидные фазы железа – гематит и магнетит выступают объектами, на которых изучались кинетические, адсорбционные и электрохимические процессы, имеющие место на границе (гидр)оксид железа/раствор электролита. За последние десятилетия в российских и зарубежных исследовательских научных школах накоплен большой теоретический и практический материал по растворению (гидр)оксидных фаз, в том числе железа, однако остаются дискуссионными вопросы, связанные с исследованием природы лимитирующей стадии растворения (гидр)оксидов железа, механизмом процесса, а также «стимулированием или торможением» данной реакции [1–7].

Решение данных вопросов позволит улучшить процессы удаления отложений железа с металлических поверхностей, а также различного оборудования, травления легированных сталей, повышения разрядной емкости гальванических элементов, выщелачивания полиметаллических руд и др. Поиск новых стимулирующих добавок процесса растворения (гидр)оксидных фаз и выяснение причины их действия является важной проблемой гидрометаллургии и химической технологии обработки материалов. Данные полученных исследований в этом направлении дадут возможность охарактеризовать процессы растворения (гидр)оксидов и позволят связать поверхностные электрохимические явления на (гидр)оксидных фазах железа с их адсорбционными и кислотно-основными свойствами и предложить механизм их электрохимического растворения [1–7].

Поэтому представляется важным изучить процесс растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах, в которых находится ортофосфорная кислота, её анионы, катионы железа(II) и железа(III); описать и объяснить участие перечисленных ионов как стимуляторов или ингибиторов в процессе растворения (гидр)оксидов.

**Цель работы:** установление роли ионов водорода, железа(II), железа(III) ортофосфорной кислоты и её анионов в кинетических особенностях растворения (гидр)оксидов железа в кислых средах, в нахождении взаимосвязи между кинетическими, адсорбционными и электрохимическими данными, в создании электрохимической модели процесса растворения, которая бы принимала во внимание учет концентрации катионов водорода и потенциал на границе (гидр)оксид железа/раствор электролита.

## Методика эксперимента

Основными объектами исследования выступали гематит –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , магнетит –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### а) Идентификация образцов оксидов

Идентификация образцов оксидов осуществлялась методами рентгенофазового анализа – РФА, ИК-спектроскопии и термоанализа. РФА структуры

железосодержащих оксидов осуществлялся на рентгеновском дифрактометре с гониометром Ultima IV (185 mm), ИК-спектроскопия на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1211, термоанализ на приборах ДТА-М-5 и Термоскан-2.

### **б) Методика кинетических исследований растворения**

Определенную порцию (гидр)оксидных фаз железа ( $n \approx 10^{-3}$  моль) с размером частиц  $\sim 5$  мкм помещали в термостатируемый сосуд для кинетических исследований, в котором находилось  $1000 \pm 5$  мл кислого раствора электролита(ов). Растворение (гидр)оксидов железа осуществляли при перемешивании магнитной мешалкой с частотой вращения более 500 об/мин, что давало возможность снять диффузионные затруднения при растворении. Общая концентрация ионов железа(II) и (III) в анализируемой пробе определялась методом фотоколориметрии на спектрофотометре КФК-3-01 при использовании о-фенантролина, солянокислого раствора гидроксилamina [7, 8].

### **в) Методика адсорбционных исследований**

Изучение адсорбции фосфат-ионов на магнетите было проведено при начальных концентрациях: 4 –  $2,33 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $6,98 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $1,16 \cdot 10^{-3}$ ; 1 –  $5,82 \cdot 10^{-3}$  М дигидрофосфата калия в полиэтиленовых емкостях. Также в полиэтиленовых емкостях, содержащих обескислороженные суспензии магнетита, были проведены эксперименты по адсорбции железа(II) ионов. Начальные концентрации хлорида железа(II) были: 3 –  $1,02 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $2,40 \cdot 10^{-4}$ ; 1 –  $4,01 \cdot 10^{-4}$  М. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Величина pH «создавалась» различными добавками 0,1 М HCl или 0,1 М KOH. Растворы также содержали 0,1 М KCl в качестве фонового электролита. Конечные значения pH были измерены с помощью pH-150МП.2 (комбинированный электрод ЭСК-10601/7). Общую концентрацию катионов железа(II) и фосфат-анионов в растворе определяли с использованием о-фенантролина и фосфорномолибденовой сини, соответственно, на спектрофотометре КФК-3-01 [8].

### **г) Методика изучения кислотно-основных свойств**

Методика изучения кислотно-основных свойств (гидр)оксидных суспензий основана на получении данных из потенциометрического титрования суспензий оксидов, адсорбции положительных и отрицательных ионов при разных величинах водородного показателя и зависимости электрокинетического потенциала как функции от водородного показателя [7, 9].

### **д) Электрохимические измерения**

Изучение закономерностей электрохимического поведения магнетитовой фазы осуществляли с применением потенциостата ПИ-50-1.1 и IPC Pro MF. Магнетитовый

электрод изготовляли на основе порошкообразных препаратов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, а вспомогательным был платиновый электрод. Электрохимические исследования осуществлялись в электрохимических стандартных ячейках. Также измеряли величину стационарного потенциала в растворах ортофосфорной кислоты, в том числе с добавками других электролитов. Данные исследования проводили на приборе рН-метре милливольтметре рН-150МП.2, используя магнетитовый и хлорсеребряный электроды (ЭВЛ-1М1) [4, 7, 10–12].

### ж) УФ-видимая спектроскопия

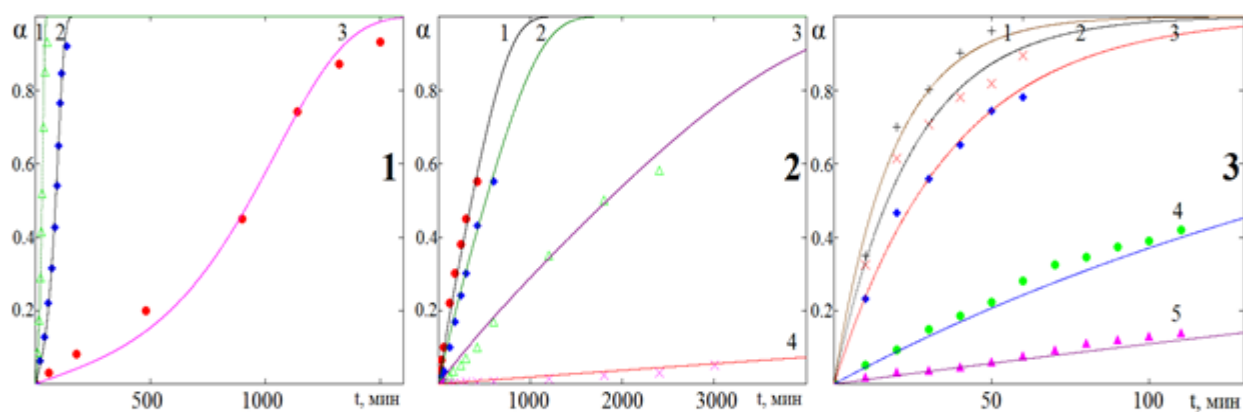
УФ-видимая спектроскопия была применена для исследования комплексообразования в растворах ортофосфорной кислоты с ионами железа(III). Данные были получены с помощью прибора SHIMADZU UV-1700 PharmaSpec UV-VIS Spectrophotometer [13, 14].

## Результаты и их обсуждение

### Влияние различных параметров на кинетические закономерности растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах кислот

*Влияние природы кислот и их смесей на кинетику растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах кислот*

Результаты эмпирических исследований кинетических зависимостей растворения оксидных фаз железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гидратированного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , представленные в координатах доля растворенного (гидр)оксида ( $\alpha$ ) от времени ( $t$ ), в различных кислых средах, отражены на Рисунке 1 и Рисунке 2.

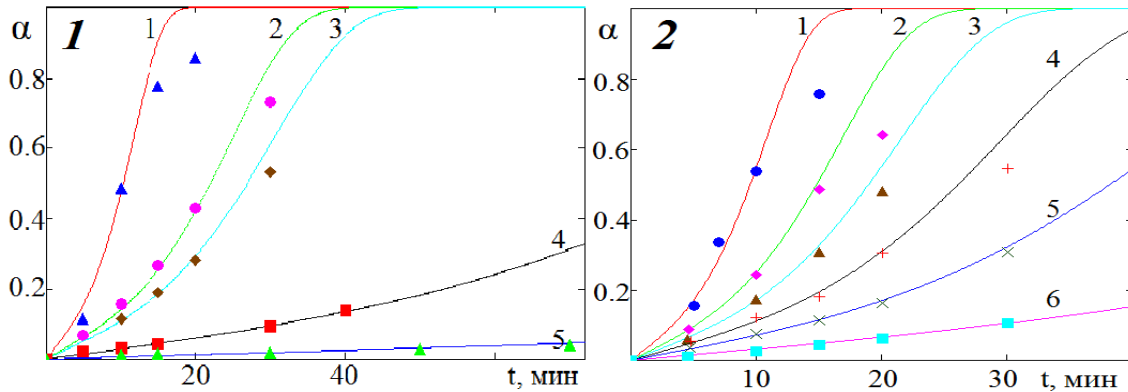


**Рисунок 1.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1) в (5.00 н.) кислотах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1),  $\text{HCl}$  (2),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3) при 293 К, для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (2) в (1.00 н.) кислотах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1),  $\text{HCl}$  (2),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3),  $\text{HClO}_4$  (4) при 313 К и для гидратированного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (3) при 313 К в (1.00 н.) кислотах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1),  $\text{HCl}$  (2),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3),  $\text{HNO}_3$  (4),  $\text{HClO}_4$  (5) (точки – экспериментальные данные,

линии – графическое изображение уравнения гетерогенной кинетики:

$-n(1-\alpha) = \text{Ash}(W;t)$ . (Далее аналогично для всех кинетических данных, представленных в координатах  $\alpha$  от  $t$ ).

При температуре 313 К определено влияние добавок  $\text{H}_3\text{PO}_4$  к  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и более детально к  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для выяснения особенности действия смесей кислот на скорость растворения магнетита.

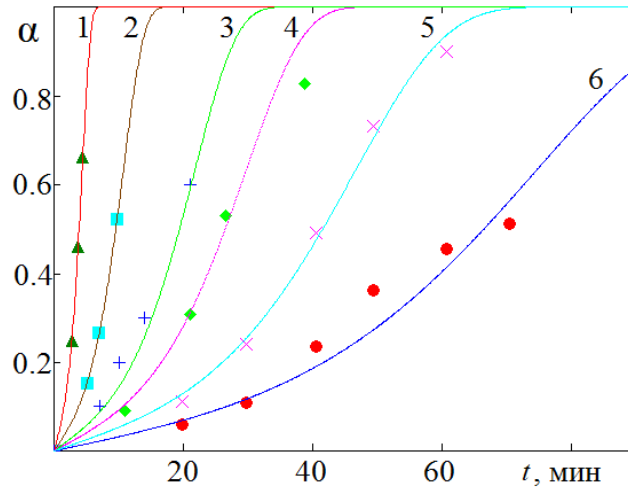


**Рисунок 2.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  (1) при растворении в кислотах и их смесях при 313 К (концентрация всех кислот 6.50 н.): 1 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 –  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1), 3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1), 4 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Зависимость  $\alpha$  от  $t$  (2) при растворении в фосфорной и серной кислотах и их смесях (концентрация всех кислот 6.50 н.) при 313 К: 1 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1:9), 3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1:4), 4 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1), 5 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (4:1), 6 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Из представленных данных видно, что интенсивность растворения (гидр)оксидных фаз железа выше в растворах, содержащих ортофосфорную кислоту, а также растет с повышением ее концентрации в них по сравнению с другими кислотами.

#### *Влияние концентрации $\text{H}_3\text{PO}_4$ на скорость растворения магнетита*

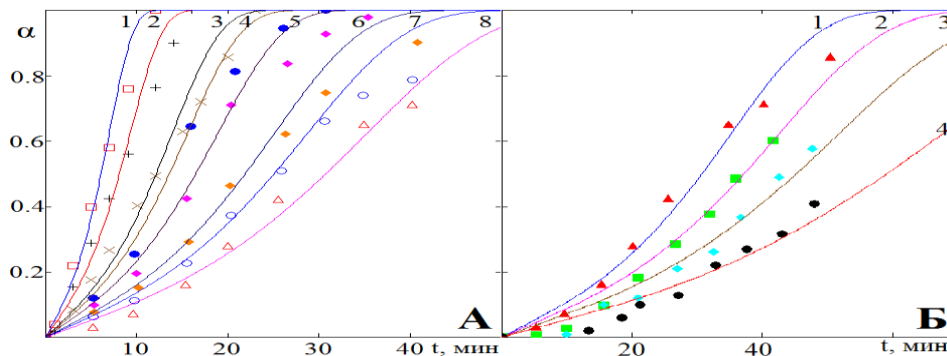
Результаты, отражающие влияние концентрации ортофосфорной кислоты на растворение магнетита при 313 К, представлены на Рисунке 3. Из анализа данных этого рисунка видно, что с повышением концентрации ортофосфорной кислоты интенсивность процесса растворения магнетита возрастает.



**Рисунок 3.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  при растворении в ортофосфорной кислоте (1 – 6,67 М, 2 – 4,17 М, 3 – 2,83 М, 4 – 2,33 М, 5 – 2,00 М, 6 – 1,67 М).

#### *Влияние ионов железа(II) и железа(III) на кинетические закономерности растворения магнетита*

Показано влияние Fe(II) и Fe(III) при 313 К на кинетику растворения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ортофосфорной кислоте. При введении солей Fe(II) и Fe(III) (в виде перхлоратов) характер кинетических кривых сохраняется.

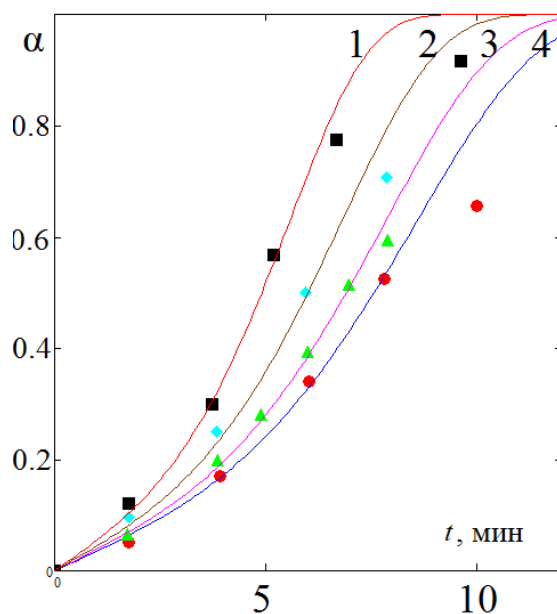


**Рисунок 4.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  в ортофосфорной кислоте 1,67 М при добавлении ионов железа (II) различной концентрации (А) (1 –  $2,24 \cdot 10^{-2}$  М; 2 –  $4,48 \cdot 10^{-3}$  М; 3 –  $4,48 \cdot 10^{-4}$  М; 4 –  $1,43 \cdot 10^{-4}$  М; 5 –  $7,16 \cdot 10^{-5}$  М; 6 –  $1,43 \cdot 10^{-5}$  М; 7 –  $1,43 \cdot 10^{-6}$  М; 8 – 0). Зависимость  $\alpha$  от  $t$  в ортофосфорной кислоте 1,67 М при добавлении ионов железа(III) различной концентрации (Б) (1 – 0 М; 2 –  $8,95 \cdot 10^{-6}$  М; 3 –  $1,79 \cdot 10^{-5}$  М; 4 –  $4,48 \cdot 10^{-5}$  М).

С увеличением их концентрации в растворе интенсивность растворения возрастает в случае добавки Fe(II) и уменьшается при Fe(III). Данные закономерности отражены на Рисунке 4.

### Влияние концентрации дигидрофосфат-иона на скорость растворения магнетита

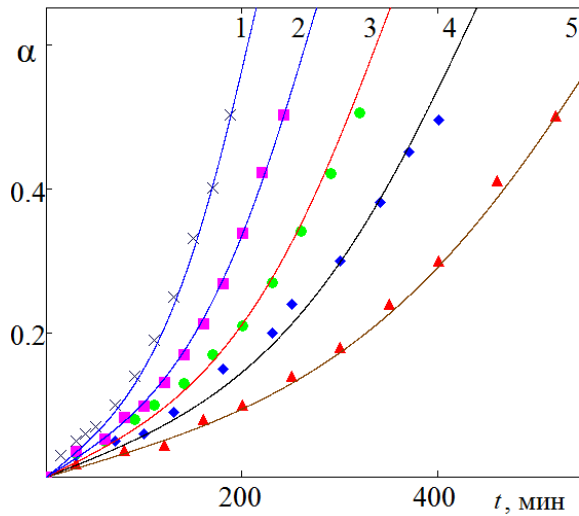
При добавлении в ортофосфорную кислоту дигидрофосфат-иона (в виде дигидрофосфата калия) было установлено возрастание интенсивности растворения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при 333 К с увеличением концентрации дигидрофосфат-иона в растворе (Рисунок 5).



**Рисунок 5.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  в ортофосфорной кислоте 1,37 М при добавлении дигидрофосфат-иона различной концентрации (1 –  $7,00 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $6,10 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $4,70 \cdot 10^{-3}$ ; 4 – 0 М).

### Влияние концентрации ионов водорода на скорость растворения магнетита

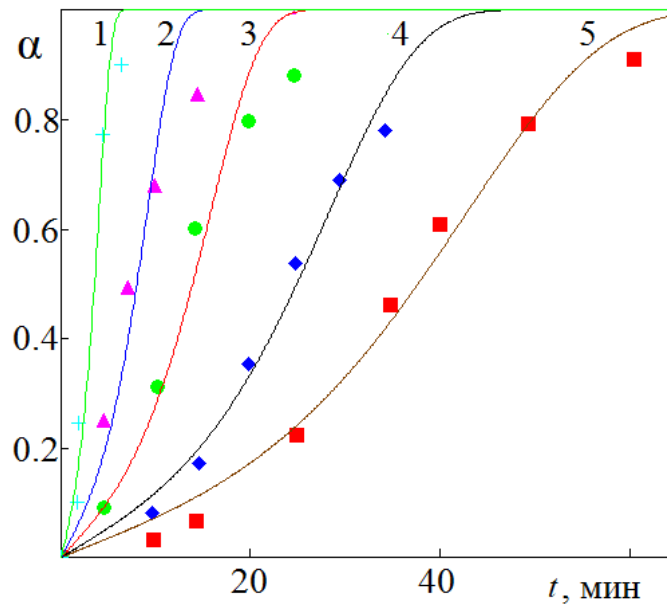
Полученные результаты по влиянию рН (создавали с помощью хлорной кислоты) на кинетику растворения магнетита в ортофосфорной кислоте 0,58 М при 313 К представлены на Рисунке 6. С ростом водородного показателя интенсивность растворения магнетитовой фазы падает.



**Рисунок 6.** Зависимость доли растворенного магнетита ( $\alpha$ ) от времени ( $t$ ) в ортофосфорной кислоте 0,58 М при рН (1 – 0,19; 2 – 0,40; 3 – 0,63; 4 – 0,82; 5 – 1,04).

### *Влияние температуры электролита на скорость растворения магнетита в ортофосфорной кислоте*

При исследовании влияния температуры на процесс растворения магнетита в ортофосфорной кислоте установлено возрастание скорости растворения при повышении температуры электролита (Рисунок 7).



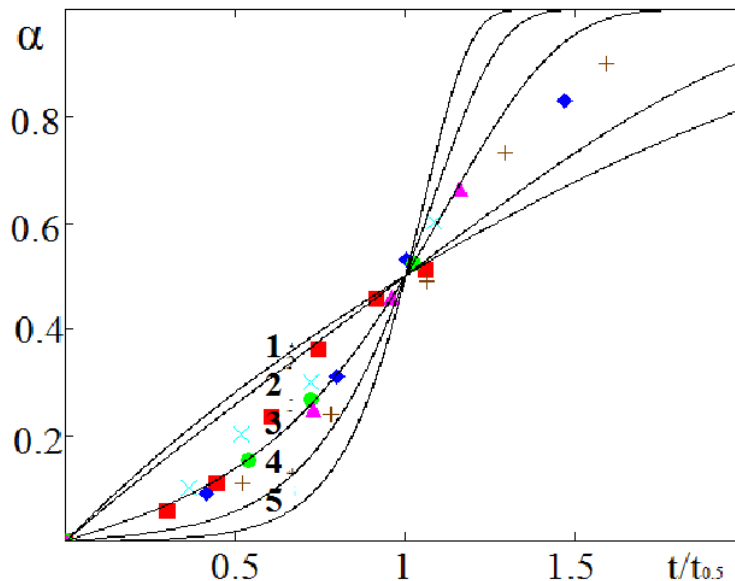
**Рисунок 7.** Зависимость доли растворенного магнетита ( $\alpha$ ) от времени ( $t$ ) в ортофосфорной кислоте 1,37 М при различных температурах (1 – 343 К, 2 – 333 К, 3 – 323 К, 4 – 313 К, 5 – 303 К).

## Математическое описание кинетических данных растворения оксидных фаз железа в растворах электролитов

Анализ кривых кинетических растворения проводили для вычисления удельных скоростей растворения ( $W$ ), порядков по различным ионам, энергий активации.

*Анализ кинетических кривых на основании метода аффинных преобразований координат*

Эмпирические данные строились в координатах  $\alpha - t/t_{0,5}$  ( $t_{0,5}$  – время растворения 50% навески). Определённая нами инвариантность данных кривых к составам кислых растворов, pH, концентрации ортофосфорной кислоты, добавкам железа(II), (III) и дигидрофосфат-ионам и температуре указывает, что механизм растворения сохраняется при изменении величины перечисленных параметров (Рисунок 8).



**Рисунок 8.** Зависимость доли растворенного магнетита ( $\alpha$ ) от приведенного времени ( $t/t_{0,5}$ ) при растворении в ортофосфорной кислоте (точки – экспериментальные данные; линии – графическое изображение уравнения  $-\ln(1-\alpha) = \text{Ash}(W_i t) = \text{Ash}(\tau)$  при различных значениях константы  $A$ : 1 – 1, 2 – 0,5, 3 – 0,07, 4 – 0,01, 5 – 0,001).

*Основные уравнения гетерогенной кинетики для описания кинетических кривых растворения. Факторы, влияющие на удельную скорость растворения оксидных фаз железа*

Для разделения кинетических и диффузионных факторов, расчёта кинетических постоянных использовали уравнение:  $1/W = 1/W_{\text{кин}} + 1/W_{\text{диф}}$ .

Для расчета удельных скоростей растворения, порядков по различным ионам, энергий активации были использованы уравнения гетерогенной кинетики (Таблица 1), учитывающие фрактальную размерность поверхности растворения и

распределение активных центров на поверхности (гидр)оксидной фазы. Сравнение экспериментальных данных по кинетике растворения (Рисунок 1 – Рисунок 8) с графическим решением уравнения  $-\ln(1-\alpha)=Ash(W_i t)=Ash(\tau)$  с использованием критерия Фишера показывает хорошую их согласованность [15].

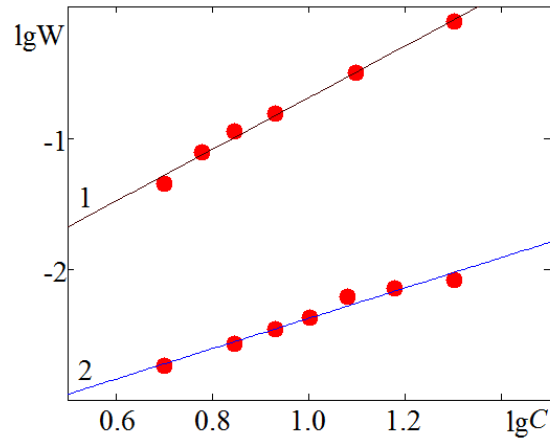
**Таблица 1.** Основные уравнения гетерогенной кинетики.

Название уравнений	Дифференциальная форма	Интегральная форма	Зависимость $\alpha$ от приведенного времени ( $t/t_{0,5}$ )
1. Первого порядка	$\frac{d\alpha}{dt} = W(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha) = Wt$	$\alpha = 1 - e^{-0.693(t/t_{0,5})}$
2. Сжимающейся сферы	$\frac{d\alpha}{dt} = dW(1-\alpha)^{(d-1)/d}$	$\alpha = 1 - [1 - (W \cdot t)]^d$	$\alpha = 1 - [1 - 0.206(t/t_{0,5})]^3$
3. Ерофеева-Авраами	$\frac{d\alpha}{dt} = W(1-\alpha) \times [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}}$ $= W(1-\alpha)^b \cdot \alpha^a$	$-\ln(1-\alpha) = W \cdot t^n$	$\alpha = 1 - e^{-0.693(t/t_{0,5})^n}$
4. Бартона-Странского	$\frac{d\alpha}{dt} = W(1-\alpha) \times \sqrt{A^2 + \ln(1-\alpha)}$ $= W(1-\alpha) \cdot a^m$	$-\ln(1-\alpha) = AshWt$	$\alpha = 1 - e^{-Ash \left[ t/t_{0,5} \operatorname{arsh} \left( \frac{0.693}{A} \right) \right]}$

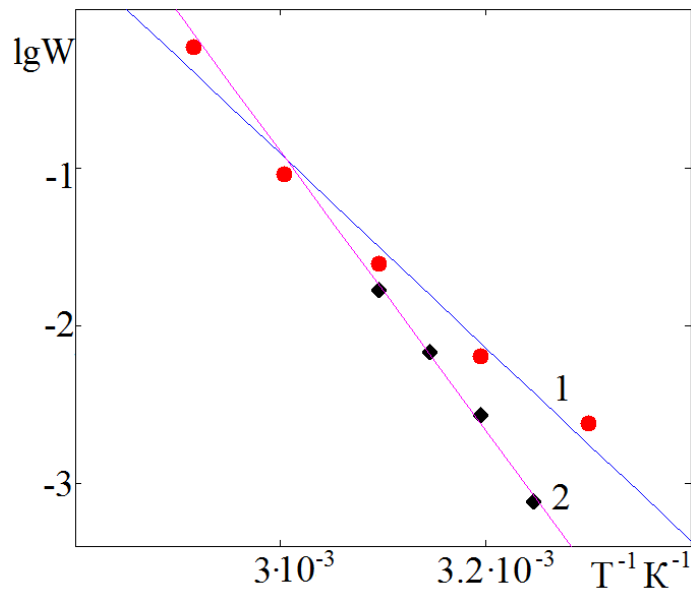
Экспериментальные результаты, представленные в координатах  $\alpha - t/t_{0,5}$ , позволяют однозначно определить численное значение параметра  $A$ , по которому далее производят вычисление значения  $\tau_{0,5}$  ( $\tau_{0,5}$  – безразмерное время). На основании кинетических данных определяют величины  $t_{0,5}$ . Расчёт удельных скоростей растворения осуществляют на основании зависимости:  $W_i = \tau_{0,5} / (t_{0,5})_i$ . Представив данные в координатах  $\lg W_i - \lg \Phi_i$  ( $\Phi_i$  – исследуемый фактор, например, концентрация кислоты, ионов железа(II) или (III) и т.п.), можно произвести определение порядка реакции по данному фактору (Рисунок 9).

На основании зависимости логарифма константы скорости растворения от обратной температуры (уравнение Аррениуса) определено значение эффективной энергии активации растворения  $Fe_3O_4$  в ортофосфорной кислоте  $-55 \pm 5$  кДж/моль. Для  $\alpha-Fe_2O_3$   $-70 \pm 5$  кДж/моль (Рисунок 10). Данные значения позволяют сделать вывод, что процесс растворения лимитируется кинетическими, а не диффузионными затруднениями, для которых характерны значения  $E_a \approx 20 - 40$  кДж/моль.

В интервале исследуемых концентраций порядок по ионам водорода для оксидов железа составляет  $-0,6 \pm 0,1$ ; по ортофосфорной кислоте  $-1,6 \pm 0,3$ ; по ионам железа(II)  $-0,25 \pm 0,1$ ; по ионам железа(III)  $-0,25 \pm 0,1$  и дигидрофосфат-ионам  $-0,8 \pm 0,1$ .



**Рисунок 9.** Зависимость логарифма удельной скорости ( $\lg W$ ) растворения оксидов железа от логарифма концентрации ортофосфорной кислоты ( $\lg C$ ) при 313 К (1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Рисунок 10.** Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры в ортофосфорной кислоте 1,37 М (1 – магнетит) и 2,33 М (2 – гематит).

### Исследование кислотно-основных равновесий на границе оксид железа /раствор электролита

Осуществлен расчет кислотно-основных констант равновесий на границе оксид железа/раствор электролита полученных из результатов потенциометрического титрования, из зависимости адсорбции ионов фонового электролита от водородного показателя и по зависимости  $\xi$ -потенциала от водородного показателя.

При описании двойного электрического слоя (Рисунок 11), возникающего на границе оксид/электролит, вводится допущение о том, что между оксидной поверхностью и раствором электролита возникает четыре равновесия,

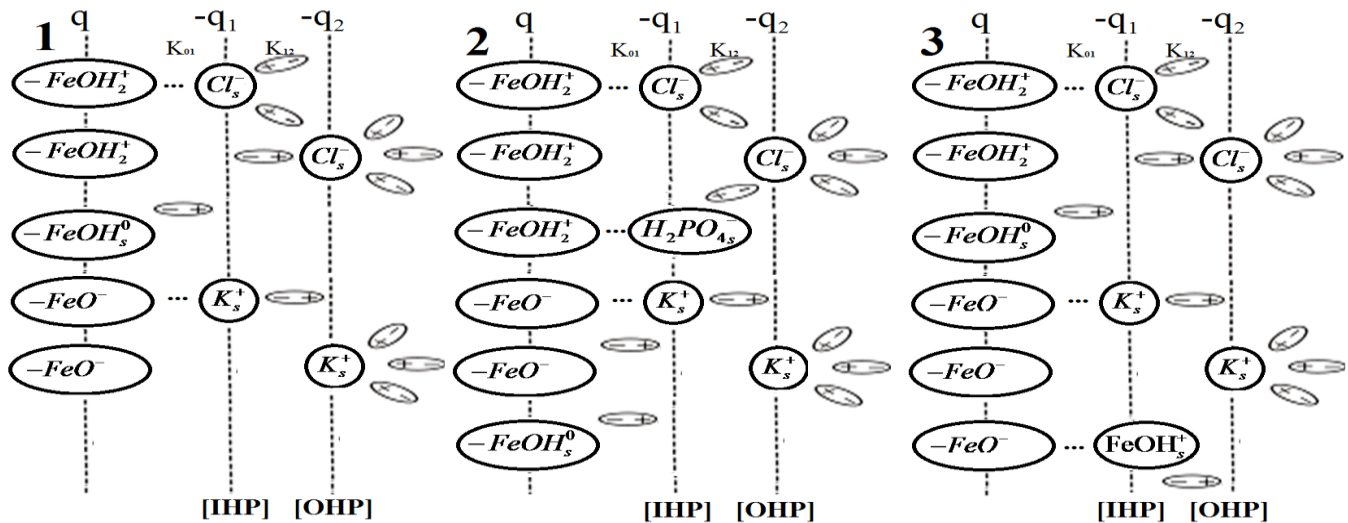
характеризующие адсорбцию  $H^+$ , которые находятся в функциональной связи со скачком потенциала ( $\varphi$ ) и зарядом ( $q$ ) в ионной части ДЭС:

$$-FeOH_{2,s}^+ \Leftrightarrow -FeOH_s^0 + H^+ \quad K_1 = K_1^0 \cdot \exp\left(\frac{\varphi \cdot F}{R \cdot T}\right) = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+]}{[-FeOH_{2,s}^+]} \quad (1, 2)$$

$$-FeOH_s^0 \Leftrightarrow -FeO_s^- + H^+ \quad K_2 = K_2^0 \cdot \exp\left(\frac{\varphi \cdot F}{R \cdot T}\right) = \frac{[-FeO_s^-] \cdot [H^+]}{[-FeOH_s^0]}$$

$$-FeOH_{2,s}^+ \circ \circ \circ A_s^- \Leftrightarrow -FeOH_s^0 + H^+ + A^- \quad K_3 = K_3^0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot F}{K_{01} \cdot R \cdot T}\right) = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [A^-]}{[-FeOH_{2,s}^+ \circ \circ \circ A_s^-]} \quad (3, 4)$$

$$-FeOH_s^0 + K^+ \Leftrightarrow -FeO^- \circ \circ \circ K_s^+ + H^+ \quad K_4 = K_4^0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot F}{K_{01} \cdot R \cdot T}\right) = \frac{[-FeO^- \circ \circ \circ K_s^+] \cdot [H^+]}{[-FeOH_s^0] \cdot [K^+]}$$

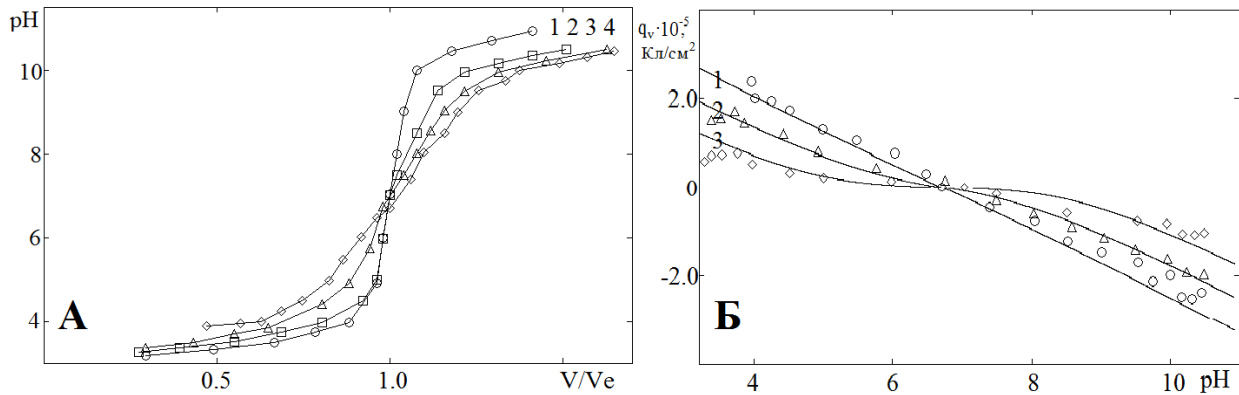


**Рисунок 11.** Схемы двойного электрического слоя на границе раздела (гидр)оксид/электролит, которые подразумеваются при кислотно-основных равновесиях (1), адсорбции железа (II) (3) и фосфат-ионов (2) на (гидр)оксидной фазе.

Осуществление расчета кислотно-основных констант равновесий, имеющих место на границе оксид/электролит, производилось по трем методикам:

1. Методика определения констант равновесий (1) – (4) основана на анализе эмпирических кривых потенциометрического титрования оксидных суспензий железа. Отличительной особенностью применяемой методики для расчета констант кислотно-основных равновесий является использование в ней эквивалентного объема щелочи ( $V_3$ ), определяемого на основании точки нулевого заряда оксида, а не эквивалентных объемов, пошедших на титрование двухосновной оксидной фазы, находящейся в контакте с раствором электролита.

Кривые, отражающие данные потенциометрического титрования фонового электролита и суспензий, а также результаты расчета заряда поверхности магнетита при различных значениях рН, представлены на Рисунке 12.



**Рисунок 12.** (А) Основно-кислотные кривые потенциметрического титрования хлорида калия - фонового электролита (1) и суспензий магнетитовой фазы (2 – 4) при концентрации КСl: 2 – 0,001, 3 – 0,01, 4 – 0,1 М; (точки – эмпирические данные, линии – графические решения уравнений (5) и (6)); (Б) Зависимость заряда ( $q_v$ , Кл/см<sup>2</sup>) от водородного показателя для магнетитовой фазы при концентрации КСl, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,01; 3 – 0,001 (точки – эмпирические данные, линии – графическое решение уравнения (8)).

Из анализа зависимости  $pH_i - V_i$  рассчитывали коэффициент активности ионов водорода ( $\gamma$ ) и эквивалентный объем щелочи ( $V_3$ ) с концентрацией [KOH], применяя основное уравнение титрования фоновых растворов электролитов:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \left( \frac{V_3 - V_i}{V_0 + V_i} \right) [KOH] \gamma - K_w = 0 \tag{5}$$

где  $V_0$  – начальный объем раствора до титрования,  $V_i$  – текущий объем добавленного титранта,  $a_{H^+}$  – активность  $H^+$ ,  $\gamma$  – коэффициент активности ионов водорода, [KOH] – концентрация титранта (щелочи),  $K_w$  – ионное произведение воды.

На основании основного уравнения кривых титрования суспензий оксидов (6), можно произвести расчет заряда поверхности ( $q_v$ ) (7):

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \gamma [KOH] \left( \frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} - q \right) - K_w = 0 \tag{6}$$

$$q_v = \left\{ \frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} c_{KOH} - \frac{[H^+]^2 - K_w}{[H^+] \gamma} \right\} \cdot \frac{F}{mS} \tag{7}$$

где  $m$  – масса оксида,  $S$  – площадь поверхности оксида.

Выражение зависимости заряда поверхности оксида от концентрации ионов  $H^+$  имеет вид:

$$q = -N_s \frac{\frac{K_1^0}{K_3^0} \cdot C \cdot \operatorname{sh} \left( \frac{qF}{K_{01}RT} + \ln \left( \frac{[H^+]}{[H_0^+]} \right) \right) + \operatorname{sh} \left( \frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left( \frac{[H^+]}{[H_0^+]} \right) \right)}{\frac{K_1^0}{K_3^0} \cdot C \cdot \operatorname{ch} \left( \frac{qF}{K_{01}RT} + \ln \left( \frac{[H^+]}{[H_0^+]} \right) \right) + \operatorname{ch} \left( \frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left( \frac{[H^+]}{[H_0^+]} \right) \right) + 0.5 \sqrt{\frac{K_1^0}{K_2^0}}} \quad (8)$$

Вычисление констант кислотно-основных равновесий (таблица 2) осуществлялось по уравнению (8) в среде MathCAD; величина потенциала ( $\varphi$ ) от pH описывается уравнением:

$$\varphi = \gamma \frac{2.303RT}{F} \ln \left( \frac{H^+}{H_0^+} \right) \quad (9)$$

**Таблица 2.** Значения рК кислотно-основных равновесий (1)–(4) из анализа кривых потенциометрического титрования оксидных суспензий.

оксид железа	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{\text{тнз}} \pm 0,2$
$Fe_3O_4$	4,5	8,9	6,6	6,8	6,7
$\alpha\text{-}Fe_2O_3$	6,3	12,0	8,3	10,0	9,15

2. Методика определения констант равновесий (1)–(4) базируется на зависимости электрокинетического потенциала оксидных фаз железа от водородного показателя (Таблица 3).

**Таблица 3.** Значения основно-кислотных констант равновесий (1)–(4) из данных зависимости  $\zeta$ -потенциала от водородного показателя.

оксид железа	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{\text{тнз}} \pm 0,2$
$Fe_3O_4$	4,4	9,0	6,2	7,0	6,6

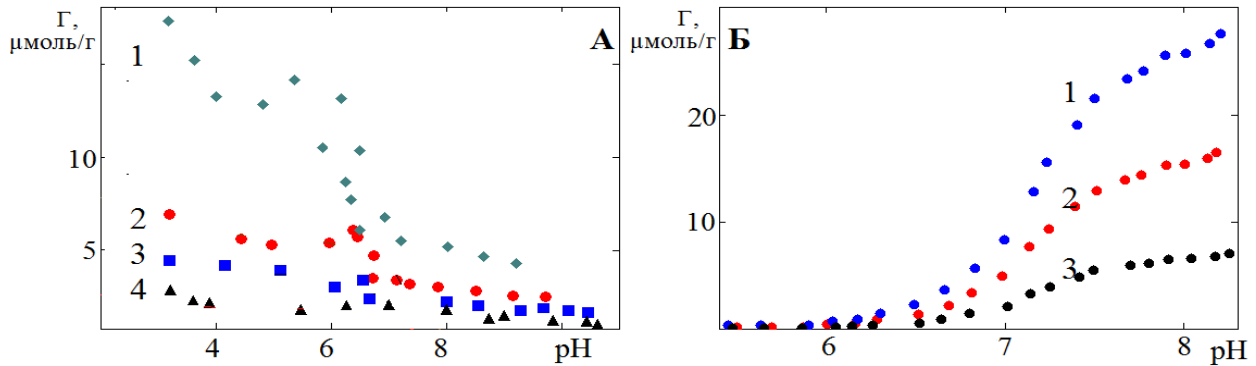
3. Методика нахождения констант равновесий (1) – (4) основана на изучении зависимости адсорбции катионов и анионов фонового электролита от величины водородного показателя (Таблица 4).

**Таблица 4.** Значения основно-кислотных констант равновесий (1) – (4) из данных зависимости адсорбции катионов и анионов фонового электролита от величины водородного показателя.

оксид железа	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{\text{тнз}} \pm 0,2$
$Fe_3O_4$	4,4	9,0	6,2	7,0	6,6

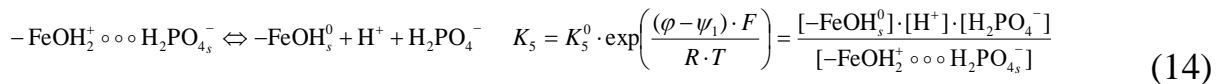
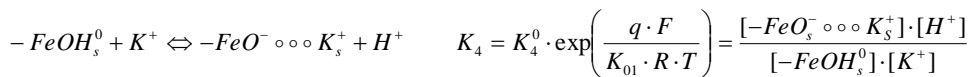
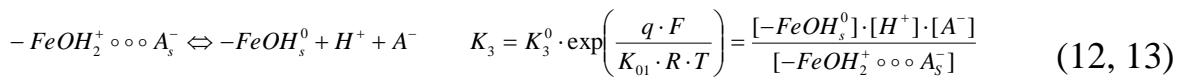
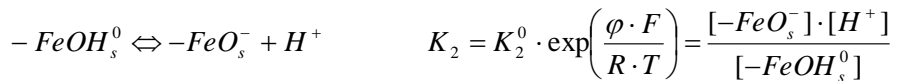
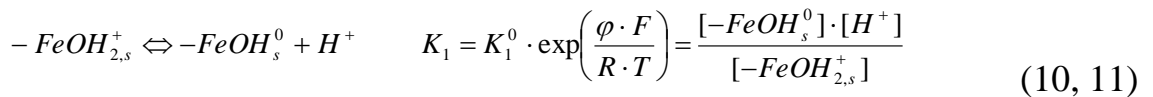
### Результаты по адсорбции железа(II) и фосфат-ионов на оксидных фазах железа

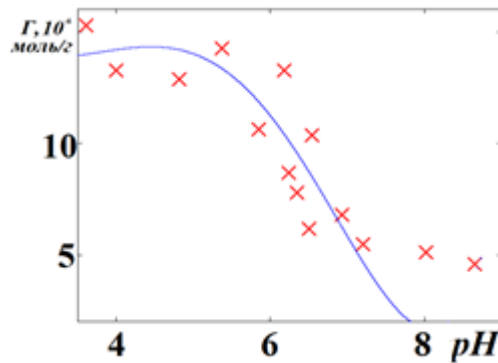
Экспериментальные данные по адсорбции ионов железа(II) и фосфат-ионов на поверхности магнетита ( $Fe_3O_4$ ), как функция от pH, представлены на Рисунке 13.



**Рисунок 13.** Зависимость величины адсорбции фосфат-анионов (А) и катионов железа(II) (Б) на магнетите ( $\Gamma$ ,  $10^{-6}$  моль/г) от pH.

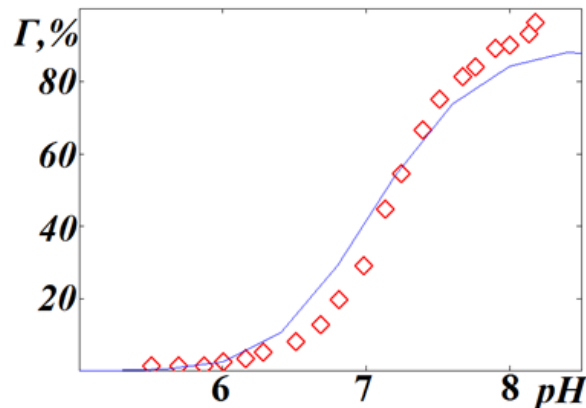
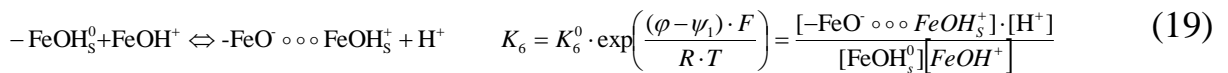
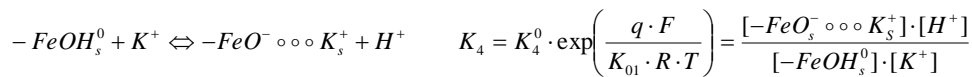
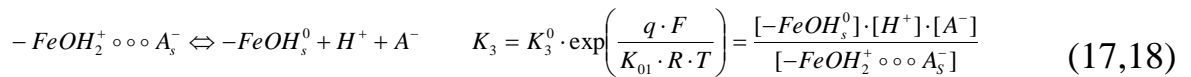
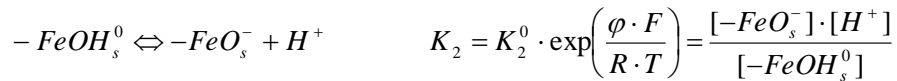
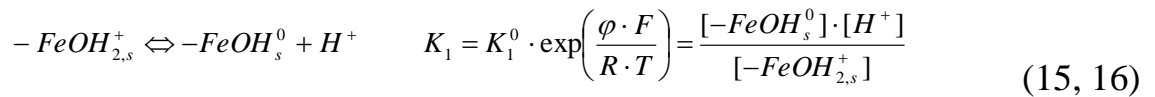
Проведено исследование и моделирование адсорбции фосфат-анионов и ионов железа(II) на поверхности магнетита. Моделирование адсорбционных данных фосфат-ионов ( $\Gamma$ , мкмоль/г) на поверхности магнетита ( $Fe_3O_4$ ), как функции от pH в программе Mathcad, приведено на Рисунке 14. Это позволяет предложить следующие виды равновесий:





**Рисунок 14.** Зависимость величины адсорбции фосфат-ионов на магнетите ( $\Gamma$ ,  $10^{-6}$  моль/г) от pH (точки – эмпирические данные, линия – графическое решение на основании равновесий (10 – 14)).

Моделирование адсорбционных данных ионов железа(II) ( $\Gamma$ , мкмоль/г) на поверхности магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), как функции pH в программе Mathcad приведено на Рисунке 15. Анализ полученных данных приводит к следующим ионным равновесиям:



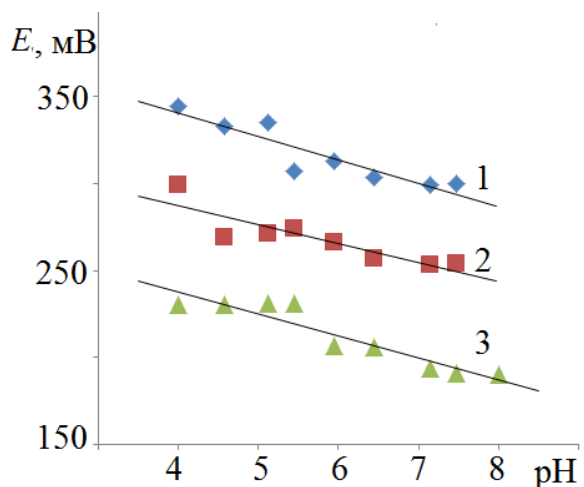
**Рисунок 15.** Зависимость доли адсорбированного железа(II) ( $\alpha$ ) на магнетите от pH (точки – эмпирические данные, линия – графическое решение на основании равновесий (15 – 19)).

На основании адсорбционных данных и их моделирования были выявлены следующие закономерности:

1. Адсорбированные ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{FeOH}^+$  располагаются во внутренней плоскости Гельмгольца (Рисунок 11);

2. Величина поверхностного потенциала магнетита  $\phi$  характеризуется практически линейной зависимостью от рН и в случае адсорбции  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{FeOH}^+$  имеет меньшее значение, чем потенциал магнетита в фоновом растворе хлорида калия (Рисунок 16). Зависимости связаны с комплексообразованием железа(III) с ортофосфорной кислотой и её ионами и присутствием восстановленной формы – иона железа(II).

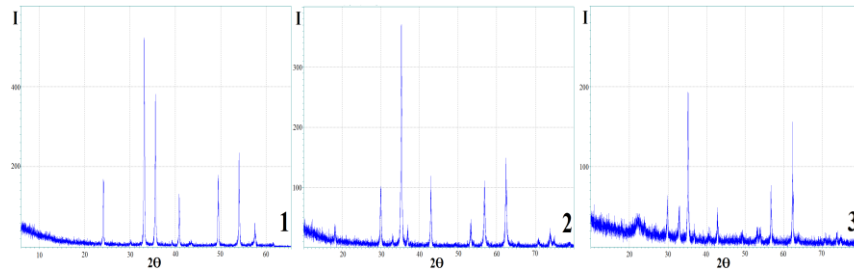
3. Величина адсорбции  $\text{FeOH}^+$  увеличивается с ростом рН; величина адсорбции  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  уменьшается с ростом рН.



**Рисунок 16.** Зависимость величины потенциала магнетита ( $E$ ) от рН в фоновом растворе (1) и растворах, содержащих фосфат (2) и железа(II) (3) ионы с концентрацией, соответственно,  $5,82 \cdot 10^{-3}$  М и  $2,40 \cdot 10^{-4}$  М, относительно хлорсеребряного электрода.

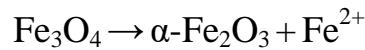
### Изменение стехиометрического состава магнетита при взаимодействии его с ортофосфорной кислотой

Данные, полученные методом РФА при исследовании состава оксидной фазы железа (магнетит) в процессе взаимодействия с ортофосфорной кислотой приведены на Рисунке 17. Из Рисунка 17 (3) видно, что в составе фазы магнетит появилась фаза гематит.



**Рисунок 17.** РФА гематита (1), магнетита (2) и магнетита, находившегося в ортофосфорной кислоте (~45 мин) при температуре ~313 К (3).

Следовательно, в результате взаимодействия магнетита с ортофосфорной кислотой происходит реакция:



### Влияние потенциала на катодное растворение магнетита в растворах, содержащих ортофосфорную кислоту

Вольтамперные кривые, полученные для магнетитового электрода в растворах ортофосфорной кислоты, показаны на Рисунке 18. Кривые имеют два максимума (I и II). Вблизи стационарного потенциала («катодная ветвь») на кривых наблюдается тафелев участок с параметрами  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lg j}\right)_{pH} \approx -120 \text{ мВ (а)}$ ;  $\left(\frac{\partial \lg j}{\partial pH}\right)_E \approx -1 \text{ (а)}$  и

$\left(\frac{\partial \lg j}{\partial pH}\right)_E \approx -2 \text{ (б)}$  при потенциалах, соответственно, 0,36 и 0,02 В.

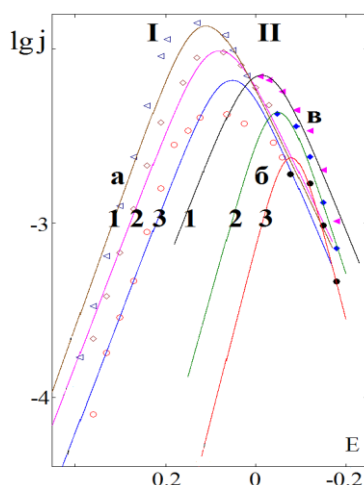
Для «анодных поляризационных кривых» найдены следующие зависимости (в):

$$\left(\frac{\partial E_{\max}}{\partial \lg j_{\max}}\right) \approx 120 \text{ мВ}, \quad \left(\frac{\partial \lg j}{\partial pH}\right) \approx 0, \quad \frac{\partial \lg j_{\max}}{\partial pH} \approx -1, \quad \frac{\partial \lg E_{\max}}{\partial pH} = -0,14 \text{ В}.$$

Зависимость  $j$  от  $E$  можно объяснить, если катодное восстановление и растворение магнетита рассматривать на основании теории электронно-протонного обмена, которая предусматривает сопряженный переход ионов водорода из раствора в оксидную фазу и ионов железа (II) из оксидной фазы в раствор; каждый максимум (I и II) описывается уравнением:

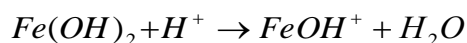
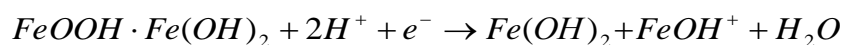
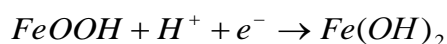
$$j = \frac{2j_{\max}}{\exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) + \exp\left(-\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right)},$$

где  $j_{\max} = k[H_s^+] \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} E_{\max}^0\right)$

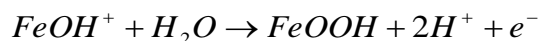


**Рисунок 18.** Поляризационные кривые для электрода, изготовленного из магнетита, в растворах ортофосфорной кислоты при различных концентрациях  $H_3PO_4$  (1 – 1,55 М; 2 – 1,00 М; 3 – 0,60 М).

Электрохимические и химические процессы, происходящие при катодной поляризации магнетита в растворе ортофосфорной кислоты, можно объяснить следующими процессами:



Анодный процесс при электрохимической поляризации магнетита можно описать уравнением:



**Природа комплексов железа(III) с ортофосфорной кислотой в высококонцентрированных растворах, исследованных методом УФ-видимой спектроскопии. Природа потенциалопределяющей реакции на границе магнетит/раствор электролита.**

Эмпирические результаты зависимости потенциала магнетитового электрода в смесях электролитов ( $CH_3COOH$  и  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ ), ( $H_3PO_4$  и  $KH_2PO_4$ ), растворах  $H_3PO_4$  с добавками ионов  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$  подтверждают, что существует корреляция между кинетическими и потенциометрическими зависимостями. Выявлено, что уменьшение величины потенциала приводит к возрастанию скорости растворения оксидных фаз железа (Таблица 5 и Таблица 6).

**Таблица 5.** Значения потенциала магнетитового электрода в смесях кислот и солей.

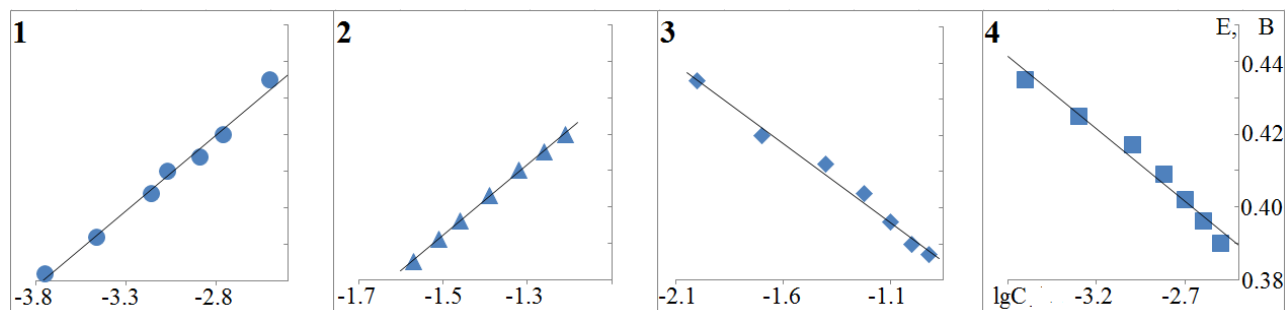
Концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_3\text{PO}_4$ в смеси, соответственно	$E, \text{В}$
0,1 н. и 0,0 н.	0,483
0,1 н. и 0,15 н.	0,473
0,1 н. и 0,3 н.	0,464
0,075 н. и 0,75 н.	0,453
Концентрации $\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4$ в смеси, соответственно	–
0,1 н. и 0,15 н.	0,421
Концентрации $\text{H}_3\text{PO}_4$ и соли $\text{KH}_2\text{PO}_4$ в смеси, соответственно	–
0,1 М и 0,0 М	0,414
0,1 М и 0,015 М	0,406
0,1 М и 0,030 М	0,393
0,1 М и 0,046 М	0,389
0,1 М и 0,062 М	0,381

**Таблица 6.** Значения потенциала магнетитового электрода (В) в растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и с добавками Fe(II) и Fe(III).

Состав раствора, концентрация $\text{H}_3\text{PO}_4$ , моль/л	0,5	2,5	3,5	5,0
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,375	0,307	0,288	0,274
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , добавка Fe(II), 0,004 моль/л	0,291	0,280	0,276	0,266
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , добавка Fe(II), 0,002 моль/л	0,295	0,284	0,278	0,268
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , добавка Fe(III), 0,0017 моль/л	0,404	0,324	0,303	0,285
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , добавка Fe(III), 0,017 моль/л	0,426	0,363	0,326	0,295

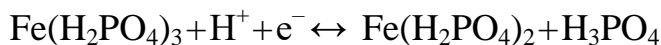
Потенциалопределяющая реакция в системе магнетитовый электрод/раствор ортофосфорной кислоты зависит от четырех параметров: концентраций катионов  $\text{H}^+$ , железа(II), железа(III) и ортофосфорной кислоты. Зависимости величины потенциала магнетитового электрода от логарифма концентраций перечисленных веществ приведены на Рисунке 19.

Как видно из представленных данных, с ростом концентрации ионов железа(III) и понижением рН происходит повышение потенциала; понижение потенциала происходит с ростом концентраций ортофосфорной кислоты и ионов железа(II) в растворе.

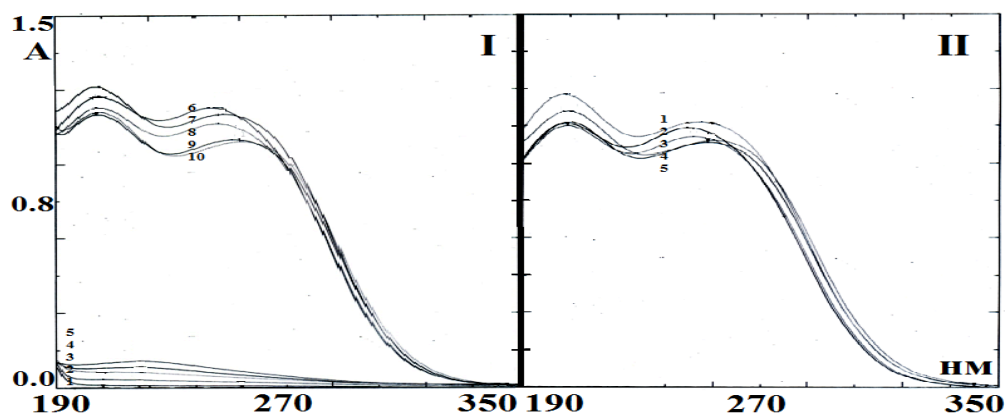


**Рисунок 19.** Зависимость величины потенциала магнетитового электрода ( $E$ , В) от логарифма концентраций ( $\lg C$ ;  $C$ , М): 1 – железа(III), 2 –  $H^+$ , 3 – ортофосфорной кислоты, 4 – железа(II).

На основании приведенных данных можно предположить, что потенциалопределяющей реакцией, в первом приближении, в системе магнетит/раствор ортофосфорной кислоты будет:



С ростом концентрации ортофосфорной кислоты в исследуемых растворах наблюдается увеличение мольной доли комплекса –  $[Fe(H_2PO_4)_3]$ , что подтверждается результатами УФ-видимой спектроскопии (Рисунок 20).



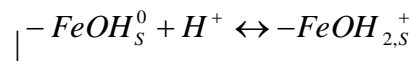
**Рисунок 20.** Электронные спектры поглощения растворов ортофосфорной кислоты (I) (1 – 1,23 М, 2 – 2,46 М, 3 – 3,69 М, 4 – 4,92 М, 5 – 6,15 М) и растворов ортофосфорной кислоты (6 – 6,15 М; 7 – 3,69 М; 8 – 4,92 М; 9 – 2,46 М; 10 – 1,23 М), содержащие ионы железа(III) (0,16 г/л), зарегистрированные относительно воды. Электронные спектры поглощения растворов ортофосфорной кислоты (II): 1 – 3,69 М; 2 – 6,15 М; 3 – 4,92 М; 4 – 1,23 М; 5 – 2,46 М, содержащие ионы железа(III) (0,16 г/л), зарегистрированные относительно растворов ортофосфорной кислоты тех же концентраций.

В водном растворе, содержащем ион железа(III) полоса переноса заряда смещается в длинноволновую область; далее наблюдается обратный сдвиг при дальнейшем повышении концентрации ортофосфорной кислоты в растворе. Данные изменения связаны с постепенным замещением молекул воды в ионе  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  дигидрофосфат-ионами.

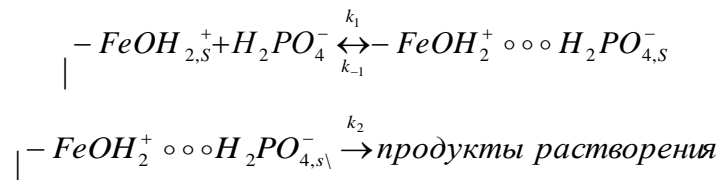
### Схема механизма растворения (гидр)оксидных фаз железа в ортофосфорной кислоте и математическая модель данного процесса

Совокупность полученных эмпирических данных, теоретических расчётов позволяет предложить следующую схему механизма растворения (гидр)оксидов железа в ортофосфорной кислоте:

1. Гидратация и протонирование поверхности (ИК-спектроскопия, кислотнo-основное потенциометрическое титрование оксидных суспензий):



2. Образование поверхностных комплексов, разрыв связи –М-О-М- и переход в раствор комплексов (адсорбция дигидрофосфат-ионов, ИК-спектроскопия):



На основании предлагаемой схемы растворения предложена математическая модель процесса растворения:

$$W = k_2 \cdot \Theta_1$$

$$\frac{d\Theta_0}{dt} = k_{-1}\Theta_1 - k_1[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]\Theta_0 \approx 0$$

$$\frac{d\Theta_1}{dt} = k_1\Theta_0[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] - (k_{-1} + k_2)\Theta_1 \approx 0$$

где



$$W = W^0 \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} \right) \left( \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_2} \right) = W^0 [\text{H}^+]^{0.6} [\text{H}_3\text{PO}_4]^{1.6}$$

Эффект действия катионов железа(II), ортофосфорной кислоты и её анионов на кинетику растворения и рост скорости растворения в растворах, в которых находится ортофосфорная кислота связано с уменьшением потенциала на границе оксидная фаза железа/раствор и «восстановлением» поверхности оксида. В результате этого прочность связи поверхностных комплексов уменьшается, что и стимулирует процесс растворения (гидр)оксидов железа.

Системный анализ влияния разных параметров на скорость растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах ортофосфорной кислоты позволяет сказать, что данную зависимость можно отразить в виде следующего уравнения:

$$W = W^0 \left( \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left( \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_2PO_4^-] + K_2} \right) \left( \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + K_3} \right) \left( \frac{1}{[Fe^{3+}] + K_4} \right) \exp\left(-\frac{E_{ак}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta_+)(z_+)F}{RT} E\right)$$

## Выводы

1. Основываясь на анализе влияния разных эмпирических факторов\* на кинетические закономерности процессов растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах ортофосфорной кислоты, определена природа лимитирующей стадии процесса растворения (гидр)оксидов железа в ортофосфорной кислоте, заключающаяся в переходе образовавшихся поверхностных фосфатных комплексов на (гидр)оксидных фазах железа в раствор.
2. Эмпирически показано, что стимулирующая роль ортофосфорной кислоты, её анионов и катионов железа(II) состоит в смещении значения потенциала на границе оксид/электролит в сторону катодного максимума восстановительного растворения.

\*стехиометрия оксидов железа, природа кислот, рН, концентрации ортофосфорной кислоты, железа(II), железа(III) и дигидрофосфат-ионов, потенциал на границе оксид железа/раствор и температура.

## Список литературы

1. И.Г. Горичев и Н.А. Киприянов, Кинетические закономерности процесса растворения оксидов металлов в кислых средах, *Успехи химии*, 1984, **53**, № 11, 1790–1826. doi: [10.1070/rc1984v053n11abeh003139](https://doi.org/10.1070/rc1984v053n11abeh003139)
2. M.A. Blesa, P.J. Morando and A.E. Regazzoni, Chemical dissolution of metal oxides, Boca Raton: CRC Press, Florida 1994, 310 p.
3. A. Fedorockova and P. Raschman, A. Kinetics of chemical dissolution of oxides: Comparison of theory and experiment, *Chem. Listy*, 2006, **100**, 337–347.
4. И.Г. Горичев, А.М. Кутепов, А.И. Горичев, А.Д. Изотов и Б.Е. Зайцев, Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах, М.: Изд-во Рос. ун-та дружбы народов, 1999, 120 с.

5. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley, 2003, p. 664.
6. И.Г. Горичев, А.Д. Изотов, А.М. Кутепов, Б.Е. Зайцев, В.В. Батраков и О.Н. Плахотная, Кинетика и механизмы растворения оксидно-медных фаз в растворах электролитов, М.: Изд-во РУДН, 2002, 210 с.
7. И.Г. Горичев, Кинетика и механизмы растворения оксидов 3d-металлов в кислых средах, Докт. дисс., 2000, 460 с.
8. З. Марченко, Фотометрическое определение элементов, М.: Мир, 2007, 501 с.
9. И.Г. Горичев, Т.К. Атанасян и П.И. Мирзоян, Расчет констант кислотно-основных свойств наночастиц оксидных суспензий с помощью программ Mathcad, М.: Прометей, 2016, 56 с.
10. О.В. Иванова, Б.А. Хоришко, Н.Ф. Кизим, В.А. Немов, Т.Б. Кабанова и К.А. Ерёмин, Катодное поведение магнетита в кислых средах, *Успехи в химии и химической технологии*, 2016, **30**, № 3 (172), 49–52.
11. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and E.N. Yurasova, A study of the  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-Fe(III)}$  system by cyclic voltammetry, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 2, 411–421. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-2-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-18)
12. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and Yu.I. Kuznetsov, Cyclic voltammetric study of the  $\text{HCl-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-Fe(III)}$  system, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 538–549. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-9)
13. Л.Н. Филатова, А.Г. Вендило и Р.А. Санду, Исследование химических форм железа (III) в растворах ортофосфорной кислоты методом электронной адсорбционной спектроскопии, *Журнал неорганической химии*, 2012, **57**, № 9, 1355–1358.
14. И.Е. Продан, Л.С. Ещенко и В.В. Печковский, Роль комплексообразования в процессе кристаллизации фосфатов железа, *Журнал неорганической химии*, 1990, Т. **35**, № 4, 843–848.
15. М. Браун, Д. Доллимор и А. Галвей, Реакции твердых тел, М.: Мир. 1983, 360 с.

## The role of iron(II), iron(III) ions, and orthophosphoric acid in the kinetic processes of dissolution of iron oxides in acid environments

A.V. Kuzin,<sup>1,2</sup> V.V. Kuznetsov,<sup>2</sup> A.V. Lobanov,<sup>1</sup> E.A. Eliseeva,<sup>2</sup>  
S.L. Berezina,<sup>2</sup> and A.S. Samadov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan*

\*E.mail: [av.kuzin@mpgu.su](mailto:av.kuzin@mpgu.su)

### ABSTRACT

The nature of the limiting stage of the dissolution of (hydr) iron oxides in orthophosphoric acid, which is the transition of the formed surface phosphate complexes on (hydr) iron oxide phases into solution, has been determined; the relationship between the adsorption, kinetic, and electrochemical patterns of the dissolution of (hydr) iron oxide phases has been established. A description of the adsorption phenomena based on the acid-base properties of (hydr) iron oxide phases has been proposed. The processes of complexation of iron(III) cations in highly concentrated solutions of orthophosphoric acid have been studied. It has been established how it affects the kinetics of dissolution (hydr)iron oxides stoichiometry of iron-containing oxides, the nature of the acid, hydrogen index, concentration of orthophosphoric acid, additives of iron(II) and (III) cations, potential at the boundary (hydr)iron oxide/solution and temperature.

**Keywords:** magnetite, hematite, dissolution, orthophosphoric acid, potential, complexation, iron(II) and iron(III) ions.

УДК 620.197

## **Влияние параметров оксидирования на защитные свойства молибдатных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗ**

**А.С. Коновалов и Ю.А. Кузенков**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., д.31, корп. 4,  
E-mail: [osvpkz@outlook.com](mailto:osvpkz@outlook.com)*

### **Аннотация**

Наличие коррозионных агентов, таких как хлориды, в составе атмосферы или воды может приводить к активной питтинговой коррозии магнийсодержащих алюминиевых сплавов, к которым относится сплав АМгЗ. Одним из способов их защиты являются покрытия, полученные методом химического оксидирования в молибдатных составах. Для увеличения противокоррозионных свойств таких покрытий используется введение модифицирующих добавок в конвертирующий состав и последующее наполнение покрытий в растворе ингибитора коррозии. В настоящей работе были исследованы молибдатные покрытия, модифицированные комбинациями добавок: силикатом натрия и тетраборатом натрия, нитратом магния и карбонатом натрия. Было показано, что первая комбинация добавок позволяет получать более стабильные покрытия, с точки зрения защитных свойств, при изменении температуры конвертирующего состава, при вариации времени оксидирования и при многократном оксидировании в одном растворе.

**Ключевые слова:** *алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, химическое оксидирование, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, молибдаты*

Поступила в редакцию 29.01.2026 г.; После доработки 07.02.2026 г.; Принята к публикации 15.02.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-120-129](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-120-129)

### **Введение**

Алюминиевые сплавы являются востребованными конструкционными материалами в различных отраслях промышленности. Например, сплавы системы Al-Mg используются в аэрокосмической отрасли, машиностроении и судостроении благодаря высокому соотношению прочности к весу и относительно хорошей коррозионной стойкости [1]. Однако наличие в их составе интерметаллидов  $Al_3Mg_2$  и  $Mg_2Si$  может приводить к активной питтинговой коррозии, особенно в условиях хлоридсодержащей коррозионной среды [2, 3]. Поэтому алюминиевые сплавы нуждаются в дополнительной защите. Одним из

способов такой защиты является нанесение конверсионных покрытий методом химического оксидирования.

Долгое время для получения конверсионных покрытий методом химического оксидирования использовались составы на основе шестивалентного хрома. Сейчас их применение ограничено по экологическим причинам [4]. В качестве замены шестивалентного хрома рекомендовалось использовать аналогичные составы на основе трёхвалентного хрома. Однако исследования показали, что такие конверсионные покрытия в своём составе всё равно содержат некоторое количество шестивалентного хрома. В работе [5] было показано, что соединения шестивалентного хрома образуются в конверсионных покрытиях в результате воздействия коррозионной среды, содержащей хлориды или сульфаты. Это привело к более жёстким экологическим ограничениям к конечным продуктам. В частности, министерство обороны США с 2011 года запретила к использованию любые изделия, где содержание шестивалентного хрома превышает 0,1%<sub>масс</sub> [6].

Ещё одной хорошо исследованной альтернативой хромату являются составы на основе церия. В ранних работах цериевые покрытия получали при длительной выдержке образцов алюминиевых сплавов в конвертирующем составе при нейтральном pH. Затем в конвертирующий составы начали добавлять различные модифицирующие добавки. Например, введение в раствор пероксида водорода и перхлората натрия способствовало сокращению времени оксидирования и увеличению защитных свойств покрытий [7, 8]. В [9] с помощью таких добавок были получены покрытия толщиной около 200 нм после 15 минут погружения в конвертирующий состав. Исследования с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что покрытия состояли из нанокристаллических соединений  $\text{Ce}^{4+}$ , предположительно гидроксида церия или гидратированного оксида церия, а последующая обработка покрытия в фосфатном растворе ведёт к преобразованию  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ . В [10] в конвертирующий состав добавляли пероксид водорода и борную кислоту и наносили покрытие в два слоя. При этом толщина покрытия возрастала до 3–5 мкм, а само покрытие имело аморфную структуру из глобул различного размера. Полученные покрытия состояли из оксидов и гидроксидов Ce. При этом первый слой состоял из соединений  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ , тогда как второй – только из соединений  $\text{Ce}^{4+}$ .

Молибдаты в качестве замены хроматам зачастую рассматриваются только в качестве ингибиторов коррозии или в качестве модифицирующей добавки, но редко используются как самостоятельная основа для получения конверсионных покрытий. Например, в [11] молибдаты исследовали в условиях кислотной коррозии алюминиевого сплава AA2024. Было показано, что ингибирующий эффект достигается за счёт адсорбции соединений молибдена на поверхности металла, а также образования нерастворимых продуктов коррозии. В [12] изучали коррозионное поведение сплава AA6063-T5 в водном растворе 0,05 М NaCl. Было показано, что добавление в раствор 3 мМ  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  приводит к снижению скорости коррозии сплава с эффективностью ингибирования около 90% через 4 часа после погружения в коррозионную среду и 70% через неделю после

погружения. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что адсорбционная плёнка состоит из двух характерных областей: чёрной области, содержащей соединения Mo(V) и Mo(VI), которая окружена жёлтой областью, состоящей из соединений Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI).

Ранее нами были исследованы ряд конвертирующих составов, где основой являлись различные соединения молибдена [13–15]. В данной работе было продолжено изучение конвертирующих составов на основе молибдата натрия с модифицирующими добавками и, в частности, было исследовано влияние некоторых параметров оксидирования на защитные свойства получаемых покрытий.

### Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на плоских образцах из алюминиевого сплава АМг3 (50×20 мм). Состав сплава приведён в таблице 1. Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ( $t=65-67^{\circ}\text{C}$ ), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе  $\text{HNO}_3$ , снова промывали водой и сушили. После предварительной обработки образцы погружали в конвертирующие растворы при  $t=80^{\circ}\text{C}$  на 10 мин. Основой конвертирующих составов являлся молибдат натрия ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ). Растворы доводили до pH 2,3 с помощью фосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 часов.

**Таблица 1.** Содержание легирующих элементов (% масс) в сплаве АМг3 по ГОСТ 4784-97.

Fe	Si	Mn	Cu	Mg	Zn	Al
менее 0,5	0,5–0,8	0,3–0,6	менее 0,1	3,2–3,8	менее 0,2	основа

Наполнение (уплотнение) плёнки проводили при погружении образцов с покрытием в горячую дистиллированную воду ( $98-100^{\circ}\text{C}$ ) в присутствии ингибитора коррозии (на основе карбоксилатов) в течение 15 мин.

В качестве сравнения использовали стандартные хроматные конверсионные покрытия, получаемые методом химического оксидирования из раствора следующего состава: 5,5 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ , 9 г/л  $\text{CrO}_3$ , 7%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Параметры процесса: температура раствора  $40^{\circ}\text{C}$ , время оксидирования 10 мин.

Анодные поляризационные кривые на образцах с покрытиями (рабочая поверхность  $0,5\text{ см}^2$ ) снимали в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем  $0,01\text{M NaCl}$  при  $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 20–30 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

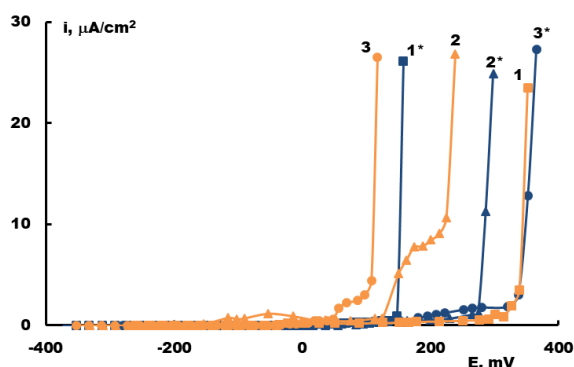
Коррозионные испытания конверсионных покрытий по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 сут.) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы

находились в камере при 100% относительной влажности и  $t=40^{\circ}\text{C}$ , а последующие 16 ч при комнатной температуре в условиях конденсации влаги.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

В предыдущей работе нами было показано, что наиболее эффективными модифицирующими добавками к базовому конвертирующему составу на основе молибдата натрия являются силикат натрия и нитрат магния, а также их комбинации с тетраборатом натрия и карбонатом натрия. Их положительные эффект роста противокоррозионных свойств получаемых покрытий, по-видимому, связан с увеличением доли соединений Mo(V) в их составе [16]. В связи с этим представляет интерес узнать, каким образом влияют параметры процесса оксидирования на свойства модифицированных покрытий.

Температура оксидирующего раствора – один из важных показателей экономичности процесса. Поэтому важно оценить возможность снижения температуры оксидирования и одновременно сохранить защитные свойства покрытий. Согласно данным поляризационных измерений ингибированных молибдатных покрытий, полученных в диапазоне температур  $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$  в растворе с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, потенциал питтингообразования ( $E_{\text{пт}}$ ) сдвигается в отрицательную сторону вместе с уменьшением температуры оксидирования: на 100 мВ для покрытий, полученных при  $70^{\circ}\text{C}$ , и на 200 мВ – при  $60^{\circ}\text{C}$  (Рисунок 1). Обратный эффект температура оксидирования оказывает на покрытия, полученные в растворе с добавлением силиката натрия и тетрабората натрия. В этом случае наблюдается смещение  $E_{\text{пт}}$  в положительную сторону: на 120 мВ для покрытий, полученных при  $70^{\circ}\text{C}$ , и на 230 мВ – при  $60^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, для ингибированного покрытия, полученного в молибдатном растворе с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия, наблюдается увеличение защитных свойств с понижением температуры оксидирования, чем оно противоположно покрытиям, полученным в растворе с добавлением нитрата магния и карбоната натрия.



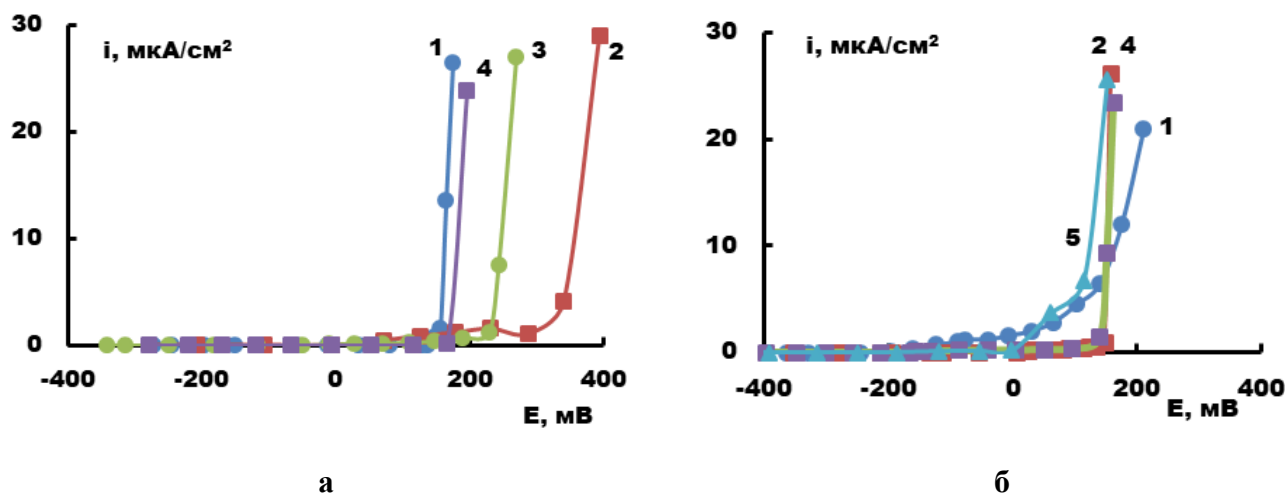
**Рисунок 1.** Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями, полученными в растворе на основе молибдата натрия с добавлением  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (\*) при температуре оксидирования: 1 –  $80^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $70^{\circ}\text{C}$ , 3 –  $60^{\circ}\text{C}$ . Все покрытия были наполнены в растворе ингибитора коррозии.

Данные коррозионных испытаний в камере влажности Г-4 подтверждают вышеприведенные результаты поляризационных измерений. При снижении температуры оксидирования, покрытия, полученные в растворе с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, резко теряют свои защитные свойства. Покрытия, полученные в растворе с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия, хоть и уступают им по защитным свойствам – первые коррозионные поражения появились на них после 6 суток испытаний, но при снижении температуры оксидирования защитный эффект для таких покрытий увеличивается в два раза – до 12 суток без видимых коррозионных поражений (Таблица 2).

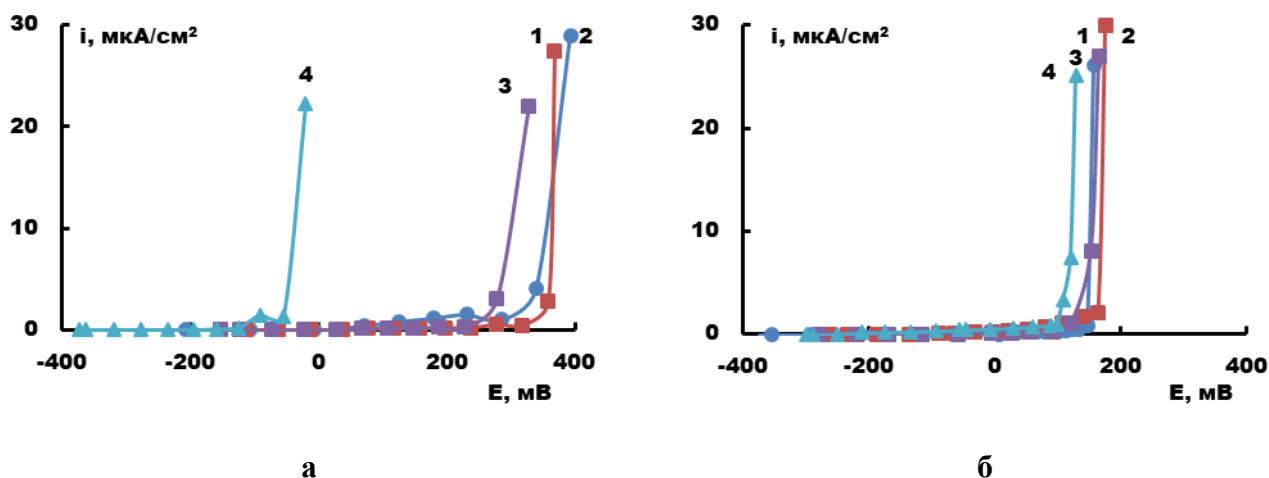
**Таблица 2.** Результаты коррозионных испытаний покрытий, полученных в молибдатном растворе с модифицирующими добавками, на сплаве АМгЗ в камере влажности Г-4. В скобках указана температура оксидирования. Все покрытия были наполнены в растворе ингибитора коррозии.

Конверсионное покрытие	Время до появления первой коррозии, сут.
Исходное покрытие (80°C)	5
+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (80°C)	6
+Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (80°C)	12
+Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (70°C)	6
+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (70°C)	10
+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (60°C)	12

Ещё один параметр оксидирования – время. Как видно из Рисунка 2б, покрытие, полученное в растворе на основе молибдата натрия с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия в течение 5 мин, обладает высокими токами в пассивной области. Увеличение времени оксидирования до 10 мин позволяет снизить их практически до нуля. Дальнейшее оксидирование (до 20 мин) не приводит к существенным изменениям в защитных и адсорбционных свойствах покрытия, и негативное влияние времени оксидирования, что может быть связано с саморастворением покрытия, наблюдается только при 30 мин оксидирования. Таким образом, покрытие, получаемое в растворе на основе молибдата натрия с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия, имеет стабильные защитные свойства при оксидировании в диапазоне 10–20 мин. И наоборот, покрытие, полученное в растворе на основе молибдата натрия с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, в большей степени зависит от времени оксидирования (Рисунок 2а). Для этого состава только покрытия, полученные за 10 мин оксидирования, имеют наибольшие защитные свойства, тогда как уменьшение или увеличение времени оксидирования негативно сказывается на свойствах покрытия.



**Рисунок 2.** Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями, полученными в растворе на основе молибдата натрия с добавлением  $Mg(NO_3)_2 + Na_2CO_3$  (а) и  $Na_2SiO_3 + Na_2B_4O_7$  (б) за время оксидирования: 1 – 5 мин, 2 – 10 мин, 3 – 15 мин, 4 – 20 мин, 5 – 30 мин. Все покрытия были наполнены в растворе ингибитора коррозии.



**Рисунок 3.** Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями, полученными в растворе на основе молибдата натрия с добавлением  $Mg(NO_3)_2 + Na_2CO_3$  (а) и  $Na_2SiO_3 + Na_2B_4O_7$  (б) при многократном оксидировании в одном растворе: 1 – 1-ое оксидирование, 2 – 2-ое оксидирование, 3 – 3-е оксидирование, 4 – 4-ое оксидирование. Все покрытия были наполнены в растворе ингибитора коррозии.

Многократное оксидирование в одном конвертирующем растворе позволяет выяснить его выработку – до какой «садки» покрытия сохраняют свои свойства и когда необходимо менять или корректировать раствор оксидирования. Из рисунка 3а видно, что покрытия, полученные в растворе на основе молибдата натрия с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, вновь демонстрируют нестабильность. Для них уже на третье оксидирование наблюдается смещение  $E_{пт}$  в отрицательную сторону, а при четвёртом оксидировании покрытие теряет свою эффективность. Таким образом, в этом случае, по-видимому, модифицирующие

добавки, которые добавляются в конвертирующий состав в малых концентрациях, быстро вырабатываются. В случае, если в раствор на основе молибдата натрия добавить тетраборат натрия и силикат натрия, то получаемые покрытия более стабильны с точки зрения защитных свойств и эффективности адсорбции ингибитора коррозии – даже при четвёртом оксидировании  $E_{пт}$  находится в той же области потенциалов, что и для покрытия, полученного при первом оксидировании (Рисунок 3б).

## Выводы

1. Снижение температуры оксидирования с 80°C до 60°C положительно влияет на покрытия, полученные в молибдатном растворе с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия. Коррозионные испытания в камере влажности Г-4 показывают, что время до появления первых коррозионных поражений одинаково для этих покрытий, полученных в конвертирующем составе при 60°C, и для покрытий, полученных в растворе на основе молибдата натрия с добавлением нитрата магния и карбоната натрия при 80°C.
2. Аналогичным образом покрытия, полученные в растворе с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия, показывают более стабильные защитные свойства при изменении времени оксидирования с 5 до 30 мин и при многократном использовании конвертирующего состава. Наоборот покрытия, полученные в растворе с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, демонстрируют высокую противокоррозионную эффективность только при времени оксидирования 10 мин и не более 3 раз оксидирования в одном конвертирующем составе.

## Финансирование

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России.

## Список литературы

1. *Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов*, Под ред. Д.Р. Дэвис. Москва. НП «Апрал», 2016, 333 с.
2. X. Li, D. Yang, J. Wang, Q. Zhang, H. Zhang, C. Guo and H. Nagaumi, Synergistic effects of Mo and Ag on strengthening and corrosion resistance in marine-grade Al-5Mg alloys, *Materials Letters*, 2025, 398, 138928. doi: [10.1016/j.matlet.2025.138928](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138928)
3. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов: Изд. Першина Р.В., 2016, 555 с.

4. Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001 Adapting to technical progress for the 28th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions concerning the classification, packaging and labeling of hazardous substances relation to the EEA). *Official Journal L 225*, 21/08/2001, 0001–0333.
5. L. Li, D.Y. Kim and G.M. Swain, Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, no. 8, C326. doi: [10.1149/2.019208jes](https://doi.org/10.1149/2.019208jes)
6. Defense Federal Acquisition Regulation Supplement. Minimizing the use of materials containing hexavalent chromium (DFARS Case 2009-D004) *Federal Regist.*, 2011, 76, 25569–25576.
7. F.H. Scholes, C. Soste, A.E. Hughes, S.G. Hardin and P.R. Curtis, The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, no. 4, 1770–1780. doi: [10.1016/j.apsusc.2006.03.010](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.010)
8. L. Selegård, T. Poot, P. Eriksson, J. Palisaitis, P.O.Å. Persson, Z. Hu and K. Uvdal, In-situ growth of cerium nanoparticles for chrome-free, corrosion resistant anodic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2021, **410**, 126958. doi: [10.1016/j.surfcoat.2021.126958](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126958)
9. B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe and W.G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **176**, no. 3, 349–356. doi: [10.1016/S0257-8972\(03\)00742-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00742-4)
10. Y. Xingwen, C. Chunan, Y. Zhiming, Z. Derui and Y. Zhongda, Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, no. 7, 1283–1294. doi: [10.1016/S0010-938X\(00\)00141-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00141-4)
11. D. Kamil and K. Przemysław, The replacement of chromate by molybdate in phosphoric acid-based etch solutions for aluminium alloys, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2018, **53**, no. 3, 1–7. doi: [10.1080/1478422X.2018.1446582](https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1446582)
12. D.S. Kharitonov, I. Dobryden, B. Sefer, J. Ryl, A. Wrzesińska, I.V. Makarova, I. Bobowska, I.I. Kurilo and P.M. Claesson, Surface and corrosion properties of AA6063-T5 aluminum alloy in molybdate-containing sodium chloride solutions, *Corros. Sci.*, 2020, **171**, 108658. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108658](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108658)
13. Yu.A. Kuzenkov, S.V. Oleinik, A.S. Zimina, L.P. Kazanskii, V.N. Ivonin and V.A. Karpov, Submicron free-chromate chemical conversion coatings on AMg3 aluminum alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, **52**, no. 7, 1205–1210. doi: [10.1134/S2070205116070121](https://doi.org/10.1134/S2070205116070121)
14. Y.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, S.V. Oleynik and V.L. Voititsky, Protective chromate-free conversion coatings on AMg6 aluminum alloy with different types of surface treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 541–552. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-5)

15. А.С. Коновалов, Ю.А. Кузенков, О.Ю. Графов и С.Ю. Рыбаков, Ингибированные молибдатные и вольфраматные конверсионные покрытия для защиты алюминиевого сплава АМг3, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2022, **2**, no. 4, 80–92. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-80-92](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-80-92)
16. A.S. Konovalov, Yu.A. Kuzenkov and O.Y. Grafov, Investigation of modifying additives to increase the protective properties of molybdate conversion coatings for AMg3 aluminum alloy, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2026, **15**, no. 1, 170–179. doi: [10.17675/2305-6894-2026-15-1-27](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2026-15-1-27)

## **Influence of oxidation parameters on the protective properties of molybdenum conversion coatings on aluminum alloy AMg3**

**A.S. Konovalov and Yu.A. Kuzenkov**

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

*E-mail: [osvpkz@outlook.com](mailto:osvpkz@outlook.com)*

### **Abstract**

The presence of corrosive agents, such as chlorides, in the atmosphere or water can lead to active pitting corrosion of magnesium-containing aluminum alloys, which include AMg3 alloy. One of the ways to protect them are coatings obtained by chemical oxidation in molybdenum compounds. To increase the anticorrosive properties of such coatings, the introduction of modifying additives into the converting composition and subsequent filling of coatings in a solution of a corrosion inhibitor is used. In this work, we studied the molybdenum coatings modified with combinations of additives: sodium silicate and sodium tetraborate, magnesium nitrate and sodium carbonate. It has been shown that the first combination of additives makes it possible to obtain more stable coatings in terms of protective properties when the temperature of the converting compound changes, the oxidation time varies, and multiple oxidation in a solution.

**Keywords:** *aluminum alloys, conversion coatings, chemical oxidation, pitting corrosion, corrosion inhibitors, molybdates, chromate-free technologies*

УДК 620.193:621.892

## Защита стали электроосажденным супергидрофобным Cu-Zn покрытием в сероводородсодержащих средах

Л.Д. Родионова, Л.Е. Цыганкова\*, А.А. Дьяков,  
Д.А. Горлов и И.А. Ломакина

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,  
РФ, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33

E-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)

### Аннотация

Супергидрофобное покрытие (СГФП) на стали, полученное путем электроосаждения меди и цинка с последующей обработкой этанольным раствором миристиновой кислоты, характеризуется краевым углом смачивания  $157 \pm 2^\circ$ . Выдержка стальных образцов с покрытием в течение 10 суток в газовой и жидкой фазах растворов NACE и NaCl (50 г/л), содержащих 400 мг/л  $H_2S$ , показала защитный эффект покрытия выше 90% в газовой и примерно на 15% ниже в жидкой фазах. При этом сохранилась супергидрофобность покрытия. Методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии показано, что в среде NACE + 400 мг/л  $H_2S$  СГФП вызывает замедление анодного процесса на стали.

**Ключевые слова:** супергидрофобное покрытие, защитный эффект, коррозия, сероводород, поляризация, импедансная спектроскопия.

Поступила в редакцию 19.04.2026 г.; После доработки 27.04.2026 г.; Принята к публикации 27.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-130-141](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-130-141)

### Введение

Коррозия углеродистых сталей – одна из ключевых проблем в ряде промышленных отраслей, включая нефтегазовую, химическую и энергетическую. Особую сложность представляют среды с высоким содержанием сероводорода: они провоцируют ускоренную деструкцию металлических конструкций из-за образования сульфидов железа и развития водородного охрупчивания. Это ведёт к значительным экономическим потерям и повышает риски аварийных ситуаций.

В последние годы супергидрофобные покрытия (СГФП) широко исследуются в области защиты металлов от коррозии. Такое покрытие способно захватывать

пузырьки воздуха, образуя множество так называемых «воздушных карманов» на поверхности. За счет этого оно обладает высокой водоотталкивающей способностью, агрессивные среды изолируются от поверхности, что, в свою очередь, обеспечивает защиту от коррозии. Были предложены различные технологии нанесения СГФП, среди которых довольно широкое распространение получило электрохимическое осаждение.

Электроосаждение давно известно и широко применяется в промышленности. Морфологию поверхности легко контролировать, изменяя параметры осаждения: ток, напряжение, время и т.д. Получение СГФП методом электроосаждения имеет большой потенциал для масштабного промышленного применения [1–3]. В исследовании [4] был разработан метод получения СГФП на поверхности стали Х90, основанный на комбинировании электроосаждения сплава Cu-Zn и химического окисления в растворе КОН и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , с последующей модификацией полученных микроструктур пентадекафтороктановой кислотой для достижения супергидрофобных свойств. Контактный угол смачивания водой составил около  $156,81^\circ$ . Долговечность СГФП была оценена путем выдерживания образца при температуре окружающей среды в течение 6 месяцев. При этом краевой угол смачивания водой этого супергидрофобного образца составил около  $156,92^\circ$ , что свидетельствует о хорошей устойчивости в атмосферных условиях. После погружения в воду на 4 часа или в 3,5%-ный раствор NaCl на 1 час краевой угол смачивания СГФП существенно не изменился. Химическую стабильность СГФП проверяли, измеряя краевой угол смачивания при pH от 1 до 13. Краевой угол смачивания превышал  $150^\circ$ , за исключением сред с pH, равным 11, 12 и 13.

В работе [5] были получены покрытия Cu-Zn с различной морфологией поверхности на стальной подложке путем изменения параметров электроосаждения: плотность тока, молярное соотношение  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  и время электроосаждения. Было обнаружено, что электроосажденные покрытия Cu-Zn после высыхания проявляют супергидрофильные свойства. После хранения этих покрытий на воздухе более 60 суток поверхность изменяла свои свойства на супергидрофобные с максимальным краевым углом смачивания  $154,73^\circ$ . Экспериментально показано, что супергидрофобности покрытия способствуют как иерархическая структура, так и химический состав (образование CuO-ZnO и адсорбция кислорода). Кроме того, это супергидрофобное медно-цинковое покрытие обладает превосходными свойствами долговечности, самоочистки, антикоррозионными и противонакипными свойствами. По данным поляризационных кривых, скорость коррозии образца с СГФП в 3,5% растворе NaCl составляет  $4,3115 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>, что на 1 порядок меньше по сравнению с таковой у стальной подложки. В [6] описан процесс подготовки СГФП Co-Ni на подложке из углеродистой стали с помощью метода электроосаждения. Осажденное покрытие Co-Ni с микронаноструктурами после модификации перфтороктилтрихлорсиланом проявляет высокие супергидрофобные

свойства с краевыми углами более  $161^\circ$ . Электрохимические испытания показали, что полученные защитные покрытия демонстрируют хорошие антикоррозионные свойства и обеспечивают защиту подложек из углеродистой стали. Исследования проводили в 3,5%-ном растворе NaCl методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации после выдержки образцов в течение 1 часа. По данным импедансной спектроскопии, защитный эффект СГФП составляет более 99%, что согласуется с результатами поляризационных измерений, согласно которым скорость коррозии углеродистой стали без покрытия составила  $1,23 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, тогда как с СГФП Co-Ni –  $5,87 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>. Как правило, в большинстве исследований защитный эффект СГФП определяется в среде NaCl, не содержащей коррозионно-активных добавок, при ограниченной продолжительности.

Целью данной работы является получение на стали методом электроосаждения Cu-Zn СГФП и изучение его защитных свойств в сероводородсодержащих средах при длительной экспозиции.

### Методика эксперимента

Были использованы образцы стали Ст3 (30x40x1 мм) состава, масс. %: С – 0,28; Mn – 0,70; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20, остальное Fe. СГФП на стальных образцах получали электроосаждением меди и цинка с учетом эксперимента [5] с некоторой модификацией. Отшлифованные и обезжиренные ацетоном образцы стали выдерживали в 10%-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 2 мин. Далее промытый дистиллированной водой образец в качестве катода помещался в раствор состава ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (29 г/л) + CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (25 г/л) + C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>KNa·4H<sub>2</sub>O (100 г/л) + NaOH (50 г/л). Электроосаждение проводилось при плотности тока 8 А/дм<sup>2</sup> в течение 7 мин с платиновым анодом. Далее промытый дистиллированной водой и высушенный образец выдерживался в течение 1 часа в 0,1 М этанольном растворе миристиновой кислоты. Краевой угол смачивания составил  $157 \pm 2^\circ$ .

Морфология покрытия оценивалась посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (JSM 6390, JEOL, Япония), а элементный состав – посредством микроскопа JCM-7000, JEOL (Япония 2021). Краевые углы смачивания измерялись в 10 различных точках на поверхности при нанесении капель дистиллированной воды размером 3–4 мкл с использованием тензиометра (Easy Drop, KRUSS, Германия).

Защитную эффективность полученного СГФП исследовали при комнатной температуре в течение 240 час (10 суток) гравиметрическим методом в газовой и жидкой фазах растворов NaCl (50 г/л) + H<sub>2</sub>S (400 мг/л), NACE + H<sub>2</sub>S (400 мг/л), а также электрохимическими методами в растворе NACE + H<sub>2</sub>S (400 мг/л). NACE – среда, используемая в Национальной Ассоциации Инженеров-Коррозионистов США, состава, г/л: NaCl – 5; CH<sub>3</sub>COOH – 0,25.

Поляризационные потенциодинамические (скорость наложения потенциала 0,66 мВ/с) и импедансные измерения проводили по методике, описанной в [7], через

15 мин после погружения электрода с СГФП в раствор NACE + 400 мг/л H<sub>2</sub>S и далее через каждые сутки в течение 168 часов без извлечения из раствора. Параллельно проводились измерения на стальном электроде без покрытия.

Величину защитного эффекта ( $Z$ , %) покрытия рассчитывали по формулам:

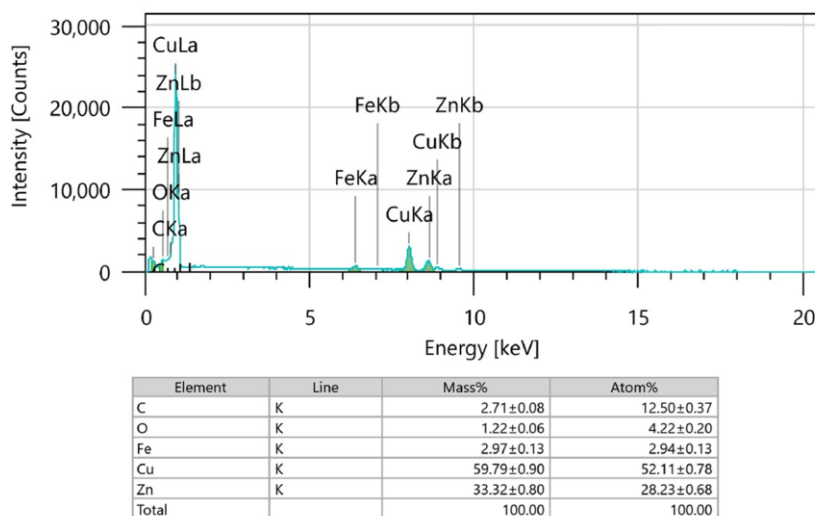
$$Z, \% = 100(K_0 - K_{\text{СГФП}})/K_0 \quad (1)$$

$$Z, \% = 100(i_0 - i_{\text{СГФП}})/i_0 \quad (2)$$

где  $K_0(i_0)$  и  $K_{\text{СГФП}}(i_{\text{СГФП}})$  – скорость (плотность тока) коррозии в отсутствие и в присутствии СГФП, соответственно. Величины  $i_0$  и  $i_{\text{СГФП}}$  определяли на основе поляризационных кривых (ПК) путем экстраполяции их тафелевских участков на потенциал коррозии.

## Результаты и обсуждение

На Рисунке 1 приведен спектр СГФП на основе электроосажденного Cu - Zn, элементный состав которого подтверждает модификацию поверхности в растворе миристиновой кислоты.



**Рисунок 1.** Спектр СГФП на основе Cu - Zn и его элементный состав.

Углеродистая сталь Ст3 в газовых и жидких фазах растворов NaCl и NACE, насыщенных сероводородом в концентрации 400 мг/л, имеет близкие значения  $K$ . При этом в жидкой фазе сред  $K$  имеет более высокие значения. Также необходимо отметить, что в среде NACE скорость коррозии выше, чем в растворе NaCl, что, по-видимому, связано с присутствием уксусной кислоты.

Образцы с супергидрофобным медно-цинковым покрытием в данных средах имеют более низкие  $K$  по сравнению с незащищенной сталью. В газовой фазе защита выше, чем в жидкой, что может быть связано с затрудненным отводом продуктов

коррозии с поверхности. Высокие защитные эффекты также можно связать с образованием нерастворимых сульфидов на поверхности, которые блокируют дальнейшее разрушение образцов.

**Таблица 1.** Скорость коррозии и защитный эффект супергидрофобного покрытия на стали Ст3 в газовой фазе (числитель) и жидкой фазе (знаменатель) исследуемых сред в течение 10 суток (240 час.)

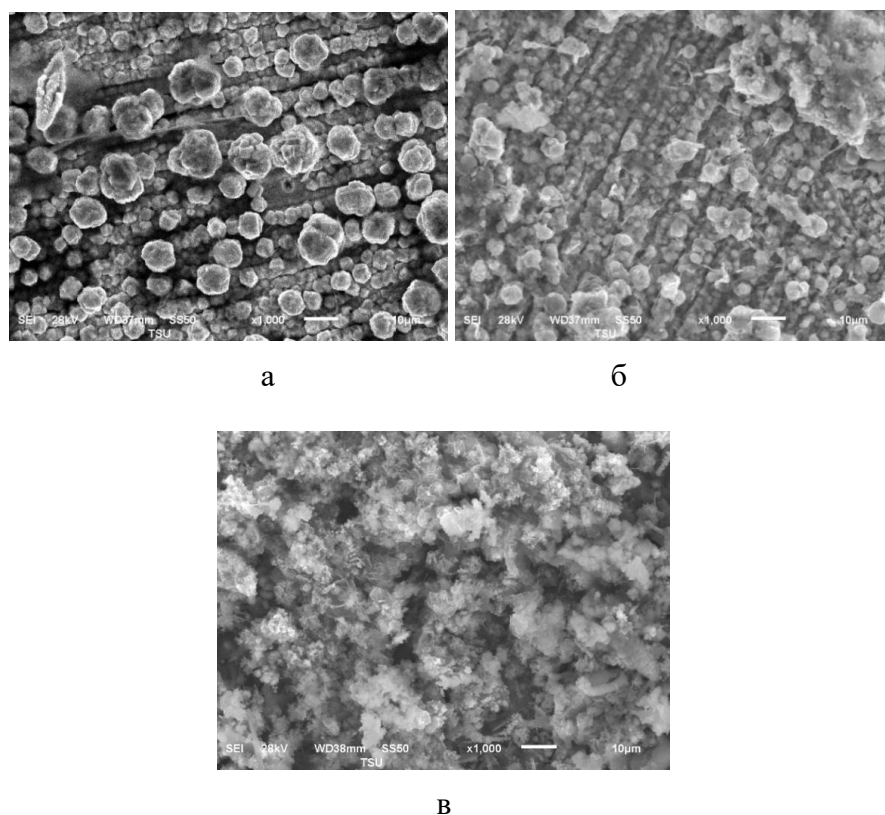
Среда	Образец	$K$ , г/(м <sup>2</sup> час)	$Z$ , %
50 г/л NaCl + 400 мг/л H <sub>2</sub> S	Без покрытия	0,1624 / 0,1864	–
	с СГФП	0,0057 / 0,0319	96 / 83
NACE + 400 мг/л H <sub>2</sub> S	Без покрытия	0,2003 / 0,2152	–
	с СГФП	0,0180 / 0,0504	91 / 77

На Рисунке 2а представлено изображение исходной поверхности СГФП с полимодальной шероховатостью. На поверхности видны округлые элементы диаметром порядка 10 мкм и меньше, присутствуют мелкие поры и промежутки между крупными элементами, которые могут захватывать пузырьки воздуха. Обработка свежеполученного покрытия этанольным раствором миристиновой кислоты приводит к снижению поверхностной энергии. Совокупность этих факторов дает краевые углы смачивания более 150°.

На Рисунках 2б и 2в представлены изображения поверхности СГФП после коррозионных испытаний в газовой и жидкой фазах NACE + H<sub>2</sub>S. Поверхность после газовой фазы (Рисунок 2б) демонстрирует частичную деградацию микрорельефа. При этом на поверхности формируются локальные сульфидные слои (CuS, ZnS), что видно по изменению цвета поверхности на темно-серую/черную.

Наибольшее изменение морфологии поверхности претерпевает образец, экспонированный в жидкой фазе. При микроскопическом исследовании видны многочисленные углубления, наросты и аморфные структуры размером от 1 до 10 мкм. Поверхность так же, как и в случае образцов, после газовой фазы, приобретает цвет от темно-серого до черного.

Наблюдаемые изменения состояния поверхности образцов согласуются с данными гравиметрических коррозионных испытаний.



**Рисунок 2.** SEM–изображение СГФП поверхности на основе Cu - Zn до (а) и после коррозионных испытаний в газовой фазе (б) и в жидкой фазе (в) среды NACE, насыщенной 400 мг/л  $H_2S$ , при увеличении  $\times 1000$ .

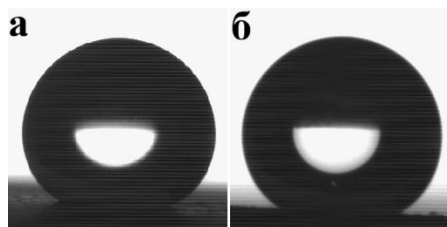
О деградации СГФП также можно судить по изменению краевого угла смачивания поверхности. Как видно из Таблицы 2, после коррозионных испытаний контактные углы снижаются на  $4-6^\circ$ , при этом супергидрофобность покрытия сохраняется во всех случаях.

**Таблица 2.** Краевые углы смачивания СГФП на стали Ст3 до ( $\Theta_1$ ) и после выдержки образцов в среде ( $\Theta_2$ ), через 14 дней ( $\Theta_3$ ), через 2 ( $\Theta_4$ ) и 12 ( $\Theta_5$ ) месяцев выдержки на воздухе

Среда	Фаза	$\Theta_1$	$\Theta_2$	$\Theta_3$	$\Theta_4$	$\Theta_5$
50 г/л NaCl + 400 мг/л $H_2S$	Газовая	158	154	157	158	158
	Жидкая	158	153	155	157	157
NACE + 400 мг/л $H_2S$	Газовая	156	152	154	156	156
	Жидкая	157	151	155	157	157

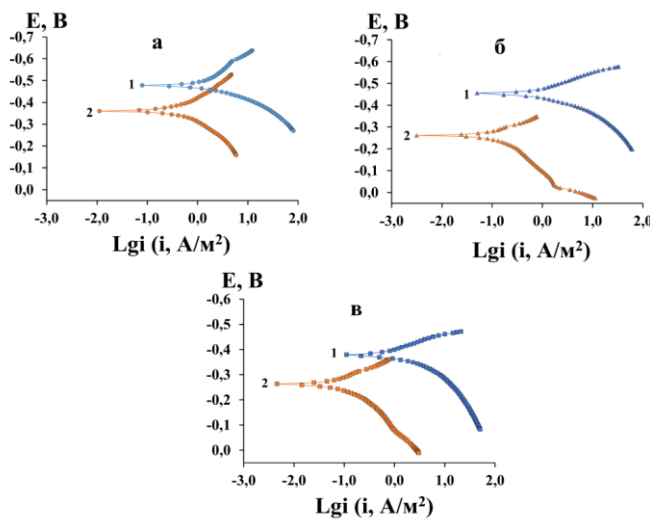
После испытания образцы хранились на воздухе. Уже через 14 дней наблюдалось увеличение контактных углов, через 2 месяца углы достигли исходных значений и далее в течение года не изменялись (Рисунок 3). По-видимому,

образующиеся на поверхности сульфидные отложения создают многомодальную шероховатость и позволяют сохранять супергидрофобное состояние поверхности.



**Рисунок 3.** Капли дистиллированной воды на образцах СГФП после экспозиции в газовой (а) и жидкой (б) фазах раствора NaCl + H<sub>2</sub>S после 12 месяцев выдержки на воздухе

Поляризационные измерения, проведенные в среде NACE, насыщенной 400 мг/л H<sub>2</sub>S (Рисунок 4), свидетельствуют о замедлении анодного процесса на стали с СГФП по сравнению с непокрытым образцом.



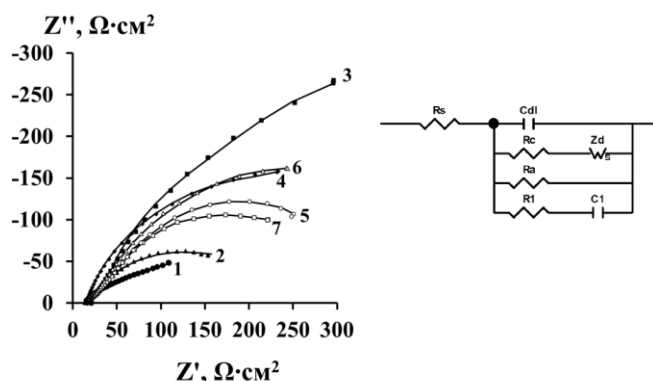
**Рисунок 4.** Поляризационные кривые стального электрода в среде NACE+400 мг/л H<sub>2</sub>S без (1) и с СГФП (2) после выдержки в течение, час: 0,25 – а; 24 – б; 168 – в.

Через 15 минут выдержки стальной электрод характеризуется потенциалом коррозии  $E_{кор}$  близким к  $-0,49$  В и скоростью коррозии  $i_{кор}$   $0,5754$  А/м<sup>2</sup>. В то же время  $E_{кор}$  электрода с покрытием смещен в более положительную область относительно незащищенного образца и составляет  $-0,36$  В, защитный эффект покрытия  $Z$  равен  $76,6\%$ . Тафелевские коэффициенты наклонов катодной  $b_k$  и анодной  $b_a$  кривых для незащищенного электрода составляют  $0,121$  В и  $0,046$  В, соответственно. Тогда как для электрода с СГФП  $b_k$  и  $b_a$  имеют одинаковое значение  $0,054$  В.

При увеличении времени выдержки образцов в среде до 24 ч для электрода без покрытия потенциал смещается в более положительную область, скорость коррозии снижается до  $0,3162 \text{ А/м}^2$ . Образец с СГФП характеризуется снижением  $i_{\text{кор}}$  до  $0,0497 \text{ А/м}^2$  и смещением  $E_{\text{кор}}$  в более положительную область значений.  $b_k$  стали без покрытия снижается до  $0,068 \text{ В}$ ,  $b_a$  не изменяется. Для электрода с покрытием наблюдается увеличение  $b_k$  и  $b_a$  до  $0,074 \text{ В}$  и  $0,064 \text{ В}$ , соответственно. Защитный эффект покрытия составляет 84,3%.

Дальнейшее увеличение времени до 168 ч приводит к увеличению скорости коррозии незащищенного образца до  $0,4266 \text{ А/м}^2$ . При этом для защищенного электрода наблюдается стационарное состояние:  $E_{\text{кор}}$ ,  $i_{\text{кор}}$ ,  $b_k$  и  $b_a$  имеют близкие значения с параметрами, полученными при 24 ч выдержки в среде. Защитный эффект покрытия составляет 88,3%.

Результаты электрохимических импедансных измерений приведены на Рисунке 5. Радиус годографов увеличивается с увеличением времени экспозиции образцов от 15 минут до 48 ч, что говорит о снижении скорости коррозии, дальнейшая выдержка образцов в среде приводит к колебаниям радиусов.



**Рисунок 5.** Диаграммы Найквиста стального электрода с СГФП на основе Cu - Zn в среде NACE, насыщенной  $400 \text{ мг/л H}_2\text{S}$ , при  $E_{\text{кор}}$  и эквивалентная схема, моделирующая поведение электрода. Время экспозиции в растворе, час: 1 – 0,25; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 96; 5 – 120; 6 – 144; 7 – 168.

В приведенной эквивалентной схеме (Рисунок 5)  $R_a$  – поляризационное сопротивление анодной реакции, цепочка Эршлера–Рэндлса  $R_c - Z_d$  описывает импеданс реакции восстановления кислорода (РВК),  $R_c$  – сопротивление переноса заряда в РВК,  $Z_d$  – импеданс диффузии кислорода;  $C_1$ ,  $R_1$  – емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Некоторые основания для добавления  $RC$  – цепочки можно найти в статье [8]. В этой схеме нет разделения всех процессов на процессы в порах и на покрытой поверхности [9]. Например, емкость  $C_{dl}$  представляет собой среднюю по всей поверхности электрода емкость двойного слоя. Раствор NACE кислый ( $\text{pH}=3,6$ ), поэтому имеется термодинамическая возможность протекания реакции выделения водорода (РВВ)

при  $E_{cor}$ . По [9], есть основания считать, что в растворе NACE + 400 мг/л  $H_2S$  РВВ и электровосстановление кислорода могут протекать параллельно. В силу очень малой концентрации ионов водорода, для РВВ будут наблюдаться диффузионные ограничения, как и для РВК. Поэтому катодная реакция разряда  $H^+$  и восстановления  $O_2$  в растворе NACE может моделироваться одной и той же схемой Эршлера – Рэндлса, и измерения в растворе NACE будут давать лишь эффективные параметры диффузионного импеданса. Полученные на основе этой схемы подгоночные кривые удовлетворительно совпадают с экспериментальными точками на диаграмме Найквиста, что свидетельствует о правильном подборе эквивалентной схемы.

**Таблица 3.** Численные значения элементов эквивалентной схемы для стального электрода с СГФП в среде NACE, насыщенной 400 мг/л  $H_2S$

Элемент	Продолжительность экспозиции образцов в растворе, ч						
	0,25	24	48	96	120	144	168
$R_s$ , Ом·см <sup>2</sup>	15,4	13,7	15,0	14,8	15,0	14,5	14,0
$R_c$ , Ом·см <sup>2</sup>	1,6	3,9	15,26	10,7	22,3	12,7	12,8
$R_d$ , Ом·см <sup>2</sup>	566,9	1339,0	2925	1944	2343	1828	1833
$\tau_d$	114,3	32,9	31,6	18,6	18,2	22,7	20,2
$p_d$	0,39	0,57	0,74	0,69	0,74	0,72	0,70
$R_l$ , Ом·см <sup>2</sup>	1,4	72,1	6,74	2,4	15,96	19,1	5,57
$C_l$ , мкФ/см <sup>2</sup>	605,7	675,7	255,6	206,4	193,8	169,8	123,7
$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup>	386,3	342,3	859	456,9	374,3	556,5	357,8
$C_{db}$ , мкФ/см <sup>2</sup>	48,9	115,6	139,0	175,2	160,4	176,1	60,2
$s$ , %	1,4	1,8	2,1	1,0	2,6	3,1	2,2
$R_p$	230,0	272,8	664,8	370,3	323,2	427,3	299,7
$Z$ , %	90,1	81,6	90,0	73,8	66,3	75,7	71,7

На основе численных значений элементов эквивалентной схемы (Таблица 3) рассчитано поляризационное сопротивление  $R_p$  по уравнению (3), используемое для расчета защитного эффекта СГФП по уравнению (4). Поляризационное сопротивление  $R_p$  в методе импедансной спектроскопии представляет собой предел, к которому стремится действительная составляющая импеданса при стремящейся к нулю частоте переменного тока.

$$R_p = [R_a \cdot (R_c + R_d)] / (R_a + R_c + R_d) \quad (3)$$

$$Z, \% = 100 (R_{p, \text{СГФП}} - R_{p,0}) / R_{p, \text{СГФП}} \quad (4)$$

где  $R_{p, \text{СГФП}}$  и  $R_{p,0}$  – поляризационное сопротивление в присутствии и в отсутствие СГФ покрытия соответственно. При вычислении  $Z, \%$  были использованы значения  $R_{p,0}$ , рассчитанные для непокрытого стального электрода по данным ЭИС (не приведены в статье).

Из Таблицы 3 следует, что сопротивление в анодной реакции  $R_a$  значительно выше, чем сопротивление в катодной реакции  $R_c$ , что свидетельствует об анодном контроле процесса и согласуется с данными поляризационных измерений.  $R_c$  имеет меньшие значения по сравнению с сопротивлением массопереноса  $R_d$ , что говорит о существенном вкладе диффузионной составляющей в катодный процесс.

Величины защитной эффективности СГФП на стальных образцах согласуются с соответствующими величинами, рассчитанными на основе поляризационных кривых, некоторые расхождения, очевидно, обусловлены особенностями импедансных измерений.

## Выводы

1. Полученное на стальных образцах супергидрофобное покрытие путем электроосаждения меди и цинка с последующей обработкой этанольным раствором миристиновой кислоты характеризуется краевым углом смачивания, равным  $157 \pm 2^\circ$ .
2. Защитный эффект покрытия при выдержке образцов стали в течение 10 суток в газовой и жидкой фазах растворов NACE + H<sub>2</sub>S и NaCl (50 г/л) + H<sub>2</sub>S составил в газовой фазе 91 и 96 %, в жидкой – 77 и 83%, соответственно.
3. Покрытие сохраняет супергидрофобные свойства даже после коррозионных испытаний, о чем свидетельствуют величины краевых углов смачивания выше  $150^\circ$ . Последующая выдержка на воздухе в течение 2 месяцев привела к увеличению углов смачивания до исходных величин.
4. Методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии показано, что в среде NACE + H<sub>2</sub>S СГФП вызывает торможение анодного процесса с защитным эффектом, через 168 часов равным 88 и 72%, соответственно.

## Благодарности

Исследование выполнено в рамках реализации программы развития ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина» «Приоритет-2030». Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

## Список литературы

1. J.G. Liu, X.T. Fang, C.Y. Zhu, X. Xing, G. Cui and Z.L. Li, Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review, *Colloids Surf., A*, 2020, **607**, 125498. doi: [10.1016/j.colsurfa.2020.125498](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125498).
2. D. Zhang, L. Wang, H. Qian and X. Li, Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, *J. Coat. Technol. Res.*, 2016, **13**, no. 1, 11–29. doi: [10.1007/s11998-015-9744-6](https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6)
3. Л.Е. Цыганкова и М.В. Вигдорович, Анतिकоррозионная эффективность супергидрофобных покрытий на металлах. Обзор, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2025, **3**, № 1, 1–60 . doi: [10.61852/2949-3412-2024-3-1-1-60](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-3-1-1-60)
4. H. Li and S. Yu, Fabrication and theoretical explanation of the superhydrophobic Cu–Zn coating with dandelion-like CuO microstructure, *J. Alloys Compd*, 2017, **691**, 195–205. doi: [10.1016/j.jallcom.2016.08.272](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.272)
5. H Li, S. Yu, J. Hu and X. Yin, Modifier-free fabrication of durable superhydrophobic electrodeposited Cu-Zn coating on steel substrate with self-cleaning, anti-corrosion and antiscaling properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **481**, no. 6, 872–882. doi: [10.1016/j.apsusc.2019.03.123](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.123)
6. Y. Xue, S. Wang, P. Bi, G. Zhao and Y. Jin, Super-Hydrophobic Co–Ni Coating with High Abrasion Resistance Prepared by Electrodeposition, *Coatings*, 2019, **9**, no. 4, 232. doi: [10.3390/coatings9040232](https://doi.org/10.3390/coatings9040232)
7. Л.Е. Цыганкова, В.А. Брыксина, О.А. Алехина и Н.В. Шель, Защитная эффективность омега-пропаганды против сероводородной коррозии углеродистой стали, *Практика противокоррозионной защиты*, 2022, **27**, № 4, 36–44. doi: [10.31615/j.corros.prot.2022.106.4-4](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2022.106.4-4)
8. В.И. Кичигин, И.И. Замалетдинов и В.Г. Александров, Импеданс электродов из порошковых сталей, инфильтрированных медью, в растворах NaCl, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, № 2, 1–12.
9. L.E. Tsygankova, M.N. Uryadnikova, V.I. Kichigin and L.D. Rodionova, Investigation of the corrosion behavior of carbon steel with a protective superhydrophobic coating by impedance spectroscopy method, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 1, 186–205. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-1-11](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-11)

---

## Protection of Steel with an Electrodeposited Superhydrophobic Cu-Zn Coating in Hydrogen Sulfide-Containing Environments

**L.D. Rodionova, L.E. Tsygankova, A.A. Dyakov,  
D.A. Gorlov and I.A. Lomakina**

*G.R. Derzhavin Tambov State University, Tambov, 392000, Russian Federation*

A superhydrophobic coating (SHPC) on steel obtained by electrodepositing copper and zinc followed by treatment with an ethanol solution of myristic acid is characterized by a contact angle of  $157 \pm 2^\circ$ . Exposure of coated steel samples for 10 days in the gas and liquid phases of NACE and NaCl (50 g/L) solutions containing 400 mg/L H<sub>2</sub>S demonstrated a protective effect of over 90% in the gas phase and approximately 15% lower in the liquid phase. At the same time, the coating's superhydrophobicity was maintained. Using potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy, it was shown that in a NACE + 400 mg/L H<sub>2</sub>S environment, the coating slows down the anodic process on steel.

**Keywords:** *superhydrophobic coating, protective effect, corrosion, hydrogen sulfide, polarization, impedance spectroscopy*

УДК 620.197.3

## Адсорбция и защитные свойства тридеканоата натрия на сплаве МНЖ5-1 из водных хлоридных растворов

Ю.А. Кузенков, М.О. Агафонкина и Н.П. Андреева

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

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

### Аннотация

В работе адсорбционными, поляризационными и гравиметрическими методами изучен тридеканоат натрия –  $\text{NaC}_{13}$  на поверхности медного сплава в нейтральных хлоридных растворах. Эллипсометрические измерения показали высокую адсорбционную способность аниона  $\text{NaC}_{13}$  на окисленной поверхности сплава при  $E=0,0$  В. Расчет полученной изотермы по полному уравнению Темкина дает значение свободной энергии адсорбции 76 кДж/моль. Эта величина свидетельствует о хемосорбции  $\text{NaC}_{13}$  на металле. Поляризационные измерения показали, что экспозиция МНЖ5-1 в ингибированном растворе в течение 18 час сдвигает потенциал локальной депассивации МНЖ5-1 в положительную сторону сильнее, чем при отсутствии экспозиции. Из результатов коррозионных испытаний в хлоридных растворах видно, что при 6,5 ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  наблюдается полная защита сплава в 0,01 моль/л водном растворе  $\text{NaCl}$ , а в 0,001 моль/л растворе  $\text{NaCl}$  полная защита происходит при 0,95 ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$ . Предварительная экспозиция сплава в ингибированном растворе снижает концентрацию, необходимую для полной защиты сплава: до 4,5 ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  в 0,01 моль/л водном растворе  $\text{NaCl}$  и до 0,65 ммоль/л в 0,001 моль/л растворе  $\text{NaCl}$ .

**Ключевые слова:** тридеканоат натрия, медный сплав, эллипсометрия, изотерма Темкина, пассивность, степень защиты, экспозиция, защитный эффект.

Поступила в редакцию 26.03.2026 г.; После доработки 27.03.2026 г.; Принята к публикации 27.03.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-142-153](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-142-153)

### Введение

В настоящее время медь и её сплавы являются важными конструкционными материалами, широко применяемыми в теплообменном оборудовании, электротехнических приборах и микроэлектронике. Это во многом обусловлено

физическими свойствами меди – низким электрическим сопротивлением, высокой теплопроводностью и механической прочностью. Медь и медные сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью, но во влажной атмосфере или в водных растворах агрессивных солей они начинают тускнеть и корродировать.

Одним из эффективных методов повышения стойкости меди, широко описанных в монографиях, статьях и научных обзорах [1–9], является использование органических ингибиторов коррозии (ИК). Многие ИК образуют тонкие пленки на поверхности меди и ее сплавов, которые могут надежно защитить её от коррозии в нейтральной среде, включая влажную атмосферу.

Одним из наиболее эффективных и популярных классов ИК меди и её сплавов являются азолы, в частности, 1,2,3-бензотриазол (БТА) и его производные [2–8]. В качестве ИК меди также могут выступать карбоновые кислоты и их соли, которые отличаются от азолов большей экологической безопасностью и доступностью. В целом, их высокие гомологи более эффективны [1, 9–13]. Они обладают повышенной гидрофобностью, что способствует их лучшей адсорбции из водных растворов.

В работе [13] показано, что лаурат натрия ( $\text{NaC}_{12}$ ) превосходит тридеcanoат натрия при защите меди в условиях влажной атмосферы. Обработка медной пластины при  $60^\circ\text{C}$  в течение 5 минут раствором лаурата и тридеcanoата натрия при  $C_{\text{ин}} = 16$  ммоль/л показывает различную эффективность: в случае  $\text{NaC}_{12}$  первые коррозионные поражения на меди появляются через 65 сут, а при обработке тридеcanoатом натрия через 24 сут. Авторы объясняют эту разницу различной гидрофобностью взятых соединений.

Целью нашей работы является изучение адсорбции натриевой соли тридекановой кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH} - (\text{NaC}_{13})$  и пассивация ею медного сплава МНЖ5-1 в нейтральном хлоридном растворе. При коррозионных испытаниях изучено влияние добавок  $\text{NaC}_{13}$  и времени экспозиции на степень защиты медного сплава в хлоридном растворе при концентрациях хлорида натрия 0,01 и 0,001 моль/л.

## Материалы и методы

Работа проводилась на электродах из медно-никелевого сплава МНЖ5-1 состава в %: 90,6 – 93,7 Cu; 5,0 – 6,5 Ni + Co; 1,0 – 1,4 Fe; 0,3 – 0,8 Mn;  $\leq 0,5$  Zn;  $\leq 0,15$  Si;  $\leq 0,1$  Sn;  $\leq 0,04$  P;  $\leq 0,01$  S [14]. В исследованиях использовали коммерческую тридекановую кислоту, которую переводили при реакции нейтрализации в натриевую соль – тридеcanoат натрия ( $\text{NaC}_{13}$ ).

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых (АПК) в боратном буферном растворе (ббр) с 0,01 моль/л  $\text{NaCl}$  и определенными концентрациями ИК. АПК получали на электродах из МНЖ5-1 в электрохимической ячейке с разделенными электродными

пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 400–1000 и обезжиривали ацетоном. После удаления воздушнообразованной плёнки оксидов металлов выдержкой электрода 15 мин в ббр с рН 7,4 + 0,01 моль/л NaCl при  $E = -0,6$  В потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии  $E_{кор}$ . После установления новой величины  $E_{кор}$ , формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в ббр органических молекул ИК, снова подключали потенциостат и снимали АПК со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с.

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

Исследования адсорбции на окисленной поверхности электрода проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный потенциал электрода  $E$  от потенциостата и измерять эллипсометрический угол  $\Delta$ . Потенциалы  $E$  электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Перед исследованием электрод катодно восстанавливали при  $E = -0,6$  В в течение 30 мин, затем скачком переводили в анодную область  $E = 0,0$  В. Время окисления электрода 90–120 минут.

При толщине однородной пленки  $d \leq 10$  нм справедливы уравнения, которые позволяют перейти от изменений  $\Delta$  к степени заполнения поверхности  $\Theta$  [15]:

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

где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности,  $\Delta_0$  – значение угла для исходной поверхности,  $\Delta$  – значение угла во время эксперимента.

Чтобы получить изотерму адсорбции ИК, в ячейку с ббр добавляли порциями его концентрат. Для каждой  $C_{ин}$  угол  $\Delta$  уменьшается во времени и через 90–120 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу углов ( $-\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ ) для построения изотермы адсорбции. Значение  $C_{ин}$ , при которой угол  $\Delta$  начинает меняться, соответствует началу изотермы. Величина  $C_{ин}$ , при которой изменение угла  $\Delta$  прекращается после добавления очередной порции ИК, соответствует формированию первого условного монослоя. Для этой концентрации степень заполнения поверхности  $\Theta \rightarrow 1$  [16].

Экспериментальная зависимость изменения угла ( $-\delta\Delta$ ) от  $\lg C$  перестраивается в изотерму адсорбции  $\Theta = f(\ln C)$  и рассчитывается свободная энергия адсорбции ( $-\Delta G_{a,max}^0$ ).

Адсорбция ИК адекватно описывается полным уравнением Темкина [17]:

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

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

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

При определении ( $-\Delta G_{a,\max}^0$ ) и ( $-\Delta G_{a,\min}^0$ ), коэффициента  $f$ ,  $B_{\max}$  и  $B_{\min}$  использовали методику, описанную ранее в [17].

Коррозионные исследования пластин сплава проводили в дистиллированной воде, содержащей 0,01 и 0,001 моль/л NaCl и разные  $C_{\text{ин}}$ . Пластины размерами 50×30×3 мм перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 180 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали на аналитических весах ( $\pm 0,0001$  г). Затем образцы помещали в хлоридные растворы с добавками NaC<sub>13</sub> различной  $C_{\text{ин}}$  при комнатной температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  и естественной аэрации раствора. По истечении 7 суток пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч и снова взвешивали. По разнице масс пластины до и после испытаний рассчитывали скорости коррозии в фоновом ( $K_0$ ) и ингибированном растворе ( $K_{\text{ин}}$ ) и определяли степень защиты металла  $Z$  по формуле:

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

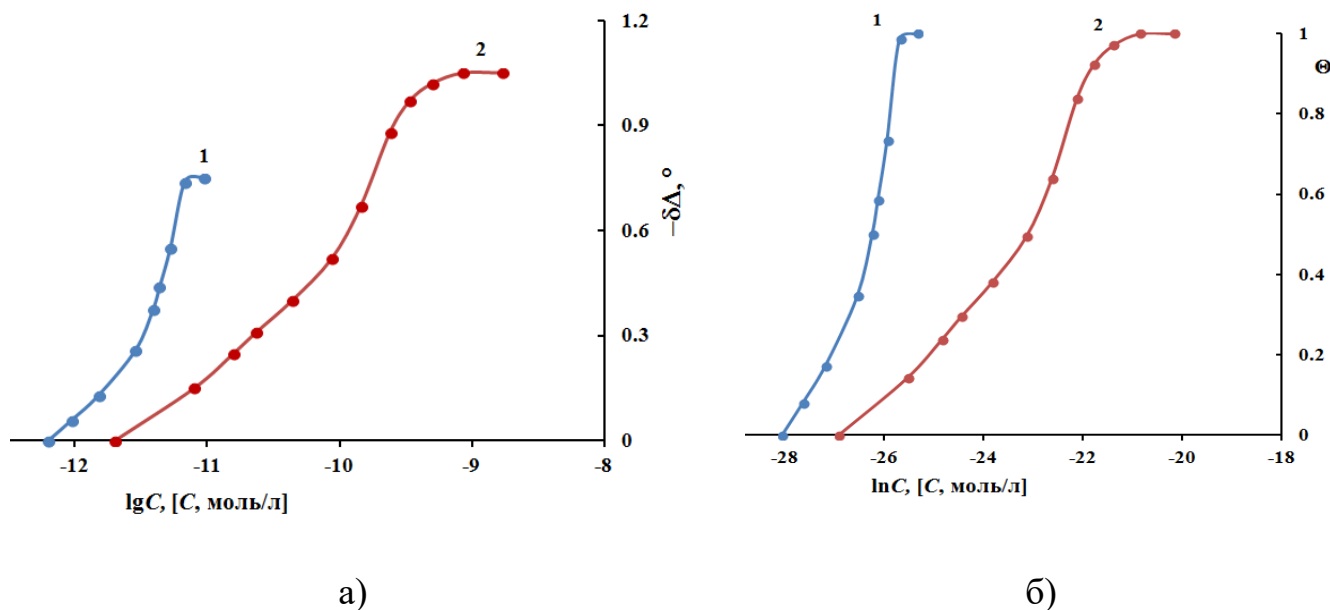
## Результаты и их обсуждение

### Адсорбционные измерения

Процесс формирования адсорбционной защитной пленки ИК на металле из водных растворов изучался нами эллипсометрическим методом. Результаты этих исследований показывают, что адсорбция NaC<sub>13</sub> на окисленной поверхности сплава начинается в области очень низких  $C_{\text{ин}}$  и уже при  $\lg C = -11,17 \dots -11,02$  происходит формирование условного монослоя (зависимость выходит на плато при постоянстве изменения эллипсометрического угла) (Рисунок 1а).

Изотерма адсорбции NaC<sub>13</sub> в области средних заполнений формально можно описать полной изотермой Темкина. Определив величину  $B_{\max} = 3,85 \cdot 10^{11}$  л/моль,

получили значение свободной энергии адсорбции ( $-\Delta G_{a,max}^0$ ) = 76 кДж/моль, которая превышает ( $-\Delta G_{a,max}^0$ ) для одного из самых известных ИК меди – БТА (Таблица 1) [17]. Такая высокая величина ( $-\Delta G_{a,max}^0$ ) у аниона  $NaC_{13}$  достоверно свидетельствует о его хемосорбционном взаимодействии с поверхностью окисленного сплава.



**Рисунок 1.** Зависимость изменения эллипсометрического угла ( $-\delta\Delta$ ) (а) и степени заполнения  $\Theta$  (б) от концентрации  $NaC_{13}$  (1) и  $NaC_{12}$  (2) на поверхности медного сплава при  $E = 0,0$  В в ббр.

**Таблица 1.** Зависимость ( $-\Delta G_{a,max}^0$ ) на окисленной поверхности сплава МНЖ5-1 в ббр с рН 7,4 и логарифма коэффициента распределения  $\log D$  от природы ингибитора, толщины монослоев  $d$  и длины молекул  $l$ .

ИК	$NaC_{12}$	$NaC_{13}$	БТА
$(-\Delta G_{a,max}^0)$ , кДж/моль *	72,3	76	64
$\log P$	5,03	5,56	1,34
$\log D^{**}$	2,41	2,97	1,30
$pK_a$	4,78	4,78	8,38
$d$ , нм	0,81	0,54	0,15
$l$ , нм	1,82	1,83	0,60

\*Здесь величина  $(-\Delta G_{a,\max}^0)$  оценивалась для первого монослоя ингибитора

\*\*  $\log D = \log P - \log [1 + 10^{(\text{pH} - \text{pKa})}]$ .

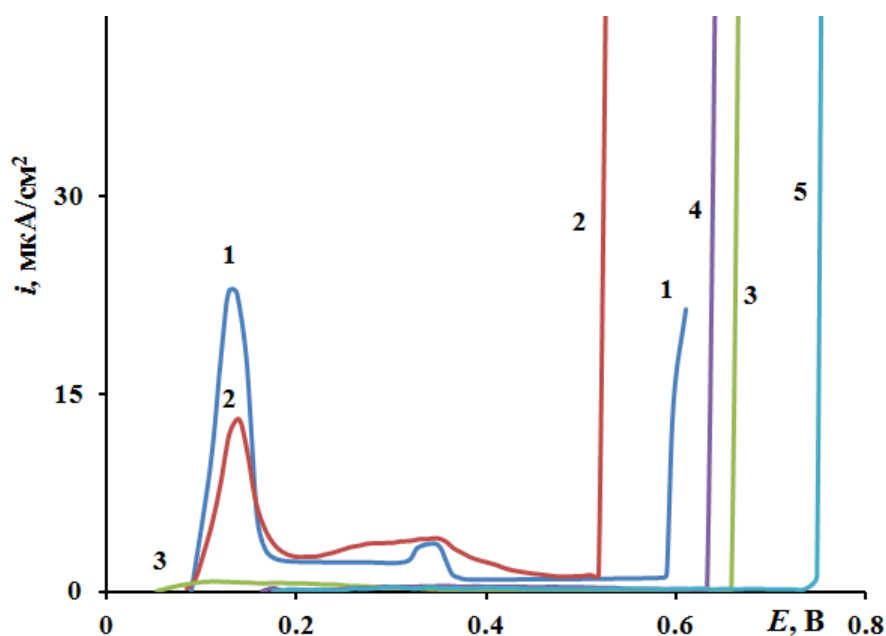
Адсорбция  $\text{NaC}_{12}$  на окисленном сплаве начинается при  $\lg C = -11,1$ , что на порядок выше, чем для  $\text{NaC}_{13}$ . Формирование монослоя  $\text{NaC}_{12}$  происходит в интервале  $\lg C = -11,1 \div 8,77$  (Рисунок 1). Эта зависимость описывается также ур. (2) с величинами  $V_{\max} = 1,96 \cdot 10^{11}$  л/моль, и  $(-\Delta G_{a,\max}^0) = 72,3$  кДж/моль. Проведя сравнение адсорбции  $\text{NaC}_{12}$  на меди [12] и на сплаве можно отметить лучшую его адсорбцию на поверхности МНЖ5-1. Так, при адсорбции  $\text{NaC}_{12}$  на самой меди величина  $(-\Delta G_{a,\max}^0) = 64$  кДж/моль [13], что на 8 кДж/моль меньше, чем на её сплаве.

Из изменений  $\Delta$  при адсорбции можно определить толщины образующихся монослоев  $\text{NaC}_{13}$  и  $\text{NaC}_{12}$  на поверхности МНЖ5-1. При  $E = 0,0$  В на электроде образуется оксидная пленка с показателем преломления  $\approx 2,2 \pm 0,2$ , коэффициент из уравнения Друде  $\alpha = 0,77 \pm 0,1$  нм/град. Сравнивая толщины образующихся условных монослоев  $d$  из ур. (1) и длины соответствующих молекул  $l$ , рассчитанных через длины связей их составляющих, представленные в Таблице 1, можно предположить, что все изученные ИК адсорбируются с большим наклоном к поверхности, т.е. почти плоско. Молекулы  $\text{NaC}_{12}$  и  $\text{NaC}_{13}$  содержат в составе алкил, придающий им гидрофобность и поверхностную активность в воде.

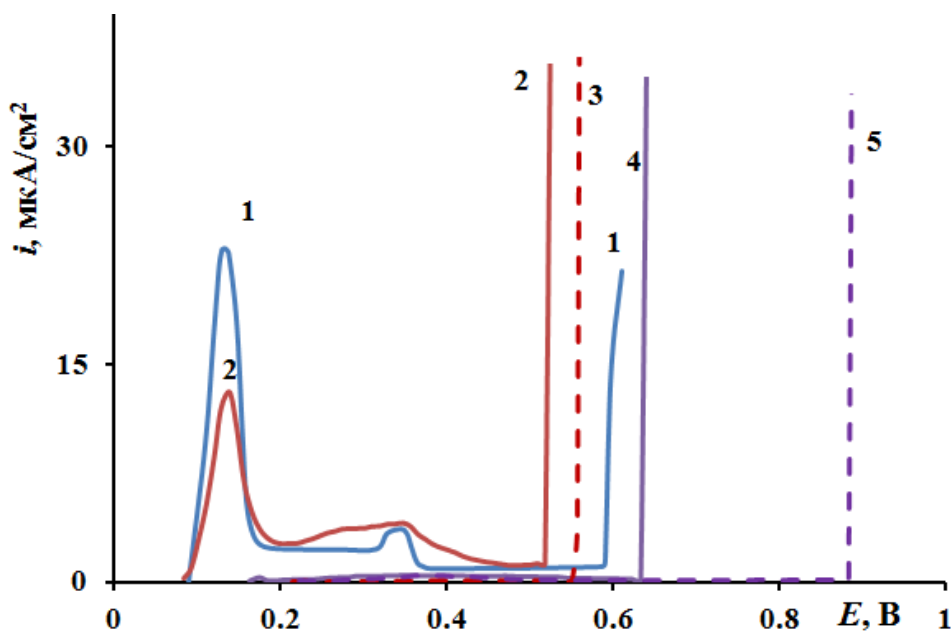
### *Поляризационные измерения $\text{NaC}_{13}$ на медном сплаве*

Из анодных поляризационных кривых медного сплава в ббр, содержащем 0,01 моль/л хлорида натрия и разные концентрации  $\text{NaC}_{13}$ , видно, что при  $C_{\text{ин}} = 0,24$  ммоль/л плотность тока активного растворения сплава уменьшается в 2 раза, а самопроизвольная пассивация электрода со сдвигом значения  $E_{\text{пт}}$  происходит при большей концентрации  $C_{\text{ин}} = 0,68$  ммоль/л в положительном направлении (Рисунок 2). С увеличением концентрации  $\text{NaC}_{13}$  происходит более глубокое облагораживание значения  $E_{\text{пт}}$ : при  $C_{\text{ин}} = 1,6$  ммоль/л пассивная область расширяется, а  $E_{\text{пт}}$  изменяется до 0,63 В, а при  $C_{\text{ин}} = 3,8$  ммоль/л  $E_{\text{пт}} = 0,77$  В.

Важно отметить тот факт, что пассивирующее и защитное действие  $\text{NaC}_{13}$  на меди выше, чем на медном сплаве. Так, при  $C_{\text{ин}} = 0,07$  ммоль/л плотность тока активного растворения снижается в 3 раза, а при увеличении  $C_{\text{ин}}$  до 0,24 ммоль/л наблюдается защитный эффект  $\Delta E = 0,2$  В [12]. На медном сплаве максимальный  $\Delta E$  составляет 0,18 В при гораздо большей концентрации  $C_{\text{ин}} = 3,8$  ммоль/л. Вероятно, наличие в составе МНЖ5-1 атомов железа и никеля снижают пассивирующий и защитный эффект  $\text{NaC}_{13}$  на сплаве.



**Рисунок 2.** АПК медного сплава в ббр pH 7,4 + 0,01 моль/л NaCl (1) и с добавками NaC<sub>13</sub>: 0,24 ммоль/л (2), 0,68 ммоль/л (3), 1,6 ммоль/л (4) и 3,8 ммоль/л (5).



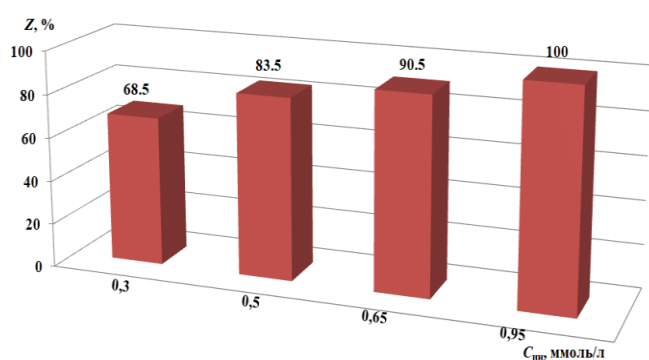
**Рисунок 3.** АПК медного сплава в ббр pH 7,4 + 0,01 моль/л NaCl (1) и с добавками NaC<sub>13</sub> 0,24 ммоль/л (2) и 0,24 ммоль/л с экспозицией 18 час (3), 0,68 ммоль/л (4) и 0,68 ммоль/л с экспозицией 18 час (5)

Однако, защитный эффект на сплаве можно усилить при экспозиции электрода из медного сплава в течение 18 час при определенной концентрации NaC<sub>13</sub>. Результаты этих поляризационных исследований при выдержке электрода

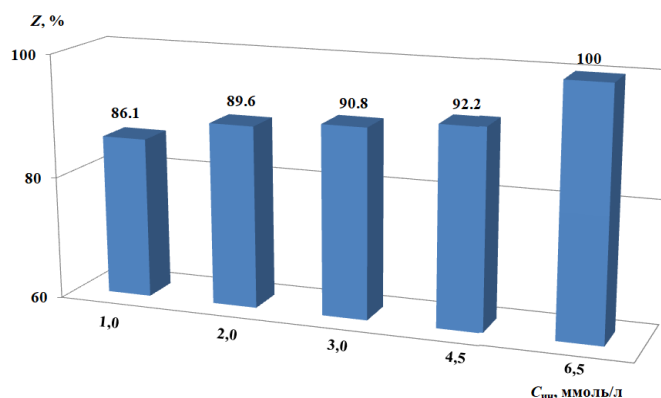
приведены на Рисунке 3. Так, при 15 минутной выдержке 0,24 ммоль/л на АПК есть и пик активного растворения меди, и значение  $E_{пт} = 0,55$  В. Но при 18 часовой выдержке наблюдается самопроизвольная пассивация электрода и облагораживание  $E_{пт}$  на 0,04 В. При увеличении  $C_{ин}$  до 0,68 ммоль/л  $NaC_{13}$  происходит более сильное изменение  $E_{пт}$  на 0,24 В положительнее, чем в случае 15 минутной выдержки электрода в ингибированном растворе.

### Коррозионные испытания в хлоридных растворах

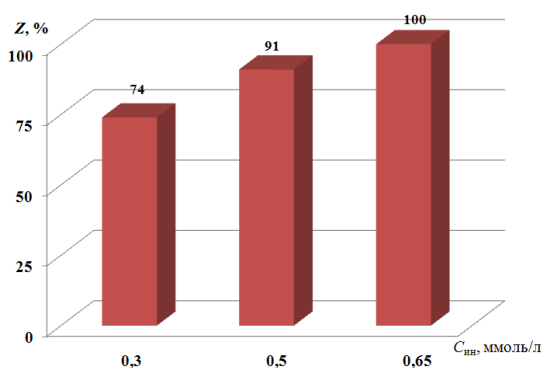
Коррозионные испытания пластин металла проводили в течение 7 суток при комнатной температуре в водных растворах хлорида натрия 0,01 и 0,001 моль/л с добавками  $NaC_{13}$  (Рисунок 4).



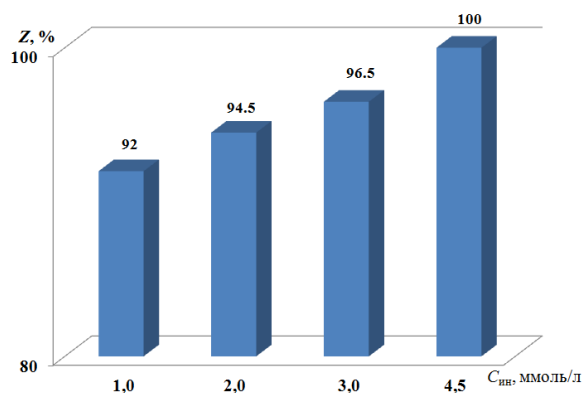
а)



б)



в)



г)

**Рисунок 4.** Степень защиты – Z, медного сплава добавками  $NaC_{13}$  в водном растворе при концентрации хлорида натрия: а – 0,001 моль/л и б – 0,01 моль/л, и при предварительной экспозиции образцов 18 час в ингибированном растворе с указанной  $C_{ин}$ : в – 0,001 моль/л, г – 0,01 моль/л.

В 0,01 моль/л растворе NaCl при минимальной концентрации 1,0 ммоль/л на сплаве достигается степень защиты  $Z=86,1\%$ , а при возрастании до 6,5 ммоль/л наблюдается полная защита металла (Рисунок 4б).

В случае разбавленного раствора хлорида натрия – 0,001 моль/л NaCl степень защиты  $Z$  составляет 68,5% при 0,3 ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$ , при 0,65 ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  становится еще выше:  $Z=90,5\%$  (Рисунок 4а). При  $C_{\text{ин}}=0,95$  ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  за 7 суток потери массы не фиксируются, поверхность образцов аналогична виду до постановки на эксперимент, что позволяет по этим признакам судить о полной защите сплава.

Предварительная экспозиция образцов МНЖ5-1 при указанных концентрациях  $\text{NaC}_{13}$  в воде в течение 18 час с последующим введением хлорида натрия при его  $C=0,001$  и 0,01 моль/л приводят к увеличению степени защиты сплава (Рисунок 4 в, г). В 0,001 моль/л хлоридном растворе при  $C_{\text{ин}}=0,3$  ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  степень защиты увеличивается с 68,5 до 74%. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{NaC}_{13}$  приводит к усилению защиты сплава и уже при  $C_{\text{ин}}=0,65$  ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  достигается полная защита металла в течение 7 суток.

В 0,010 моль/л хлоридном растворе при  $C_{\text{ин}}=1,0$  ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  степень защиты увеличивается с 86,1 до 92%. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{NaC}_{13}$  приводит к возрастанию степени защиты сплава и уже при  $C_{\text{ин}}=4,5$  ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  достигается полная защита металла в течение 7 суток. В отсутствие экспозиции полная защита сплава достигается при 6,5 ммоль/л, что 1,5 раза выше, чем в случае экспозиции.

Таким образом, из результатов поляризационных и коррозионных исследований можно сделать вывод о важной роли экспозиции металла в ингибированном растворе, которая приводит к усилению защитных и пассивирующих свойств. Во времени происходит адсорбция самого  $\text{NaC}_{13}$ , отсутствует конкурентная адсорбция между ИК и хлорид-ионом, что позволяет получить защитный слой, который способен в большей степени сопротивляться агрессивному влиянию  $\text{Cl}^-$  – ионов.

## Выводы

1. Эллипсометрические измерения показали высокую адсорбционную способность аниона  $\text{NaC}_{13}$  на окисленной поверхности медного сплава МНЖ5-1 при  $E=0,0$  В. Расчет полученной изотермы по полному уравнению Темкина дает значение свободной энергии адсорбции 76 кДж/моль. Эта величина свидетельствует о хемосорбции аниона  $\text{NaC}_{13}$  на металле.
2. Поляризационные измерения на МНЖ5-1 в ингибированном растворе с экспозицией в течение 18 час показали, что происходит сдвиг потенциала локальной депассивации МНЖ5-1 в положительную сторону сильнее, чем в отсутствие экспозиции.
3. Коррозионные испытания в хлоридных растворах показали, что при 6,5 ммоль/л  $\text{NaC}_{13}$  наблюдается полная защита сплава в 0,01 моль/л водном растворе NaCl, а

при 0,95 ммоль/л в 0,001 моль/л растворе NaCl. При экспозиции в ингибированном растворе полная защита медного сплава достигается при меньших концентрациях: при 4,5 ммоль/л NaC<sub>13</sub> наблюдается полная защита сплава в 0,01 моль/л водном растворе NaCl, а при 0,65 ммоль/л в 0,001 моль/л растворе NaCl.

### 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. А.И. Алцыбеева, С.З. Левин, Ингибиторы коррозии металлов (справочник), 1968, Ленинград: Изд-во «Химия», 264 с.
2. 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.
3. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum Press, New York – London, 1996, 283 pp.
4. M.M. Antonijevic and M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, **3**, 1–28. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
5. 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)
6. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 2737–2749.
7. M.B. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, no. 2, 1027–1053.
8. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
9. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: Where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
10. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin and J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFМ study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **503**, no. 1–2, 133–140. doi: [10.1016/S0022-0728\(01\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00384-9)

- 
11. P. Wang, R. Qiu, D. Zhanga, Z. Lina and B. Hou, Fabricated superhydrophobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection, *Electrochim. Acta*, 2010, **56**, 517–522.
  12. Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Adsorption of sodium tridecanoate on copper from aqueous solutions and copper protection from atmospheric corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 648–656. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-4-11
  13. Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов и Н.П. Андреева, Адсорбция тридеcanoата натрия на меди из водных растворов и защита ею от атмосферной коррозии, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, №4, 26–32.
  14. ГОСТ 492–2006 Никель, сплавы никелевые и медно–никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.
  15. R.M. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977, 529 p.
  16. P. Silva-Bermudez, S.E. Rodil and S. Muhl, Albumin adsorption on oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**, 1711–1718. doi: [10.1016/j.apsusc.2011.10.020](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.020)
  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. of Phys. Chem A*, 2017, **91**, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
  18. Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина, Адсорбция и защитные свойства 1,2,3-бензотриазола на сплаве МНЖ 5-1 в нейтральных растворах, *Электрохимия*, 2014, **50**, № 10, 1100–1105.

---

## Adsorption and Protective Properties of Sodium Tridecanoate on MNZh5-1 Alloy from Aqueous Chloride Solutions

**Yu.A. Kuzenkov, M.O. Agafonkina, and N.P. Andreeva**

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

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

### **Abstract**

In this study, sodium tridecanoate ( $\text{NaC}_{13}$ ) on the surface of a copper alloy in neutral chloride solutions was studied using adsorption, polarization, and gravimetric methods. Ellipsometric measurements revealed the initial adsorption capacity of the  $\text{NaC}_{13}$  anion on the oxidized alloy surface at  $E=0.0$  V. Calculation of the obtained isotherms using the complete Temkin equation yields an adsorption free energy of 76 kJ/mol. This value indicates chemisorption of the  $\text{NaC}_{13}$  anion on the metal. Polarization measurements show that exposure of MNZh5-1 to an inhibited solution for 18 hours increases the local depassivation potential of MNZh5-1 positively, more strongly than in the absence of exposure. Corrosion tests in chloride solutions show that complete protection of the alloy in a 0.01 mol/L NaCl aqueous solution is observed at 6.5 mmol/L NaCl, while in a 0.001 mol/L NaCl solution, complete protection occurs at 0.95 mmol/L NaCl. Preliminary exposure of the alloy to an inhibited solution at a surface concentration required for complete protection of the alloy: up to 4.5 mmol/L NaCl in a 0.01 mol/L aqueous NaCl solution and up to 0.65 mmol/L in a 0.001 mol/L NaCl solution.

**Keywords:** *sodium tridecanoate, copper alloy, ellipsometry, Temkin isotherm, passivity, degree of protection, exposure, protection effect.*

УДК 544.723; 546.722; 546.723; 546.185

## Изучение и моделирование адсорбции железа (II) и фосфат-ионов на магнетите в слабокислых и слабощелочных средах

А.В. Кузин,<sup>1,2</sup> В.В. Кузнецов,<sup>2</sup> В.А. Шелонцев,<sup>3</sup> Е.А. Елисеева,<sup>2</sup>  
С.Л. Березина<sup>2</sup> и А.С. Самадов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

<sup>3</sup>Омская гуманитарная академия, Омск, Россия

<sup>4</sup>Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

E-mail: [magistr87@yandex.ru](mailto:magistr87@yandex.ru)

### Аннотация

В результате проведенного моделирования адсорбции железа (II) и фосфат-ионов на поверхности оксида железа при различных значениях pH было показано, что двойной электрический слой (ДЭС), возникающий на границе раздела оксид железа/раствор электролита, оказывает существенное влияние на адсорбционные явления. Особенно велика роль величины концентрации ионов водорода и потенциала на границе раздела оксид железа/раствор электролита. При описании адсорбции, обращается внимание на необходимость учёта кислотно-основных равновесий, возникающий на границе раздела оксид железа/раствор электролита. Найдено, что закономерности адсорбционного поведения железа (II) и фосфат-ионов в каждом случае описываются набором пяти равновесий, имеющих место на границе оксид железа/раствор электролита, которые соответствуют идеям трехслойной модели (Triplet layer model, TLM).

**Ключевые слова:** адсорбция, магнетит, фосфат-ионы, железо, моделирование, растворение.

Поступила в редакцию 17.04.2026 г.; После доработки 21.04.2026 г.; Принята к публикации 22.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-154-175](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-154-175)

### Введение

Изучению влияния различных факторов на адсорбцию ионов фосфорной кислоты основными сорбентами (AlO(OH), FeO(OH)) посвящено большое количество работ, которые отражены в обзорах [1–4]. В приведенных исследованиях отмечается, что при адсорбции различных форм фосфат-ионов важную роль играют процессы гидролиза, концентрация сорбента, адсорбция и десорбция H<sup>+</sup>, концентрация фонового электролита. Данные факторы также оказывают влияние на адсорбционные закономерности Fe (II) ионов на оксидных фазах.

Было установлено, что наиболее активными сорбентами для фосфат-ионов

являются оксигидроксиды алюминия и железа, обладающие более высокими сорбционными характеристиками по сравнению с другими сорбентами [1–4]; величина адсорбции в кислой среде, в основном, определяется ионами  $HPO_4^{2-}$  и  $H_2PO_4^-$ , если не учитывать образование полиядерных частиц на поверхности [2, 3]. Адсорбция фосфат-ионов зависит от pH и уменьшается с ростом её величины [1–4], так как анионы преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности сорбента, когда  $pH \leq pH_{\text{тнз}}$  (точка нулевого заряда) [5, 6]. В результате адсорбции фосфат-ионов могут образовываться как внутрисферные [7–12], так и внешнесферные комплексы, получившиеся в результате электростатических взаимодействий различных фосфат-ионов с кислотными центрами оксидной поверхности [13, 14].

Изотермы Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Фрумкина, Темкина и др., применяемые для описания адсорбции катионов и анионов [15–17], не могут объяснить влияние заряда, потенциала и pH на константу адсорбционного равновесия, а также распределение образовавшихся комплексов на поверхности. Поэтому в последнее время широко используются другие модели: модель постоянной емкости [18], диффузионная модель [19], трехслойная [18, 20] и модель поверхностного комплексообразования [5, 21, 22]. При этом наилучшие результаты по интерпретации данных по адсорбции показывает трехслойная модель, которая не только не противоречит модели Грема-Парсона [1, 4, 20], но также доказывает её основные положения [20].

Отличительной особенностью использования предложенных моделей является возможность учёта кислотно-основных свойств сорбента, так как при контакте оксидной фазы с раствором возникает ДЭС, который схематично представлен на рисунке 1 [5, 21, 22].

Подразумевается, что адсорбция анионов и катионов осуществляется кислотными и основными центрами оксидной фазы, соответственно. Для описания кислотно-основных свойств оксида требуется знание не менее четырех равновесий, которые исследуются методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии [21], а при исследовании адсорбции железа (II) или фосфат-ионов на оксидах, необходимо, как минимум, добавление пятого равновесия в каждом случае.

Для математического моделирования кислотно-основных и адсорбционных закономерностей используют систему алгебраических уравнений, которые включают как отрицательные, так и положительные поверхностные ионы. Для решения уравнений, составленных на основании данных равновесий, используют методы оптимизации, которые отражены в программах [20, 23]. Основная задача решения заключается в нахождении величин потенциалов и зарядов в разных плоскостях ДЭС [20, 23–25].

Вопрос о природе адсорбированных фосфорсодержащих частиц остается дискуссионным до сих пор, и применение современных методов анализа (ИК, ЯМР) не дало возможности внести в него полную ясность, хотя и позволило установить общую тенденцию сорбционного поведения фосфат-ионов на

гидроксидных фазах железа: тип поверхностных комплексов фосфат-ионов, образующихся с гидроксидными фазами железа, зависит, в основном, от величины рН; при этом в большинстве работ предполагается их протонирование и возрастание его степени с уменьшением рН [1, 8, 9, 26–29].

Также представляет интерес обсуждение результатов по адсорбции фосфат-ионов на гематите, в первую очередь потому, что при изучении работ, посвященных данной проблеме, можно обнаружить некоторые отличия в адсорбционном поведении фосфат-ионов на различных образцах  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Например, в исследовании [30] сообщается, что максимум величины адсорбции можно наблюдать при рН=2,0, а в [31] наблюдали минимум при рН=4,16 при низких концентрациях фосфат-ионов, который «исчезает», когда равновесная концентрация фосфат-ионов становилась >400 мкмоль/л. В работе [32] выявлен максимум в районе рН=7,2 при высокой концентрации фосфат-ионов >1250 мкмоль/л, и, наконец, в [33] наблюдали, подобно описанному выше для гетита, адсорбционные закономерности в поведении фосфат-ионов на гематите. Различия адсорбционного поведения разных образцов гематита обычно связывают с доминирующей гранью кристалла в рассматриваемых образцах [33–36].

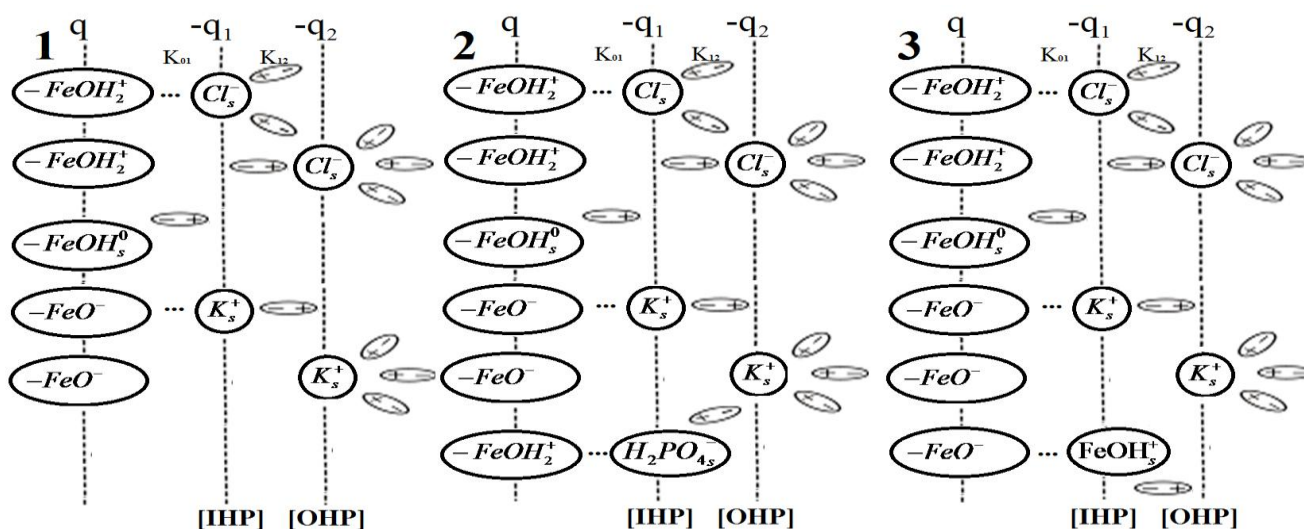
Существуют также данные по адсорбции фосфат-ионов на других кислородсодержащих фазах железа [1, 17, 27, 37], но при этом информация о магнетите, как объекте изучения [38], и моделирование адсорбции фосфат-ионов на нем, в опубликованных исследованиях, встречается довольно редко, а с позиции теории TLM, на сколько нам известно, отсутствует [39–46].

Выяснив основные нюансы, связанные с адсорбцией фосфат-ионов, описанием и моделированием адсорбционных явлений, перейдем к ключевым закономерностям, имеющие место при адсорбции железо (II) на гидроксидных фазах железа.

Интерес к адсорбции Fe (II), в частности, на гидроксидных фазах железа связан, в первую очередь, с экологическими аспектами [47–52].

Сравнение адсорбционного поведения ионов железа (II) на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> показывает, что процент адсорбированных Fe (II) ионов уменьшается при увеличении начальной концентрации их в растворе; в то же время количество Fe (II), адсорбированного на данных минералах, растёт. Данные адсорбционные тенденции обычно имеют место при сорбции катионов на гидратированных металлических оксидах [48, 53–57]. В адсорбционном поведении отмечается рост величины адсорбции с увеличением значения рН – при рН < 4,0 процент адсорбции незначителен, но при рН  $\approx$  7,0–8,0 составляет  $\approx$  90%.

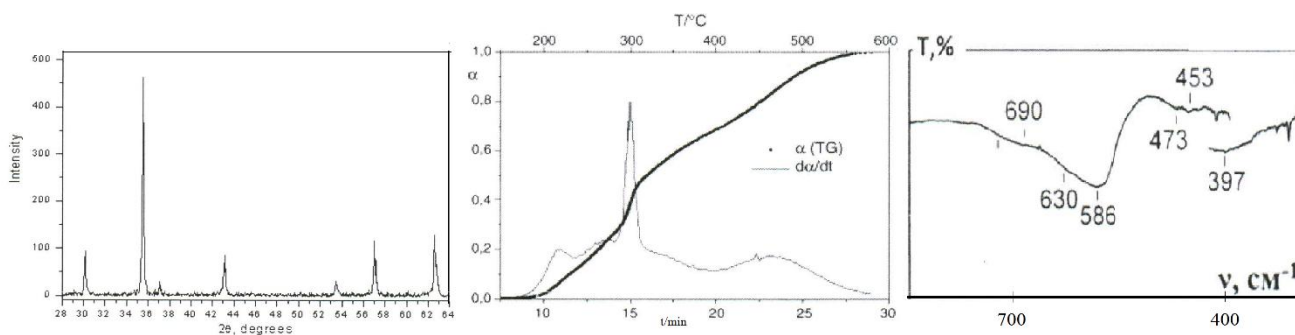
*Цель работы* – объяснение закономерностей адсорбционного поведения железо (II) и фосфат-ионов на магнетите как функция рН на основании моделирования данного процесса с помощью трехслойной модели ДЭС.



**Рисунок 1.** Схемы двойного электрического слоя на границе раздела оксид/раствор электролита, которые подразумеваются при кислотно-основных равновесиях (1), адсорбции фосфат – (2) и железо (II) ионов (3) на оксидной фазе.

## Методика исследования

Идентификация образца магнетита проводилась методами рентгенофазового, термического анализа и ИК-спектроскопии порошкообразного оксида. Результаты анализов представлены на Рисунке 2. Из данных следует, что исследуемый образец является магнетитом.



**Рисунок 2.** Идентификация образца магнетита методами рентгенофазового, термического анализа и ИК-спектроскопии.

## Методика потенциометрического титрования суспензий магнетита

Для фонового раствора использовали хлорид калия квалификации «х.ч.». Все растворы готовили на бидистиллированной воде. В работе все реактивы использовались квалификации не ниже «ч.д.а.». Измерение pH проводили с использованием прибора pH-150МП. Подкисленные с помощью HCl, приготовленного из фиксанала, растворы KCl, содержащие суспензию Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, титровали раствором 0.09 М КОН квалификации «ч.д.а.» при 25°C. Растворы деаэрировали аргоном и постоянно перемешивали магнитной мешалкой. Масса навески составляла 2,5 г на 50 мл раствора. Для дозирования титранта

использовали микробюретку. Показания прибора снимали после добавления каждой дозы титранта при устойчивых его показаниях. Титрование проводили в герметичной термостатированной ячейке с использованием комбинированного электрода ЭСК-10601/7.

#### *Методика исследования адсорбции железа (II) и фосфат-ионов на магнетите*

Изучение адсорбции фосфат-ионов было проведено при начальной концентрации  $5,82 \cdot 10^{-3}$  М дигидрофосфата калия (квалификации «ч.д.а.») в полиэтиленовых емкостях, в которые помещался магнетит концентрацией 2,3 г/л. Также в полиэтиленовых емкостях, содержащие обескислороженные растворы и магнетит концентрацией 14 г/л, были проведены эксперименты по адсорбции железа (II) ионов при начальной концентрации  $2,4 \cdot 10^{-4}$  М хлорида железа (II).

Величина pH была скорректирована различными добавками 0,1 М HCl или 0,1 М KOH. Растворы также содержали 0,1 М KCl квалификации «х.ч.» в качестве фонового электролита. Конечные значения pH были измерены с помощью pH-150МП и рассчитаны величины адсорбции исследованных ионов на основании значений их начальной и конечной концентрации в растворе после 24 ч перемешивания растворов с постоянной скоростью при 25°C и последующего центрифугирования при 3000 об/мин. в течение 10 мин.

Концентрации железа (II) и фосфат-ионов в растворе определялись на основании методов с использованием о-фенантролина и фосфорномолибденовой сини, соответственно, по методикам [59] при помощи фотометра КФК-3-01.

#### *Методика электрохимических измерений*

Для изучения электрохимического поведения магнетита из него изготавливали электрод. Порошок  $Fe_3O_4$  перетирали совместно со смесью 2–3% глицерина и 10% метанола. Полученную «массу» прессовали в стальной прессформе при давлении 10 т/см<sup>2</sup>, далее просушивали при температуре 150°C в течение 2 ч.; затем в продолжение 3 ч. спекали при температуре 1200°C в муфельной печи в атмосфере аргона. Полученные образцы  $Fe_3O_4$  получались практически беспористые. Из спеченного образца  $Fe_3O_4$  выпиливали в виде таблетки форму, которую фиксировали в стеклянной трубке с помощью эпоксидной смолы. Контакт с медным проводником осуществлялся непосредственно. Рабочую поверхность электрода перед опытом зачищали тонкой наждачной бумагой и бриллиантовой пастой, промывали бидистиллятом, затем этиловым спиртом и бидистиллятом, после осушали фильтровальной бумагой. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода при 20°C –  $0,201 \pm 3$  В). Измерение потенциала проводили с помощью pH-метра милливольтметра pH-150МП.2 в стандартной электрохимической ячейке при температуре  $22 \pm 0,5$ °C в растворах электролитов. Величина pH «создавалась» различными добавками 0,1 М HCl или 0,1 М KOH. Растворы также содержали 0,1 М KCl в качестве фонового электролита.

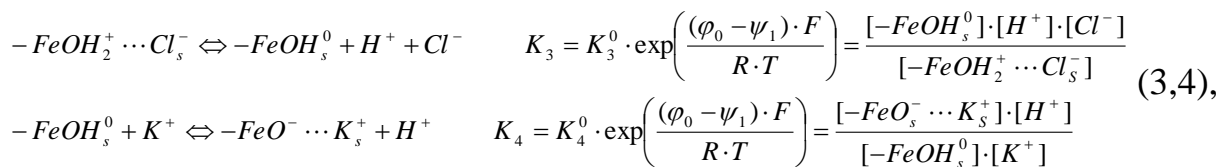
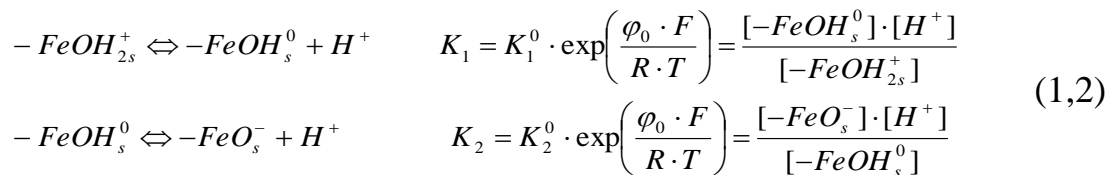
## Результаты исследования и их обсуждение.

### Анализ кислотно-основных свойств магнетита.

*Особенности строения двойного электрического слоя на границе магнетит/раствор электролита.*

Как отмечалось ранее, при контакте оксидов металлов с раствором электролита происходит адсорбция и десорбция потенциалоопределяющих ионов  $H^+$ , образующихся, в том числе, в результате диссоциативной хемосорбции воды [15, 60–62].

Адсорбция потенциалоопределяющих ионов всегда сопровождается со адсорбцией катионов и анионов фона. В результате устанавливаются кислотно-основные равновесия, которые определяют заряд поверхности оксида ( $q$ ) и потенциал ( $\varphi_0$ ) ионной части ДЭС [5, 21, 22]:



где  $-FeOH_{2s}^+$ ,  $-FeOH_s^0$ ,  $-FeO_s^-$ ,  $-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-$ ,  $-FeO^- \cdots K_s^+$  – поверхностные концентрации частиц (моль/см<sup>2</sup> или Кл/см<sup>2</sup>);  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  – концентрации ионов в объеме растворов;  $K_n, K_n^0$  – константы равновесия.

Величина потенциала ( $\varphi_0$ ) на границе раздела оксид/раствор электролита определяется тремя скачками потенциала: между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца ( $\varphi_0 - \psi_1$ ), внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца ( $\psi_1 - \psi_2$ ), внешней плоскостью и объемом раствора ( $\psi_2$ ). Внутренняя и внешняя плоскость Гельмгольца характеризуются зарядами  $q_1$  и  $q_2$ , соответственно. Величина заряда на поверхности ( $q$ ) компенсируется противоионами, образующими заряд  $q_1$  и  $q_2$ :  $q + q_1 + q_2 = 0$ , а величина потенциала, согласно представлению теории Грэма-Парсонса, может быть выражена уравнением:  $\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_1) + (\psi_1 - \psi_2) + \psi_2 = q/K_{01} - q_2/K_{12} + \psi_2$  [5, 15, 16, 21, 22].

Интегральные емкости между поверхностью магнетита и внутренней плоскостью Гельмгольца, внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца (рисунок 1) равны  $K_{01} = 1,60 \cdot 10^{-4}$  мФ/см<sup>2</sup>,  $K_{12} = 0,20 \cdot 10^{-4}$  мФ/см<sup>2</sup>, соответственно [24].

Используя представления о существовании кислотно-основных равновесий (1–4), зададим величину заряда в разных плоскостях ДЭС [15, 16]:

$$q = F\left([-FeOH_{2s}^+] + [-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] - [FeO_s^-] - [FeO^- \cdots K_s^+]\right) \quad (5)$$

$$q_1 = F\left([-FeO^- \cdots K_s^+] - [-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-]\right) \quad (6)$$

$$q_2 = F\left([-FeO_s^-] - [FeOH_{2,s}^+]\right) \quad (7)$$

Из совместного решения уравнений электронейтральности, баланса масс ионов и закона действующих масс, находим зависимость концентрации частиц на поверхности оксидов в зависимости от pH и концентрации фонового электролита (C):

$$[-FeOH_{2,s}^+] = \frac{N_s K_3 [H^+]^2}{A} \quad (8)$$

$$[-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] = \frac{N_s K_1 [H^+]^2 [C]}{A} \quad (9)$$

$$[-FeO_s^-] = \frac{N_s K_1 K_2 K_3}{A} \quad (10)$$

$$[-FeO^- \cdots K_s^+] = \frac{N_s K_1 K_3 K_4 [C]}{A} \quad (11)$$

$$[-FeOH_s^0] = \frac{N_s K_1 K_3 [H^+]}{A} \quad (12)$$

$$A = K_3 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^2 [C] + K_1 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 + K_1 K_3 K_4 [C] \quad (13)$$

Суммарная величина заряда активных адсорбционных центров ( $N_s$ ) определяется из геометрических размеров элементарной ячейки оксида; для магнетита  $N_s = 0,985 \text{ Кл/м}^2$  [65, 66] и характеризуется уравнением:

$$N_s = [FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] + [FeOH_{2,s}^+] + [FeO^- \cdots K_s^+] + [FeO_s^-] + [FeOH_s^0] \quad (14)$$

Подставив уравнения (8–11) в выражение (5) получим [24]:

$$q = -N_s \frac{\frac{K_1}{K_3} \cdot C \cdot ([H^+]^2 - K_3 K_4) + ([H^+]^2 - K_1 K_2)}{\frac{K_1}{K_3} \cdot C \cdot ([H^+]^2 + K_3 K_4) + ([H^+]^2 + K_1 K_2) + K_1 [H^+]} \quad (15)$$

Решая уравнения (1, 2) и (3, 4) при  $q = \varphi_0 = 0$  и  $[H^+] = [H_0^+]$  получим:

$$pH_0 = \frac{pK_1^0 + pK_2^0}{2} = \frac{pK_3^0 + pK_4^0}{2} \quad (16)$$

Используя уравнения (1–4), (15–16) и, осуществив ряд преобразований, получим зависимость заряда поверхности оксида от различных параметров [24]:

$$q = -N_s \frac{\frac{K_1^0}{K_3^0} \cdot C \cdot \text{sh}\left(\frac{qF}{K_{01}RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right) + \text{sh}\left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right)}{\frac{K_1^0}{K_3^0} \cdot C \cdot \text{ch}\left(\frac{qF}{K_{01}RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right) + \text{ch}\left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right) + 0.5 \sqrt{\frac{K_1^0}{K_2^0}}} \quad (17)$$

Анализ величины  $\frac{\partial \varphi}{\partial pH}$  при различных концентрациях фонового электролита (С) показывает её отклонение от уравнения Нернста, причиной которого является зависимость второго члена в уравнении (18) от концентрации фонового электролита; поэтому величина потенциала ( $\varphi$ ) от рН описывается уравнением [24]:

$$\varphi = \frac{2.303RT}{F}(pH_0 - pH) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[-FeOH_{2,s}^+]}{[-FeO_s^-]} = \frac{2.303RT}{F}(pH_0 - pH) + \frac{RT}{F} \operatorname{arcsinh}(R \cdot q_2) = \gamma \frac{2.303RT}{F} \ln \left( \frac{H^+}{H_0^+} \right) \quad (18)$$

где  $R = 10^6 \text{ м}^2/\text{Кл}$ .

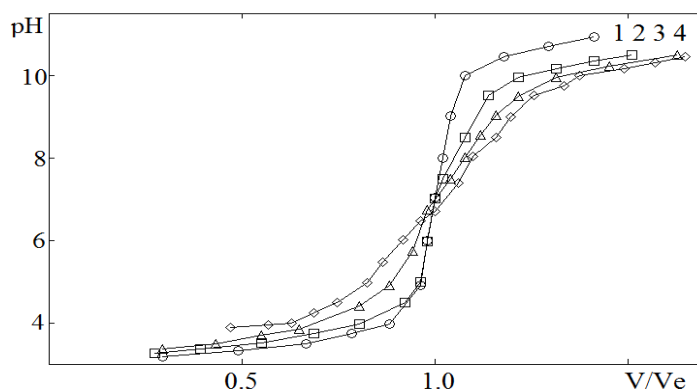
*Этапы анализа экспериментальных данных потенциометрического титрования магнетита для определения констант кислотно-основных равновесий.*

Отличительной особенностью применяемой методики для расчета констант кислотно-основных равновесий является использование в ней эквивалентного объема щелочи ( $V_3$ ), определяемого на основании точки нулевого заряда оксида, а не эквивалентных объемов, пошедших на титрование двухосновной оксидной фазы, находящийся в контакте с раствором электролита.

Кривые, отражающие данные потенциометрического титрования фонового электролита и суспензий, представлены на рисунке 3. Из анализа зависимости  $pH_i - V_i$  методом оптимизации рассчитывали коэффициент активности ионов водорода ( $\gamma$ ) и эквивалентный объем щелочи ( $V_3$ ) с концентрацией  $[KOH]$ , применяя основное уравнение титрования фоновых кривых:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \left( \frac{V_3 - V_i}{V_0 + V_i} \right) [KOH] \gamma - K_w = 0 \quad (19),$$

где  $V_0$  – начальный объем раствора до титрования,  $V_i$  – текущий объем добавленного титранта,  $a_{H^+}$  – активность  $H^+$ ,  $K_w$  – ионное произведение воды.



**Рисунок 3.** Кривые кислотно-основного потенциометрического титрования фонового электролита (1) и суспензий  $Fe_3O_4$  (2–4) при концентрации KCl: 2 – 0,001, 3 – 0,01, 4 – 0,1 М; точки – экспериментальные данные, линии – графические решения уравнений (19) и (20).

Найденное значение коэффициента  $\gamma$  сопоставлялось с теоретическим значением, соответствующим уравнению Девиса [67, 68]. Значения  $\gamma$  и  $V_e$  получились равными 0,9 и  $0,51 \cdot 10^{-3}$  л, соответственно.

На основании основного уравнения кривых титрования суспензий оксидов (20), можно произвести расчет заряда поверхности ( $q_v$ ) (21):

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \gamma [KOH] \left( \frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} - q \right) - K_w = 0 \tag{20}$$

$$q_v = \left\{ \frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} c_{KOH} - \frac{[H^+]^2 - K_w}{[H^+] \gamma} \right\} \cdot \frac{F}{mS} \tag{21}$$

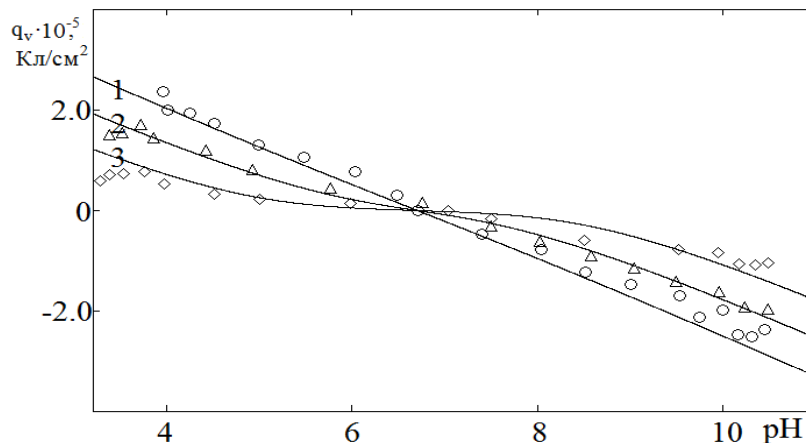
где  $m$  – масса оксида,  $S$  – площадь поверхности оксида.

Оценка значений констант равновесий осуществляется по программам, использующим принципы нелинейных методов наименьших квадратов с минимизацией остаточных сумм квадратных отклонений разности величин ( $pH_{(эксп)} - pH_{(теор)}$ ):

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (pH_{(эксп)} - pH_{(теор)})^2 \tag{22}$$

где  $N$  – количество экспериментальных точек на кривой титрования. Таким образом, подбираются такие постоянные, что теоретические кривые максимально совпадают с экспериментальными точками.

Результаты расчета заряда поверхности при различных значениях pH (уравнение (17)) представлены на рисунке 4.



**Рисунок 4.** Зависимость заряда ( $q_v$ , Кл/см<sup>2</sup>) от pH для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при концентрации KCl, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,01; 3 – 0,001 (точки – экспериментальные данные, линии – графическое решение уравнения (17)).

Используя эмпирическую зависимость величины заряда от pH, можно рассчитать величины констант кислотно-основных равновесий, применяя уравнение (17). Для этого, как отмечалось выше, оптимизируют значения констант  $pK_1 - pK_3$  до максимального соответствия экспериментальных точек с

теоретической зависимости заряда от pH, описываемой уравнением (17). Значения рК представлены в таблице 1.

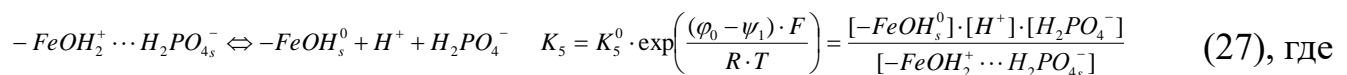
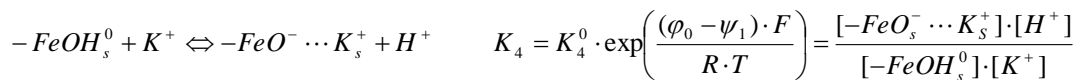
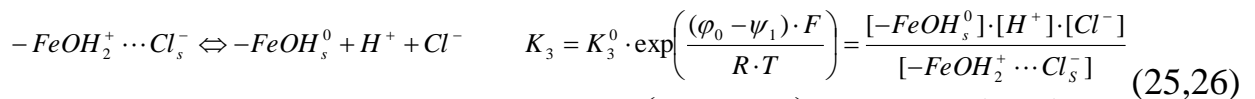
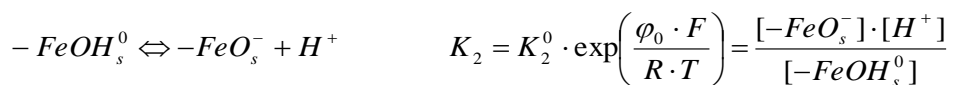
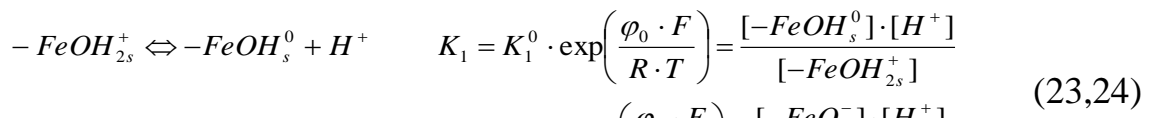
**Таблица 1.** Значения рК кислотно-основных равновесий магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученные путем анализа кривых потенциометрического титрования его суспензий

Оксид железа	рК <sub>1</sub> <sup>0±0,2</sup>	рК <sub>2</sub> <sup>0±0,2</sup>	рК <sub>3</sub> <sup>0±0,2</sup>	рК <sub>4</sub> <sup>0±0,2</sup>	рН <sub>тнз</sub> <sup>±0,2</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,5	8,9	6,6	6,8	6,7

*Моделирование и расчет изотерм адсорбции исследованных ионов.*

*Изучение и моделирование адсорбции дигидрофосфат-ионов на магнетите на основе TLM.*

Как отмечалось выше, адсорбция фосфат-ионов всегда сопровождается соадсорбцией ионов водорода, катионов и анионов фонового электролита. В результате устанавливаются кислотно-основные и адсорбционные равновесия, которые определяют заряд поверхности оксида (q) и потенциал (φ<sub>0</sub>) на границе оксид/раствор электролита [1–5, 21, 22]:

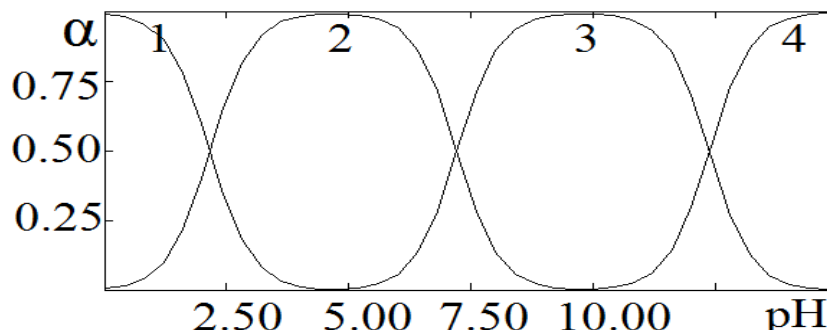


$-FeOH_{2s}^+$ ,  $-FeOH_s^0$ ,  $-FeO_s^-$ ,  $-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-$ ,  $-FeO^- \cdots K_s^+$ ,  $-FeOH_2^+ \cdots H_2PO_4^-$  – поверхностные концентрации частиц (моль/см<sup>2</sup> или Кл/см<sup>2</sup>);  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2PO_4^-$  – концентрации ионов в объеме растворов;  $K_n, K_n^0$  – константы равновесия.

При моделировании адсорбционного поведения дигидрофосфат-ионов на оксидных фазах железа необходимо учитывать: кислотно-основные свойства оксида железа и распределение молекул фосфорной кислоты и её анионов в водных растворах от pH; адсорбционные равновесия на границе оксид железа/раствор электролита; распределение поверхностных соединений на оксиде железа, учитывая адсорбцию фосфат-ионов при различных значениях pH.

Для описания адсорбции дигидрофосфат-ионов с помощью трехслойной модели (TLM), как было отмечено выше, необходимо составить пять равновесий, которые включают зависимости, описывающие кислотно-основные свойства оксидной фазы железа (23–26), дополненные гетерогенным равновесием (27) и при условии, что величина сорбции определяется только  $H_2PO_4^-$ . Выбор в пользу

$H_2PO_4^-$  связан, в первую очередь, с анализом распределительной диаграммы (рисунок 5) зависимости относительной доли присутствия разных форм фосфорной кислоты от величины рН на основе констант ионизации [68, 69].



**Рисунок 5.** Зависимость относительной доли ( $\alpha$ ) разных форм фосфорной кислоты от величины рН раствора (1 –  $H_3PO_4$ , 2 –  $H_2PO_4^-$ , 3 –  $HPO_4^{2-}$ , 4 –  $PO_4^{3-}$ ).

Таким образом, изотерма адсорбции фосфат-ионов представлена не только гетерогенным равновесием (27), а системой уравнений (23–27), что указывает на сложный характер взаимодействий при адсорбции в системе оксид/раствор электролита.

На основании выше описанных замечаний, для моделирования адсорбции  $H_2PO_4^-$  необходимо также учесть дополнительные условия. Согласно ТЛМ, величина заряда ( $q'$ ) компенсируется противоионами, образующими заряд  $q_1'$  и  $q_2'$ :  $q' + q_1' + q_2' = 0$ , а величины потенциалов, согласно представлениям теории Грэма-Парсонса, могут быть выражена уравнениями [5, 15, 16, 21, 22]:

$$\varphi_0' = (\varphi_0' - \psi_1') + (\psi_1' - \psi_2') + \psi_2' = q'/K_{01} - q_2'/K_{12} + \psi_2' \quad (28)$$

$$\psi_2' = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{q_2'}{2A\sqrt{C}}\right) \quad (29)$$

где  $A = 5,86 \cdot 10^{-6} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ л}^{1/2}$ .

Используя представления о существовании кислотно-основных и адсорбционных равновесий (23–27), зададим величину зарядов в разных плоскостях ДЭС с учетом  $H_2PO_4^-$  [15, 16]:

$$q' = F\left([-FeOH_{2,s}^+] + [-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] + [-FeOH_2^+ \cdots H_2PO_{4,s}^-] - [FeO_s^-] - [FeO^- \cdots K_s^+]\right) \quad (30)$$

$$q_1' = F\left([-FeO^- \cdots K_s^+] - [-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] - [-FeOH_2^+ \cdots H_2PO_{4,s}^-]\right) \quad (31)$$

$$q_2' = F\left([-FeO_s^-] - [FeOH_{2,s}^+]\right) \quad (32)$$

Общая концентрация поверхностных частиц при адсорбции  $H_2PO_4^-$  на границе раздела оксид железа/раствор электролита равна:

$$N_s = [-FeOH_{2,s}^+] + [-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] + [-FeOH_s^0] + [-FeO_s^-] + [-FeO^- \cdots K_s^+] + [-FeOH_2^+ \cdots H_2PO_{4,s}^-] \quad (33)$$

Определим аналитический вид уравнений, задающих зависимости концентраций поверхностных комплексных частиц от величин констант кислотно-основных равновесий, общей величины всех поверхностных центров, концентрации фонового электролита, ионов водорода,  $H_2PO_4^-$ .

Для этого выразим концентрации поверхностных частиц на границе раздела оксид железа/раствор электролита через  $H^+$ ,  $-FeOH_s^0$ ,  $K_n$  – константы равновесия,  $N_s$  и  $C$  (концентрация фонового электролита в растворе, моль/л) [62]. На основании уравнений (23–27) имеем:

$$[-FeOH_2^+ \dots H_2PO_{4,s}^-] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{K_5} \quad (34)$$

$$[-FeO_s^-] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot K_2}{[H^+]} \quad (35)$$

$$[-FeOH_2^+ \dots Cl_s^-] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [C]}{K_3} \quad (36)$$

$$[-FeO^- \dots K_s^+] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [C] \cdot K_4}{[H^+]} \quad (37)$$

$$[-FeOH_{2,s}^+] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+]}{K_1} \quad (38)$$

Подставив (34)–(38) в уравнение (33) и, выразив из него  $-FeOH_s^0$ , имеем:

$$[-FeOH_s^0] = \frac{N_s K_1 K_3 K_5 [H^+]}{B} \quad (39), \text{ где}$$

$$B = K_3 K_5 [H^+]^2 + K_1 K_5 [H^+]^2 [C] + K_1 K_3 K_5 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_5 + K_1 K_3 K_4 K_5 [C] + K_1 K_3 [H^+]^2 [H_2PO_4^-] \quad (40)$$

Подставив  $-FeOH_s^0$  из (39) в (34)–(38) получим:

$$[-FeOH_{2,s}^+] = \frac{N_s K_3 K_5 [H^+]^2}{B} \quad (41)$$

$$[-FeOH_2^+ \dots Cl_s^-] = \frac{N_s K_1 K_5 [H^+]^2 [C]}{B} \quad (42)$$

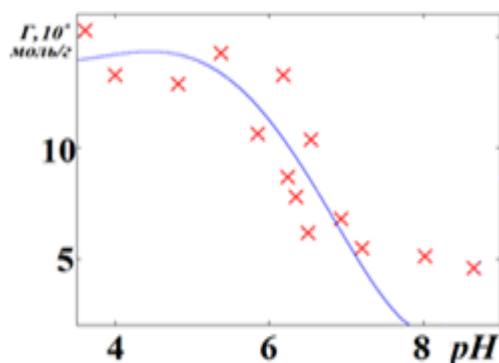
$$[-FeO_s^-] = \frac{N_s K_1 K_2 K_3 K_5}{B} \quad (43)$$

$$[-FeO^- \dots K_s^+] = \frac{N_s K_1 K_3 K_4 K_5 [C]}{B} \quad (44)$$

$$[-FeOH_s^0] = \frac{N_s K_1 K_3 K_5 [H^+]}{B} \quad (45)$$

$$[-FeOH_2^+ \dots H_2PO_{4,s}^-] = \frac{N_s K_1 K_3 [H^+]^2 [H_2PO_4^-]}{B} \quad (46)$$

Экспериментальные результаты по адсорбции дигидрофосфат-ионов ( $\Gamma$ ,  $\mu\text{моль/г}$ ) на поверхности магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), как функция от pH, а также теоретическое моделирование в программе Mathcad (линия) данной зависимости, отражены на рисунке 6.

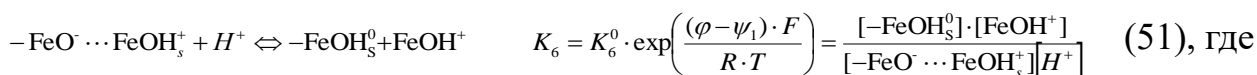
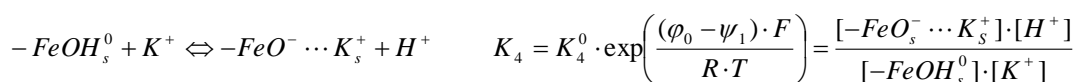
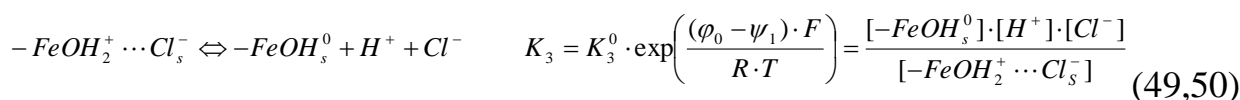
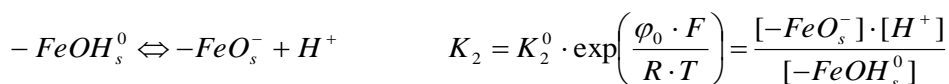
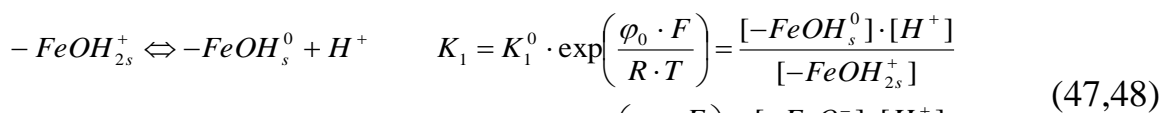


**Рисунок 6.** Зависимость величины адсорбции фосфат-ионов на магнетите ( $\Gamma$ ,  $10^{-6}$  моль/г) от pH (точки – эмпирические данные, линия – графическое решение на основании равновесий (23–27)).

*Изучение и моделирование адсорбции железа (II) на магнетите на основе TLM.*

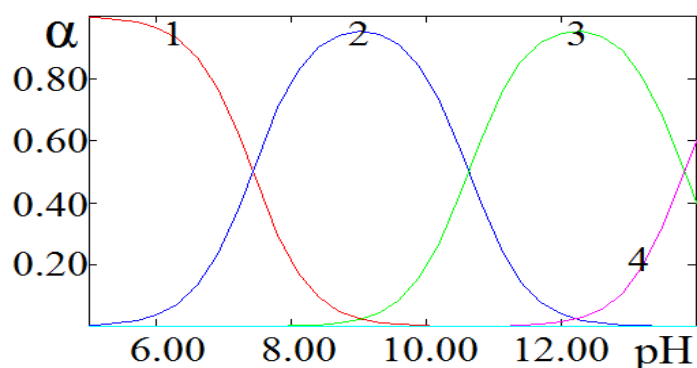
Практически все перечисленные выше соображения, используемые при описании адсорбции фосфат-ионов, также актуальны и для моделирования адсорбции железа (II) ионов, поэтому, аналогично, что при описании адсорбционного поведения железа (II) ионов на оксидах железа необходимо учитывать: кислотно-основные свойства оксида железа и распределение комплексов Fe (II) в водных растворах от pH; адсорбционные равновесия на границе оксид железа/электролит; распределение поверхностных соединений на оксиде железа, учитывая адсорбцию комплекса Fe (II) при различных значениях pH.

Также, как и для случая описания адсорбции фосфат-ионов с использованием трехслойной модели (TLM), при моделировании адсорбции железа (II) ионов на оксидной фазе необходимо составить систему уравнений, которая включает зависимости, описывающие кислотно-основные свойства оксида железа, дополненные гетерогенным равновесием (51) при условии, что величина сорбции определяется только частицей  $\text{FeOH}^+$ :



–  $FeOH_{2s}^+$ , –  $FeOH_s^0$ , –  $FeO_s^-$ , –  $FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-$ , –  $FeO^- \cdots K_s^+$ , –  $FeO^- \cdots FeOH_s^+$  – поверхностные концентрации частиц (моль/см<sup>2</sup> или Кл/см<sup>2</sup>);  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  и  $FeOH^+$  – концентрации ионов в объеме растворов;  $K_n, K_n^0$  – константы равновесия.

Выбор в пользу  $FeOH^+$  мотивирован на основании анализа распределительной диаграммы (рисунок 7) зависимости относительной доли присутствия разных форм комплексов Fe (II) в водном растворе от величины pH на основе констант их ионизации [1]. В рассматриваемом интервале значений  $5 \leq pH \leq 9$  начинает активно появляться и в определенный момент преобладать форма –  $FeOH^+$ .



**Рисунок 7.** Зависимость относительной доли присутствия разных форм комплексов и свободного Fe (II) в водных растворах ( $\alpha$ ) от величины pH раствора (1 –  $Fe^{2+}$ , 2 –  $FeOH^+$ , 3 –  $Fe(OH)_2$ , 4 –  $Fe(OH)_3^-$ ).

Таким образом, изотерма адсорбции железа (II) ионов так же, как и в случае адсорбции  $H_2PO_4^-$ , представлена не только гетерогенным равновесием (51), а системой уравнений (47–51), что также указывает на сложный характер взаимодействий при адсорбции в системе оксид/раствор электролита.

Согласно TLM, величина заряда ( $q''$ ) компенсируется противоионами, образующими заряд  $q_1''$  и  $q_2''$ :  $q'' + q_1'' + q_2'' = 0$ , а величина потенциала, согласно представлению теории Грэма-Парсонса, может быть выражена уравнением [5, 15, 16, 21, 22]:

$$\varphi_0'' = (\varphi_0'' - \psi_1'') + (\psi_1'' - \psi_2'') + \psi_2'' = q''/K_{01} - q_2''/K_{12} + \psi_2'' \quad (52)$$

$$\psi_2'' = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh}\left(\frac{q_2''}{2A\sqrt{C}}\right) \quad (53)$$

Используя представления о существовании кислотно-основных и адсорбционных равновесий (47–51), зададим величину зарядов в разных плоскостях ДЭС с учетом  $FeOH^+$  [15, 16]:

$$q'' = F\left([-FeOH_{2s}^+] + [-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] - [-FeO^- \cdots FeOH_s^+] - [FeO_s^-] - [FeO^- \cdots K_s^+]\right) \quad (54)$$

$$q_1'' = F\left([-FeO^- \cdots K_s^+] + [-FeO^- \cdots FeOH_s^+] - [-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-]\right) \quad (55)$$

$$q_2'' = F\left([-FeO_s^-] - [FeOH_{2,s}^+]\right) \quad (56)$$

Общая концентрация поверхностных частиц при адсорбции  $FeOH^+$  на границе раздела оксид железа/ раствор электролита равна:

$$N_s = [-FeOH_{2,s}^+] + [-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] + [-FeOH_s^0] + [-FeO_s^-] + [-FeO^- \cdots K_s^+] + [-FeO^- \cdots FeOH_s^+] \quad (57)$$

Выразим концентрации поверхностных частиц на границе раздела оксид железа/ раствор электролита через  $H^+$ ,  $-FeOH_s^0$ ,  $K_n$  – константы равновесия,  $N_s$  и  $C$  (концентрация фонового электролита в растворе, моль/л) [62]. На основании уравнений (47–51) имеем:

$$[-FeO_s^-] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot K_2}{[H^+]} \quad (58)$$

$$[-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [C]}{K_3} \quad (59)$$

$$[-FeO^- \cdots K_s^+] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [C] \cdot K_4}{[H^+]} \quad (60)$$

$$[-FeOH_{2,s}^+] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+]}{K_1} \quad (61)$$

$$[-FeO^- \cdots FeOH_s^+] = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [FeOH^+]}{K_6 \cdot [H^+]} \quad (62)$$

Подставив (58–62) в уравнение (57) и выразив из него  $-FeOH_s^0$ , получим:

$$[-FeOH_s^0] = \frac{N_s K_1 K_3 K_6 [H^+]}{B_1} \quad (63), \text{ где}$$

$$B_1 = K_3 K_6 [H^+]^2 + K_1 K_6 [H^+]^2 [C] + K_1 K_3 K_6 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_6 + K_1 K_3 K_4 K_6 [C] + K_1 K_3 [FeOH^+] \quad (64)$$

Подставив  $-FeOH_s^0$  из (63), соответственно, в (58–62) имеем:

$$[-FeOH_{2,s}^+] = \frac{N_s K_3 K_6 [H^+]^2}{B_1} \quad (65)$$

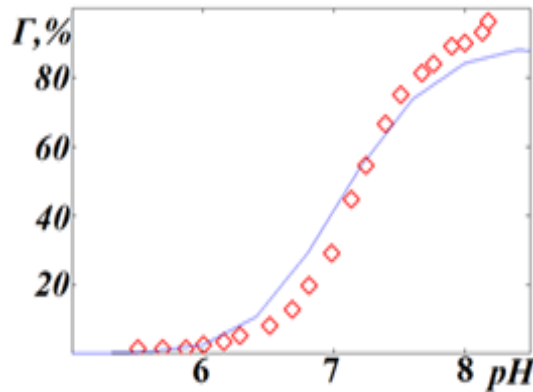
$$[-FeOH_2^+ \cdots Cl_s^-] = \frac{N_s K_1 K_6 [H^+]^2 [C]}{B_1} \quad (66)$$

$$[-FeO_s^-] = \frac{N_s K_1 K_2 K_3 K_6}{B_1} \quad (67)$$

$$[-FeO^- \cdots K_s^+] = \frac{N_s K_1 K_3 K_4 K_6 [C]}{B_1} \quad (68)$$

$$[-FeO^- \dots FeOH_s^+] = \frac{N_s K_1 K_3 [FeOH^+]}{B_1} \quad (69)$$

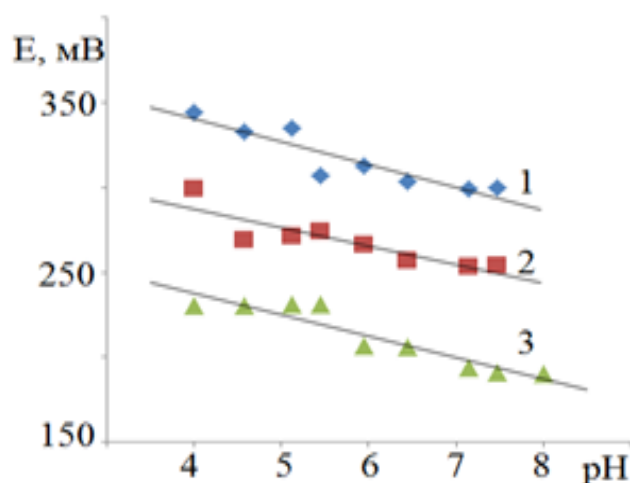
Экспериментальные результаты по адсорбции железо (II) ионов ( $\Gamma$ ,  $\mu\text{моль/г}$ ) на поверхности магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), как функция от pH, а также теоретическое моделирование в программе Mathcad (линия) данной зависимости, отражена на рисунке 8.



**Рисунок 8.** Зависимость доли адсорбированного железа(II) ( $\alpha$ ) на магнетите от pH (точки – эмпирические данные, линия – графическое решение на основании равновесий (47–51)).

Решая, отдельно, системы уравнений (23–46) и (47–69) в программе MathCAD методами оптимизации значений  $\varphi_0'$ ,  $\psi_1'$  и  $\varphi_0''$ ,  $\psi_1''$  [20, 23, 70, 71] с применением оператора Find и, используя значения параметров:  $K_{01}$ ,  $K_{12}$ ,  $pK_n$ ,  $pH_{\text{тнз}}$  и  $N_s$  [24], можно выявить следующие закономерности:

- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{FeOH}^+$  – ионы располагается во внутренней плоскости Гельмгольца (рисунок 1);
- величина потенциала, возникающего на границе оксид железа/раствор электролита, характеризуется линейной зависимостью от pH (в рассматриваемом диапазоне его значений) и, в случае адсорбции  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{FeOH}^+$ , имеет меньшее значение, чем потенциал магнетита в фоновом растворе при определенных pH (рисунок 9);
- заряд поверхности имеет линейную зависимость в изучаемом диапазоне от pH и потенциала;
- величина адсорбции  $\text{FeOH}^+$  растет с увеличением pH; величина адсорбции  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  уменьшается с ростом pH.



**Рисунок 9.** Зависимость величины потенциала магнетита ( $E$ ) от pH в фоновом растворе (1) и растворах, содержащих фосфат- (2) и железа(II) (3) ионы с концентрацией, соответственно,  $5,82 \cdot 10^{-3}$  М и  $2,40 \cdot 10^{-4}$  М, относительно хлорсеребряного электрода.

## Выводы

1. Трехслойная модель ДЭС дает возможность описывать кислотно-основные свойства  $Fe_3O_4$ , а также адсорбцию железа (II) и фосфат-ионов на поверхности магнетита от pH.
2. Величина адсорбции фосфат-ионов на магнетите уменьшается с ростом pH; адсорбционные закономерности определяются ионами вида  $H_2PO_4^-$ . Величина адсорбции железо (II) ионов увеличивается с ростом pH; адсорбционные закономерности определяются ионами вида  $FeOH^+$ .

## Литература

1. R.M. Cornell, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses / M. Cornell Rochelle, Schwertmann Udo. Wiley, 2003, 664 p.
2. G. Sposito The Environmental Chemistry of Aluminum. 2nd Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996, 480 p.
3. D.A. Dzombak and F.M. Morel Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide. Wiley, 1990, 416 p.
4. M.A. Blesa, A.D. Weisz, P.J. Morando, J.A. Salfity, G.E. Magaz and A.E. Regazzoni, The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water, *J. Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 31–63. doi: [10.1016/S0010-8545\(99\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00005-3)
5. J.A. Devis and J.O. Lackie, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, **67**, No. 1, 90–107.
6. G.A. Parks, The study of the zero point of change of oxide, *Chem. Rev.*, 1965, **65**, 177–183.

7. E.A. Deliyanni, E.N. Peleka and N.K. Lazaridis, Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite and hybrid surfactant-akaganeite, *Sep. Purif. Technol.*, 2007, **52**, 478–486. doi: [10.1016/j.seppur.2006.05.028](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.05.028)
8. M.I. Tejedor-Tejedor and M.A. Anderson, The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility, *Langmuir*, 1990, **6**, 602–611.
9. P. Persson, N. Nilsson and S. Sjöberg, Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **177**, 263–275.
10. Y. Arai and D.L. Sparks, ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **241**, 317–326. Doi: [10.1006/jcis.2001.7773](https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7773)
11. C. Luengo, M. Brigante, J. Antelo and M. Avena, Kinetics of phosphate adsorption on goethite: comparing batch adsorption and ATR-IR measurements, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **300**, 511–518. doi: [10.1016/j.jcis.2006.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.015)
12. J. Antelo, M. Avena, S. Fiol, R. Lopez and F. Arce, Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **285**, 476–486. doi: [10.1016/j.jcis.2004.12.032](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.032)
13. R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi and T. Hirotsu, Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **298**, 602–608. Doi: [10.1016/j.jcis.2005.12.054](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.054)
14. L. Li and R. Stanforth, Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **230**, 12–21. doi: [10.1006/jcis.2000.7072](https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7072)
15. B.N. Bijsterbosch, Electrical Double Layers at Interface Between Colloidal Materials and Ionic Solutions. In *Trends in Interfacial Electrochemistry*, Ed. A.F. Silva. N.Y. Riedel Publishing Company, 1986, 187–204.
16. Б.Б. Дамаскин и О.А. Петрий, Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983, 400 с.
17. С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина и Л.Ф. Кузьмич, Оценка содержания и природы сорбционных центров оксигидроксидов железа (III) и циркония(IV), Изв. АН. Серия хим, 2005, № 8, 1736–1741.
18. G. Sposito, On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, **91**, 329–340. doi: [10.1016/0021-9797\(83\)90345-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90345-4)
19. J.P. Gustafsson, Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite, *J. Chem. Geol.*, 2003, **200**, 105–115. doi: [10.1016/S0009-2541\(03\)00161-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00161-X)
20. J. Westall and H. Hohl, A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1980, **12**, 265–294. doi: [10.1016/0001-8686\(80\)80012-1](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)80012-1)
21. J.A. Devis, R.D. James and J.O. Lackie, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, **63**, No. 3, 480–499. doi: [10.1016/S0021-9797\(78\)80009-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(78)80009-5)

22. J.A. Devis and J.O. Lackie, Adsorption of anions, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, **74**(1), 32–43. doi: [10.1016/0021-9797\(80\)90168-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90168-X)
23. A.L. Herbelin and J.C. Westall, FITEQL 4.0: A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data. Technical Report 99-01. Department of Chemistry, Oregon State University, 1999.
24. И.Г. Горичев и В.В. Батраков, Поверхностный заряд как функция потенциала на границе раздела оксид/электролит, *Электрохимия*. 1992. **28**, №1, 14–18.
25. G.R. Wiese, R.O. James, D.E. Jates and T.W. Healy Electrochemistry of the colloid/water interface, *Intern. Rev. Sci.*, 1976, 6, 53–103.
26. E.J. Elzinga and D. Sparks, Phosphate adsorption onto hematite: an in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation, *J. Colloid Interface Sci.* 2007, **308**, 53–70. doi: [10.1016/j.jcis.2006.12.061](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.061)
27. J. Kim, W. Li, B.L. Philips and C.P. Grey, Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeite ( $\beta$ -FeOOH), and lepidocrocite ( $\alpha$ -FeOOH): a  $^{31}\text{P}$  NMR study, *J. Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4298–4305. doi: [10.1039/C1EE02093E](https://doi.org/10.1039/C1EE02093E)
28. E.J. Elzinga and R. Kretzschmar, In situ ATR-FTIR spectroscopic analysis of the co-adsorption of orthophosphate and Cd(II) onto hematite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, **117**, 53–64. doi: [10.1016/j.gca.2013.04.003](https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.003)
29. M.A.G. Hinkle, Z. Wang, D.E. Giammar and J.G. Catalano, Interaction of Fe(II) with phosphate and sulfate on iron oxide surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015, **158**, 130–146. Doi: [10.1016/j.gca.2015.02.030](https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.030)
30. G. Horanyi and P. Joo, Some peculiarities in the specific adsorption of phosphate ions on hematite and gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  as reflected by radiotracer studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **247**, 12–17. doi: [10.1006/jcis.2001.8103](https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8103)
31. X. Huang, Intersection of isotherms for phosphate adsorption on hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **271**, 296–307. doi: [10.1016/j.jcis.2003.12.007](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.007)
32. A. Breeuwsma and J. Lyklema, Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, **43**, 437–448. doi: [10.1016/0021-9797\(73\)90389-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90389-5)
33. X. Huang, G.D. Foster, R.V. Honeychuck and J.A. Schreifels, The Maximum of Phosphate Adsorption at pH 4.0: Why It Appears on Aluminum Oxides but Not on Iron Oxides, *Langmuir*, 2009, **25**, no. 8, 4450–4461. Doi: [10.1021/la803302m](https://doi.org/10.1021/la803302m)
34. T. Sugimoto, A. Muramatsu, K. Sakata and D. Shindo, Characterization of Hematite Particles of Different Shapes, *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, **158**, 420–428. doi: [10.1006/jcis.1993.1274](https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1274)
35. C. Colombo, V. Barron and J. Torrent, Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**, 1261–1269. doi: [10.1016/0016-7037\(94\)90380-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90380-8)
36. V. Barron, M. Herruzo and J. Torrent, Phosphate Adsorption by Aluminous Hematites of Different Shapes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, **52**, 647–651. doi: [10.2136/sssaj1988.03615995005200030009x](https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200030009x)

37. С.И. Печенюк и Ю.П. Семушина, Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) из водных растворов электролитов, *Журнал физической химии* 2007, **81**, №8, 1473–1478.
38. Y.F. Lin, H.W. Chen, C.C. Chang, W.C. Hung and C.S. Chiou, Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution using iron hydroxide/modified diatomite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2011, **86**, no. 11, 1449–1456. Doi: [10.1002/jctb.2665](https://doi.org/10.1002/jctb.2665)
39. A. Zach-Maor, R. Semiat and H. Shemer, Adsorption–desorption mechanism of phosphate by immobilized nano-sized magnetite layer: Interface and bulk interactions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **363**, 608–614. doi: [10.1016/j.jcis.2011.07.062](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.062)
40. K.M. Giannoulis, G.Z. Tsogas, D.L. Giokas and A.G. Vlessidis, Dispersive micro-solid phase extraction of ortho-phosphate ions onto magnetite nanoparticles and determination as its molybdenum blue complex, *J. Talanta*, 2012, **99**, 62–68. Doi: [10.1016/j.talanta.2012.05.021](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.021)
41. A. Zach-Maor, R. Semiat and H. Shemer, Fixed bed phosphate adsorption by immobilized nano-magnetite matrix: experimental and a new modeling approach, *J. Adsorption*, 2011, **17**, 929–936. doi: [10.1007/s10450-011-9371-1](https://doi.org/10.1007/s10450-011-9371-1)
42. T.J. Daou, S. Begin-Colin, J.M. Greneche, F. Thomas, A. Derory, P. Bernhardt, P. Legare and G. Pourroy, Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles, *J. Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4494–4505. doi: [10.1021/cm071046v](https://doi.org/10.1021/cm071046v)
43. N. Karapinara, E. Hoffmann and H.H. Hahn, P-recovery by secondary nucleation and growth of calcium phosphates on magnetite mineral, *J. Water research.*, 2006, **40**, 1210–1216. Doi: [10.1016/j.watres.2005.12.041](https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.041)
44. X. Li, Y. Tang and G. Ge, Preparation and  $\zeta$ -potential characterization of highly dispersible phosphate – functionalized magnetite nanoparticles, *Sci. China Phys. Mech. Astron*, 2011, **54**, no. 10, 1766–1770. doi: [10.1007/s11433-011-4481-z](https://doi.org/10.1007/s11433-011-4481-z)
45. A. Zach-Maor, R. Semiat and H. Shemer, Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **357**, 440–446. doi: [10.1016/j.jcis.2011.01.021](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.021)
46. T.J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J.M. Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legare, P. Bernhardt, C. Leuvrey and G. Rogez, Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles, *J. Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4399–4404. doi: [10.1021/cm060805r](https://doi.org/10.1021/cm060805r)
47. D.R. Hatter, The use and importance of nitroaromatic chemicals in the chemical industry, *Toxicity of Nitroaromatic Compounds* (D.E. Rickert, editors), 1985, 1–13
48. J. Klausen, S.P. Trober, S.B. Haderlein and R.P. Schwarzenbach, Reduction of Substituted Nitrobenzenes by Fe(II) in Aqueous Mineral Suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2396–2404. doi: [10.1021/es00009a036](https://doi.org/10.1021/es00009a036)
49. T.P. Klupinski, Y.P. Chin and S.J. Traina, Abiotic degradation of pentachloronitrobenzene by Fe(II): Reactions on goethite and iron oxide nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 4353–4360. doi: [10.1021/es035434j](https://doi.org/10.1021/es035434j)

- 
50. F.B. Li, X.G. Wang, Y.T. Li, C.S. Liu, F. Zeng, L.J. Zhang, M.D. Hao and H.D. Ruan, Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by soil colloids, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **321**, 332–341. doi: [10.1016/j.jcis.2008.02.033](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.033)
  51. W. Stumm and B. Sulzberger, The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, **56**, 3233–3257. doi: [10.1016/0016-7037\(92\)90301-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90301-X)
  52. L. Tao, F. Li, Chunhua Feng and K. Sun, Reductive Activity of Adsorbed Fe(II) on Iron (Oxyhydr)Oxides for 2-Nitrophenol Transformation, *Clays Clay Miner.*, 2010, **58**, no. 5, 682–690. doi: [10.1346/CCMN.2010.0580507](https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580507)
  53. M.M. Benjamin and J.O. Leckie, Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **79**, 209–221. doi: [10.1016/0021-9797\(81\)90063-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90063-1)
  54. G.V. Nano and T.J. Strathmann, Ferrous iron sorption by hydrous metal oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **297**, 443–454. doi: [10.1016/j.jcis.2005.11.030](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.030)
  55. B.H. Jeon, B.A. Dempsey and W.D. Burgos, Kinetics and Mechanisms for Reactions of Fe(II) with Iron(III) Oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 3309–3315. doi: [10.1021/es025900p](https://doi.org/10.1021/es025900p)
  56. L. Charlet, E. Liger and P. Gerasimo, Decontamination of TCE- and U-rich waters by granular iron: role of sorbed Fe(II), *J. Environ. Eng.*, 1998, **124**, 25–30. doi: [10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1998\)124:1\(25\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:1(25))
  57. E. Liger, L. Charlet and P. Van Cappellen, Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II), *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1999, **63**, 2939–2955. doi: [10.1016/S0016-7037\(99\)00265-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00265-3)

## Study and modeling of iron (II) and phosphate ions adsorption on magnetite in acid and slightly alkaline environments

A.V. Kuzin,<sup>1,2</sup> V.V. Kuznetsov,<sup>2</sup> V.A. Shelontsev,<sup>3</sup> E.A. Eliseeva,<sup>2</sup>  
S.L. Berezina<sup>2</sup> and A.S. Samadov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Omsk Humanitarian Academy, Omsk, Russia*

<sup>4</sup>*Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan*

E-mail: [magistr87@yandex.ru](mailto:magistr87@yandex.ru)

### Abstract

As a result of the modeling of the adsorption of iron (II) and phosphate ions on the surface of iron oxide at various pH values, it was shown that the double electric layer (DEL) that occurs at the iron oxide/electrolyte solution interface has a significant impact on adsorption phenomena. In particular, the role of the concentration of hydrogen ions and the potential at the iron oxide/electrolyte solution interface is particularly important. When describing adsorption, it is necessary to take into account the acid-base equilibria that occur at the iron oxide/electrolyte solution interface.

It has been found that the adsorption behavior of iron (II) and phosphate ions in each case is described by a set of five equilibria occurring at the iron oxide/electrolyte solution interface, which correspond to the ideas of the triplet layer model (TLM).

**Keywords** Adsorption, magnetite, phosphate ions, iron, modeling, dissolution.

УДК 620.193

## **История развития коррозионных исследований металлов в ИФХЭ РАН. Прогнозирование коррозионных потерь конструкционных металлов в атмосфере и картографирование континентальной территории РФ по коррозионным потерям металлов за разные сроки**

**Ю.М. Панченко и А.И. Маршаков\***

*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: [a\\_marshakov@mail.ru](mailto:a_marshakov@mail.ru)*

### **Аннотация**

Рассмотрены результаты работ, выполненных в лаборатории коррозии металлов в природных условиях в течение последних 20 лет в области прогнозирования атмосферной коррозии металлов. Модели атмосферной коррозии были созданы на основе статистической обработки данных о коррозионных потерях массы типовых металлов (углеродистой стали, цинка, меди и алюминия), полученных при проведении крупных международных и российских программ натуральных коррозионных испытаний материалов. С помощью разработанных моделей можно оценить категорию агрессивности атмосферы по отношению к данному типовому металлу, предсказать коррозионную стойкость при его длительной эксплуатации в различных климатических условиях, разработать карты территорий в различных географических масштабах по коррозионным поражениям металла за разные периоды времени.

**Ключевые слова:** *атмосферная коррозия, типовые металлы, категории агрессивности, функции доза–ответ, долговременное прогнозирование, картографирование.*

Поступила в редакцию 10.04.2026 г. После доработки 13.04.2026 г.; Принята к публикации 13.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-176-211](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-176-211)

### **Введение**

Атмосферная коррозия металлов (АКМ) является наиболее распространенным видом разрушения металлических систем. Необходимым требованием при проектировании металлических конструкций являются сведения о коррозионной устойчивости

материалов в различных климатических зонах и типах атмосфер за разные периоды времени. Для практических целей интерес представляет корректная оценка первогодových коррозионных потерь ( $K_1$ ) металлов, по которым определяются категории коррозионной агрессивности атмосферы. Для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы в соответствии с нормативными документами проектировщики предусматривают толщину металла изделий, методы и средства их защиты или консервации. Практическое значение имеют также сведения о долговечности металлических изделий в различных климатических условиях. Без проведения длительных коррозионных натуральных испытаний в местах эксплуатации металлических сооружений эти данные можно получать с использованием разработанных моделей, обеспечивающих достоверные предсказания коррозионных поражений ( $K$ ) за разные периоды времени в любом месте. Полученные результаты прогнозирования  $K_1$  и  $K$  являются основой для картографирования территорий в различных географических масштабах по коррозионным потерям/поражениям за разные периоды времени.

Основой для создания моделей служат результаты атмосферных испытаний и данные коррозионной агрессивности окружающей среды в местах экспозиции материалов. АКМ представляет пример большой, плохо организованной системы, в которой не все связи строго детерминированы и не все определяющие факторы тесно взаимодействующих процессов могут быть учтены. Особенностью воздушной атмосферы является то, что ее параметрам не свойственны постоянные значения. Они меняются с определенной регулярностью во времени (суточные и сезонные изменения) и в пространстве (формирование климатических зон, ближний и дальний перенос коррозионных газов). При анализе метеорологических и аэрохимических параметров атмосферы используют усредненные среднегодовые значения величин. Характеристики климатических факторов, воздействующих на коррозию, описаны П.В. Стрекаловым и др. [1, 2].

Для разработки математических моделей прогноза  $K_1$  необходима большая база данных первогодových коррозионных потерь металлов и параметров агрессивности атмосферы в периоды проведения натуральных испытаний. Коррозионные испытания, проведенные в зонах с тропическим и субтропическим климатом, расширили базу характеристик климатических факторов, воздействующих на коррозию, что показано А.А. Михайловым и др. [3, 4]. История развития атмосферных коррозионных исследований, проводимых в ИФХ АН, в последующем ИФХЭ РАН, с 1945 по 2005 г., изложена в работах П.В. Стрекалова и др. [5, 6]. Моделирование атмосферной коррозии металлов с использованием математических моделей, называемых функция доза–ответ (ФДО), и картографирование территорий разных стран впервые осуществлено А.А. Михайловым и др. [7], а история развития моделирования в ИФХЭ РАН этими авторами описана в работе [8].

Необходимо отметить большой вклад, внесенный А.А. Михайловым в разработку ФДО и картографирование территорий по коррозионным потерям металлов, его энтузиазм. Он являлся членом комиссии по обработке базы данных, полученных при проведении коррозионных испытаний по трем международным программам, в местах мира с разным климатом и загрязненностью атмосферы, участвовал в разработке ФДО, включенных в международный стандарт. В 2008 году А.А. Михайлов начал писать книгу «Атмосферная коррозия и защита металлов», которая включала физико-химические основы атмосферной коррозии, развитие математических моделей для прогноза первогодových и долговременных коррозионных потерь, картографирование территорий, защиту металлов от атмосферной коррозии ингибиторами, конверсионными, лакокрасочными и гальваническими покрытиями и ряд других вопросов. В книге по всем темам он предполагал использовать данные, полученные по всему миру. К сожалению, А.А. Михайлов написал практически полностью лишь первые 3 главы. Для остальных глав был написан лишь план их изложения. После его ухода из жизни в 2010 году, написание книги продолжили Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов [9].

Несмотря на достижения в области создания моделей для предсказания первогодových и долговременных коррозионных потерь конструкционных металлов, представленных соответственно в международных стандартах [10] и [11], появилась насущная необходимость разработки новых моделей для более точного прогнозирования потерь металлов на территории РФ.

### **Модели для предсказания первогодových коррозионных потерь конструкционных металлов**

В период 1987–1995 гг. были осуществлены 3 крупные международные программы натуральных атмосферных испытаний материалов. По программе ИСОКОРРАГ 4–6-летние испытания проведены на 52 коррозионных станциях в Англии, Аргентине, Германии, Испании, Канаде, Новой Зеландии, Норвегии, СССР, США, Финляндии, Чехословакии, Швеции и Японии [12]. В рамках этой программы ИФХ АН СССР проводил испытания на Северной, Звенигородской и Дальневосточной коррозионных станциях, а также на временных коррозионных площадках в Антарктиде и Оймяконе. По программе ЕЭК ООН [13, 14] 3–4-летние испытания проводились в 39 местах стран Европы (Чехословакия, Финляндия, Германия, Нидерланды, Норвегия, Швеция, Испания, СССР), а также в Канаде и США. По латиноамериканскому проекту МІСАТ (Аргентина, Бразилия, Венесуэла, Колумбия, Коста-Рика, Куба, Испания, Мексика, Панама, Перу, Португалия, Уругвай, Чили и Эквадор) 3–4-летние испытания проведены в 73 местах [15, 16]. По результатам этих испытаний, охвативших все разнообразие климатических параметров атмосферы мира и широкий интервал аэрохимических параметров, получены обширная база данных коррозионных потерь металлов за первый год экспозиции и параметров агрессивности атмосферы в период

испытаний. По полученным результатам разработаны модели (ФДО) для прогноза первогодových коррозионных потерь металлов, уравнения (1)–(4), представленные в международном стандарте [10] (далее ФДОС).

Для углеродистой стали:

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

где  $f_{St} = 0,150 \cdot (T - 10)$  при  $T \leq 10^\circ\text{C}$ ; при  $T > 10^\circ\text{C}$   $f_{St} = -0,054 \cdot (T - 10)$ ;  $r_{\text{корр}}$  – скорость коррозии металла за первый год, мкм/год;  $T$  – среднегодовая температура,  $^\circ\text{C}$ ;  $RH$  – средняя относительная влажность, %;  $P_d$  – среднегодовое осаждение  $\text{SO}_2$ , мг/( $\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ );  $S_d$  – среднегодовое осаждение  $\text{Cl}^-$ , мг/( $\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ ).

Для цинка:

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

где  $f_{Zn} = 0,038 \cdot (T - 10)$  при  $T \leq 10^\circ\text{C}$ ; при  $T > 10^\circ\text{C}$   $f_{Zn} = -0,071 \cdot (T - 10)$ .

Для меди:

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

где  $f_{Cu} = 0,126 \cdot (T - 10)$  при  $T \leq 10^\circ\text{C}$ ; при  $T > 10^\circ\text{C}$   $f_{Cu} = -0,080 \cdot (T - 10)$ .

Для алюминия:

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

где  $f_{Al} = 0,009 \cdot (T - 10)$  при  $T \leq 10^\circ\text{C}$ ; при  $T > 10^\circ\text{C}$   $f_{Al} = -0,043 \cdot (T - 10)$ .

Во многих странах международный стандарт принят в качестве государственного, в том числе, и в России, но впоследствии ГОСТ ISO 9223-2017 был отменен в связи с введением ГОСТ 9.107-2023.

Рассчитанные (предсказанные) по ФДОС первогодových коррозионные потери металлов ( $K_1^{\text{пр}}$ ) для 30 мест, расположенных от Заполярья до юга Приморского края [17], оказались весьма недостоверными. Это послужило поводом создания для территории России новых ФДО (далее ФДОН).

В основу ФДОН были положены ФДОС. Это связано с тем, что в ФДОС использованы среднегодовые параметры атмосферы  $T$  и  $RH$ , регистрируемые на всех метеостанциях мира. Возможность использования этих параметров вместо времени существования на поверхности металла пленки влаги, определяемого по суммарному времени, в течение которого  $RH \geq 80\%$  при  $T \geq 0^\circ\text{C}$ , доказана исследователями J. Tidblad, A.A. Mikhailov и V. Kusera [18]. Кроме того, в ФДОС учтено сложное влияние температуры: рост коррозионных потерь с повышением  $T$  до некоторого предела  $T_{\text{lim}} \sim 10^\circ\text{C}$ ; дальнейшее увеличение  $T$  приводит к снижению коррозии вследствие радиационного нагрева поверхности материала и ускорения испарения пленок влаги [13, 19]. Эти уникальные результаты, полученные при исследовании соотношения между  $T$ ,  $RH$  и  $TOW$  (продолжительность увлажнения металлов

адсорбционными и фазовыми пленками влаги), имеют большое значение для прогнозирования атмосферной коррозии, несмотря на широкую распространенность и признание концепции *TOW*. В ФДОН кроме *T* и *RH* использовано суммарное за год количество атмосферных осадков (*Prec*, мм), т.к. осадки смывают с поверхности металлов загрязняющие вещества.

### ФДОН для континентальной территории

Для разработки ФДОН использованы базы данных континентальных мест по проекту MICAT [15, 16], а также результаты испытаний в континентальных местах (12 мест) Дальневосточного региона России [17]. Результаты испытаний по программе ISO CORRAG [12] не использованы из-за отсутствия данных *Prec*.

В общем виде ФДОН для континентальных мест можно представить в виде:

$$K_1 = A \cdot [\text{SO}_2]^\alpha \cdot \exp[a \cdot RH + b(T - 10) + c \cdot Prec]. \quad (5)$$

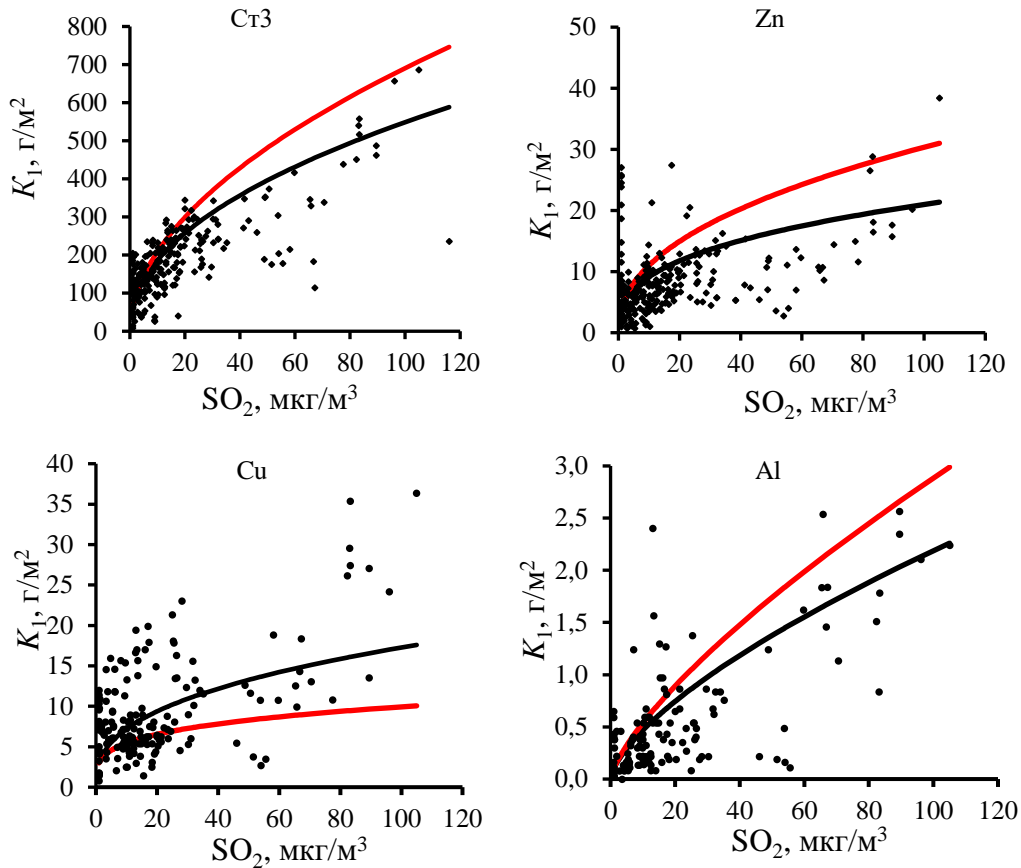
Основным ускорителем коррозии в континентальных местах является загрязненность атмосферы диоксидом серы, которая во всех программах представлена концентрацией ( $[\text{SO}_2]$ ,  $\text{мкг}/\text{м}^3$ ). Однако ни в одной из работ по разработке ФДОС не исследована зависимость  $K_1$  от концентрации  $\text{SO}_2$ . В связи с этим, Ю.М. Панченко и А.И. Маршаков [20] прежде всего исследовали зависимость  $K_1$  от  $[\text{SO}_2]$  для Ст3 и Zn, а Ю.М. Панченко и др. [21] – для Cu и Al (Рисунок 1). На этом же рисунке изображены зависимости  $K_1 \sim [\text{SO}_2]$  в соответствии с ФДОС, то есть с уравнениями (1)–(4).

Разброс точек на Рисунке 1 обусловлен, прежде всего, влиянием на коррозию метеорологических факторов атмосферы, существенно отличающихся для мест испытаний при равных/приблизительно равных  $[\text{SO}_2]$ . Тем не менее, зависимость  $K_1 \sim [\text{SO}_2]^\alpha$  для ФДОН является более достоверной, чем для ФДОС.

Величины коэффициентов  $a$ ,  $b$  (для  $T \leq 10^\circ\text{C}$  и  $T > 10^\circ\text{C}$ ) и  $c$  в уравнении (5) были определены путем анализа влияния на коррозию каждого из параметров агрессивности атмосферы и подбора сочетания различных величин коэффициентов [20, 21]. Полученные величины коэффициентов представлены в Таблице 1. Отметим, что коэффициент при *Prec* оказался отрицательным только для алюминия, что можно объяснить влиянием на его коррозию мощного эффекта дождей.

С использованием параметров агрессивности атмосферы мест испытаний для всех металлов дан расчет величин  $K_1^{\text{пр}}$  по ФДОН (уравнение (5)) и по ФДОС – первая составляющая уравнений (1)–(4). Дано сопоставление рассчитанных и экспериментальных величин; например, потерь углеродистой стали в местах проекта MICAT (Рисунок 2) и программы РФ (Рисунок 3). На рисунках показан интервал относительных ошибок  $K_1^{\text{пр}}$  равный  $\pm 30\%$ , но по стандарту [10] допустимыми считаются ошибки расчета от  $-33\%$  до  $+50\%$  (для стали, Zn, Cu) и от  $-50\%$  до  $+100\%$

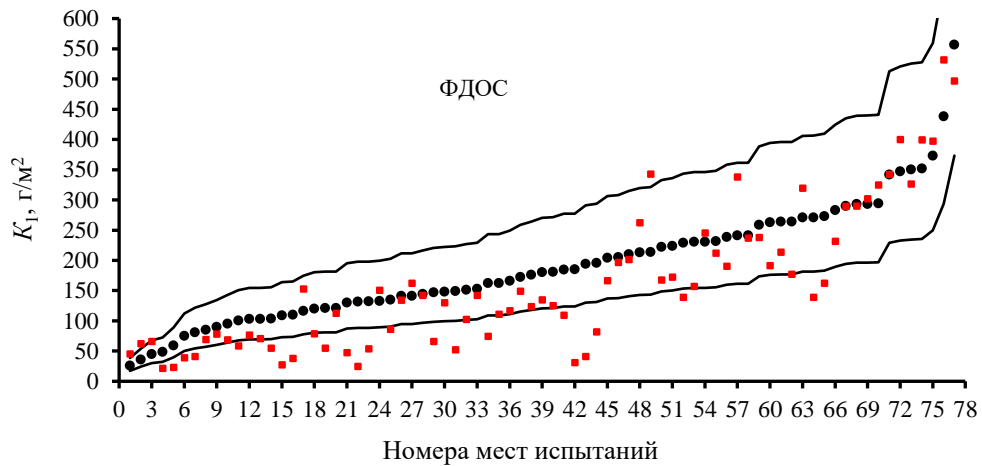
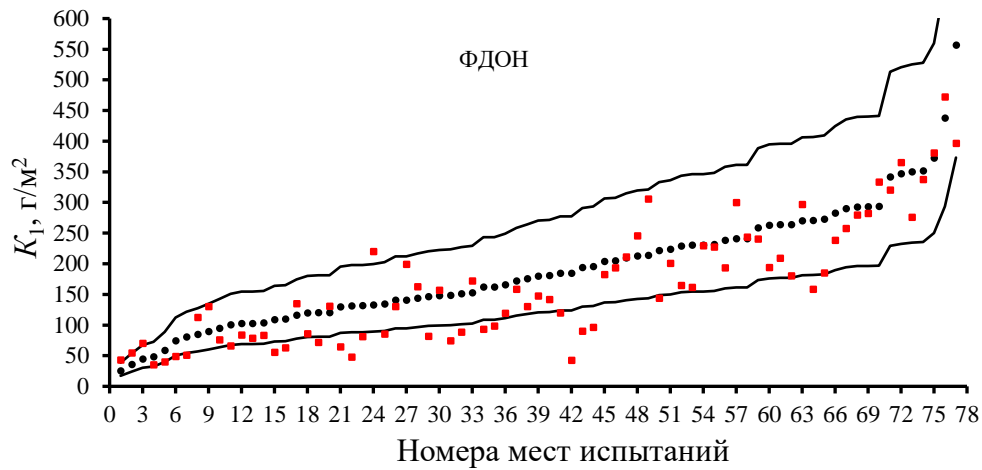
(для Al). При таких допустимых ошибках достоверность  $K_1^{\text{ФДОН}}$  по ФДОН лучше, чем по ФДОС.



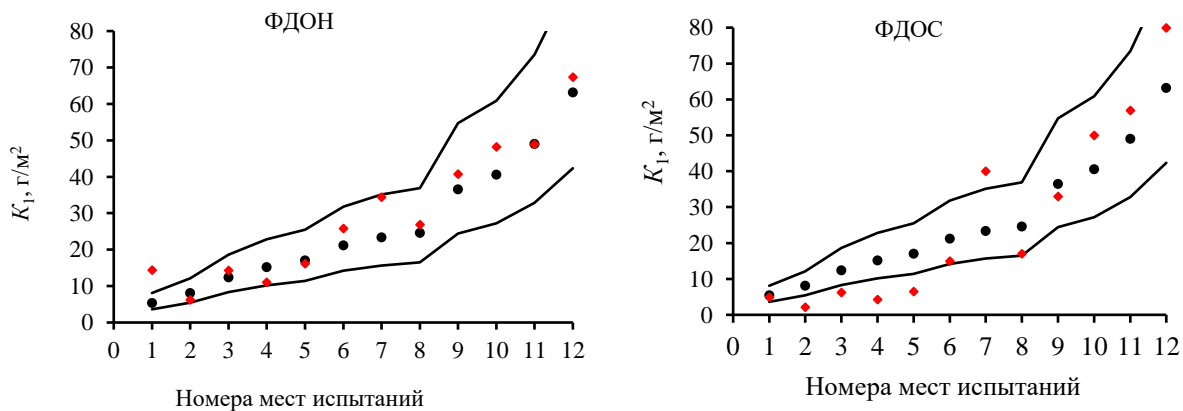
**Рисунок 1.** Зависимости коррозионных потерь за первый год ( $K_1$ ) Ст3, Zn, Cu, Al от концентрации  $\text{SO}_2$ , соответствующие ФДОН (—) и ФДОС (—).

**Таблица 1.** Значения величин коэффициентов, входящих в уравнение (5) [20, 21].

Коэффициент	Ст3	Zn	Cu	Al
$A$	7,7	0,71	0,50	0,01
$a$	0,47	0,28	0,38	0,67
$a$	0,024	0,022	0,025	0,039
$b$ для $T \leq 10^\circ\text{C}$	0,095	0,045	0,085	0,032
$b$ для $T > 10^\circ\text{C}$	-0,095	-0,085	-0,040	-0,065
$c$	0,00056	0,0001	0,0003	-0,0001



**Рисунок 2.** Углеродистая сталь. Программа МІСАТ. Сопоставление  $K_1^{\text{пр}}$  (■) по ФДОН и ФДОС с  $K_1^{\text{экс}}$  (●) в местах испытаний. Тонкие линии – погрешность расчета  $\pm 30\%$ .



**Рисунок 3.** Углеродистая сталь. Программа РФ. Сопоставление  $K_1^{\text{пр}}$  (■) по ФДОН и ФДОС с  $K_1^{\text{экс}}$  (●) в местах испытаний. Тонкие линии – погрешность расчета  $\pm 30\%$ .

Предсказанные по ФДОН потери всех металлов более достоверные, что свидетельствует о некотором преимуществе ФДОН в сравнении с ФДОС не только для мест по программе РФ, но и для мест по международным программам.

Для подтверждения приоритетности ФДОН для стали и цинка Ю.М. Панченко и др. применили методы статистического анализа для оценки достоверности предсказаний коррозионных потерь по программам UN/ECE и РФ [22, 23]. Используются следующие основные критерии (обозначая  $K_1^{\text{экс}}$  как переменная  $x$ ,  $K_1^{\text{пр}}$  – как переменная  $y$ ):

1. Стандартный коэффициент детерминации  $R_{\text{ст}}$ :

$$R_{\text{ст}} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left[ \sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}} = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\left[ \left( \sum x_i^2 - n(\bar{x})^2 \right) \left( \sum y_i^2 - n(\bar{y})^2 \right) \right]^{1/2}}, \quad (6)$$

где  $\bar{x}$  – среднее арифметическое значений  $x_i$ ,  $\bar{y}$  – среднее арифметическое значений  $y_i$ ,  $n$  – количество наблюдений.

2. Обобщенный коэффициент детерминации  $R_{\text{нов}}^2$ :

$$R_{\text{нов}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \left( y_i - \frac{(yx)_{\text{cp}}}{(x^2)_{\text{cp}}} x_i \right)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2}, \quad (7)$$

где  $(yx)_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i x_i$ ,  $(x^2)_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2$ .

3. Средняя относительная ошибка MAPE (Mean Absolute Percentage Error):

$$\text{MAPE}(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{|x_i|} \cdot 100. \quad (8)$$

4. Симметричная средняя абсолютная процентная погрешность SMAPE (Symmetric Mean Absolute Percentage Error):

$$\text{SMAPE}(\%) = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{|x_i| + |y_i|} \cdot 100. \quad (9)$$

Показано [22, 23], что применять стандартный коэффициент детерминации  $R_{\text{ст}}^2$  (уравнение (6)) не рекомендуется, так как этот критерий свидетельствует о степени приближения распределения точек к некоторой прямой. Но при точном прогнозе  $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$ , то есть, точки должны располагаться на этой линии с угловым

коэффициентом, равным 1. Критерием оценки приближения точек к этой линии является обобщенный коэффициент детерминации  $R_{\text{нов}}^2$  (уравнение (7)).

Показано также, что оценка достоверности ФДО только на основании средней относительной ошибки МАРЕ (уравнение (8)) может привести к некорректным выводам, что связано со значительным влиянием единичных, но больших отклонений  $K_1^{\text{пр}}$  от  $K_1^{\text{экс}}$ , а также с погрешностью при определении  $K_1^{\text{экс}}$ . В связи с этим, разброс данных относительно прямой  $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$  рекомендуется оценивать по величине SMAPE (уравнение (9)). Вместе с тем, при анализе завышенных и заниженных значений  $K_1^{\text{пр}}$  в каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы целесообразно использовать средние величины относительных ошибок для  $y_i > x_i$  (+ $\delta$ ) и для  $y_i < x_i$  (- $\delta$ ):

$$+\delta = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \delta_i \text{ и } -\delta = \frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^{n-m} \delta_i,$$

где  $\delta_i$  (%) =  $[(y_i - x_i) / x_i] \cdot 100$ ,  $m$  – число точек с  $\delta_i > 0$ .

Таким образом, в работах [22, 23] впервые дан анализ статистическим показателям, характеризующих свойства разработанных ФДО.

Включение в работе [22] данных мест испытаний по программе ЕЭК ООН, отличающихся по агрессивности от мест по проекту МІСАТ, привело к необходимости корректировки отдельных величин коэффициентов для стали и цинка (в Таблице 2 они отмечены курсивом). Оказалось, что это привело к большей достоверности расчета  $K_1^{\text{пр}}$  в целом для всех мест.

**Таблица 2.** Значения величин коэффициентов, входящих в уравнение (5) [23].

Коэффициент	Ст3	Zn	Cu	Al
<i>A</i>	7,7	0,45	0,50	0,01
<i>α</i>	0,47	0,36	0,38	0,67
<i>a</i>	0,024	0,023	0,025	0,039
<i>b</i> для $T \leq 10^\circ\text{C}$	0,095	0,025	0,085	0,032
<i>b</i> для $T > 10^\circ\text{C}$	-0,065	-0,055	-0,055*	-0,065
<i>c</i>	0,00056	0,00035	0,0003	-0,0001

На основании анализа рассчитанных статистических показателей показано, что для континентальных территорий мира наиболее достоверными являются коррозионные потери всех металлов за первый год, полученные по ФДОН, разработанных на установленной связи  $K = f([\text{SO}_2])$ .

В работе [23] даны результаты сопоставления  $K_1^{\text{пр}}$ , рассчитанных по ФДОН и ФДОС, с  $K_1^{\text{экс}}$  в интервалах коррозионной агрессивности атмосферы С1÷С5 в соответствии со стандартом [10] и с дополнительными градациями для категории С2,

предложенными в работе [24]. Полученные результаты свидетельствуют, что  $K_1^{пр}$  по ФДОС в большем числе мест имеют заниженные значения, выходящие за допустимый интервал относительной ошибки:  $-33\%$  (для стали, Zn, Cu) и  $-50\%$  (для Al). Оценка достоверности  $K_1^{пр}$  по ФДОН и ФДОС для мест испытаний в среднем для всех категорий коррозионной агрессивности атмосферы представлена относительными ошибки  $MARE = \delta_{ср}, -\delta$  и  $+\delta$  (Таблица 3).

**Таблица 3.** Относительные ошибки ( $\delta_{ср}, -\delta, +\delta, \%$ ) предсказаний  $K_1$ , рассчитанных по ФДОН и ФДОС.

Металл	ФДОН			ФДОС		
	$\delta_{ср}$	$-\delta$	$+\delta$	$\delta_{ср}$	$-\delta$	$+\delta$
Ст3	23,7	-20,6	31,2	33,6	-35,9	25,2
Zn	27,7	-25,6	28,9	31,7	-33,0	29,9
Cu	46,8	-35,7	58,0	58,9	-61,4	40,0
Al	56,4	-31,9	85,7	51,1	-52,3	43,4

Таким образом, в работе [23] впервые представлены численные значения  $K_1^{пр}$ , рассчитанные по ФДОС и ФДОН, дано их сопоставление с  $K_1^{экс}$  для каждого места испытаний. Впервые для полученных больших массивов данных  $K_1^{пр}$  для каждого металла рассчитаны статистические показатели MARE. На основании полученных  $-\delta$  и  $+\delta$  установлено, что достоверные  $K_1^{пр}$  с большей вероятностью можно получить:

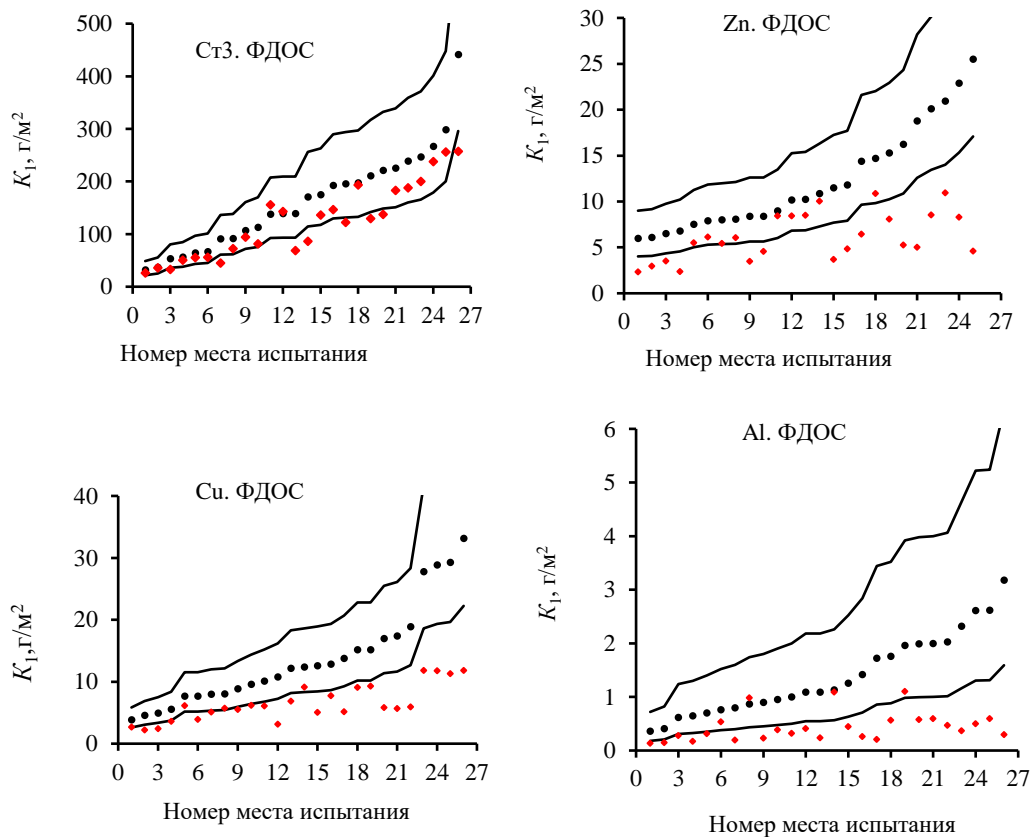
- для углеродистой стали по ФДОН для всех категорий коррозионной агрессивности атмосферы, по ФДОС – для категорий С2-3, С3 и С4;
- для цинка по ФДОН и ФДОС для всех категорий агрессивности атмосферы, где проводились испытания: С2-2, С2-3, С3 и С4;
- для меди только по ФДОН;
- для алюминия по ФДОН для мест испытаний с коррозионной агрессивностью С2-1, С2-2, С2-3 и С3, а по ФДОС – только для категорий С2-1 и С2-2.

#### *ФДОН для мест с атмосферой, содержащей $SO_2$ и $Cl^-$*

В атмосфере континентальных мест испытаний, как правило, не присутствуют морские соли, в связи с чем была возможность в первом приближении оценить влияние  $SO_2$  на коррозию металлов. В приморских местах атмосфера в разной степени загрязнена  $SO_2$ , в присутствии которого не представилось возможным установить связь  $K=f([Cl])$ , что усложнило разработку ФДО для приморских мест.

ФДОС представляют сумму коррозионных эффектов за счет агрессивных  $SO_2$  и  $Cl^-$ , при этом для каждого агрессивного агента влияние климатических факторов различное. В работе [25] показано, что использование ФДОС для многих приморских

мест мира приводит к недостоверным  $K_1^{\text{пр}}$  для всех металлов. На Рисунке 4 представлено сопоставление  $K_1^{\text{пр}}$  с  $K_1^{\text{экс}}$  для 26 приморских мест России, а именно, на побережьях морей Северного и Тихого океанов, Баренцева моря (Северная коррозионная станция) и Черного моря (г. Геленджик), для которых параметры агрессивности атмосферы представлены в работах [17, 26]. Рассчитанные по ФДОС  $K_1^{\text{пр}}$  для всех металлов, особенно для Cu и Al, существенно ниже  $K_1^{\text{экс}}$  (Рисунок 4).



**Рисунок 4.** Сопоставление  $K_1^{\text{пр}}$  (♦), рассчитанных по ФДОС, с  $K_1^{\text{экс}}$  (●) для 26 приморских мест РФ. Тонкие линии – линии относительных ошибок  $-33\%$  и  $+50\%$  для Ст3, Zn, Cu и  $-50\%$  и  $+100\%$  для Al.

В связи с этим, была разработана ФДОН для приморских мест на территории РФ [25]. Были предложены 4 вида моделей, в которых учитывалось одинаковое влияние климатических факторов на коррозию в присутствии  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}^-$ , что приводило к упрощению моделей. В этих ФДО был учтен «моющий» эффект дождей, т. к. периодическое очищение поверхности от морских солей существенно сказывается на коррозии металлов. По результатам сопоставления  $K_1^{\text{пр}}$  с  $K_1^{\text{экс}}$  и оценок статистических критериев была выбрана модель:

$$K_1 = A \cdot \left\{ [\text{SO}_2]^\alpha + [k\text{Cl}]^\beta \right\} \cdot \exp[a \cdot RH + b(T - 10) + c \cdot \text{Prec}], \quad (10)$$

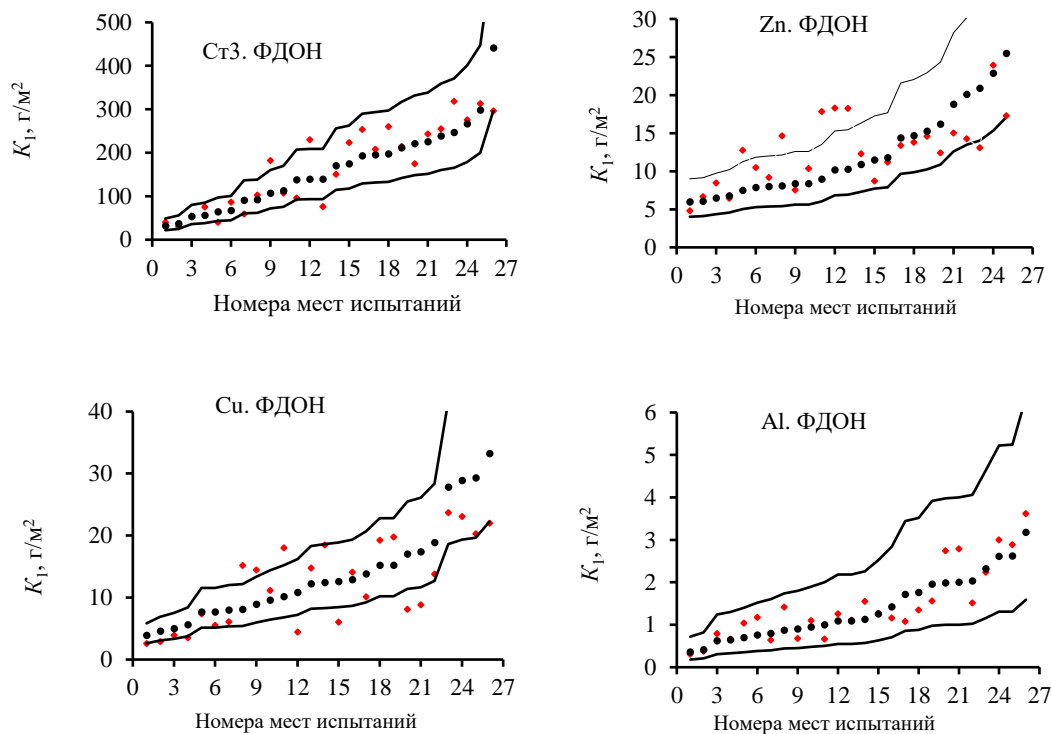
где  $k$  – коэффициент, учитывающий моющий эффект дождей,  $[Cl]$  – скорость осаждения хлоридов, определенная методом «влажная свеча».

Величины коэффициентов  $A$ ,  $\alpha$ ,  $a$ ,  $b$  (для двух температурных интервалов) и  $c$  для каждого металла представлены в Таблице 2. Величины коэффициентов  $k$  и  $\beta$  были определены анализом статистических показателей для множественных их сочетаний. В Таблице 4 даны численные значения  $\beta$  и  $k^\beta$  с учетом, что  $[kCl]^\beta = k^\beta \cdot [Cl]^\beta$ .

**Таблица 4.** Значения коэффициентов, входящих в уравнение (10).

Коэффициент	Сталь	Цинк	Медь	Алюминий
$k^\beta$	0,68	0,64	0,61	0,46
$\beta$	0,58	0,51	0,62	0,85

На Рисунке 5 даны сопоставления  $K_1^{пр}$ , рассчитанных по уравнению (10) с учетом величин коэффициентов, представленных в Таблицах 2 и 4, с  $K_1^{экс}$  для приморских мест РФ.



**Рисунок 5.** Сопоставление  $K_1^{пр}$  (♦), рассчитанных по ФДОН, с  $K_1^{экс}$  (●) для 26 приморских мест РФ. Тонкие линии – линии относительных ошибок –33% и +50% для Ст3, Zn, Cu и –50% и +100% для Al.

Рассчитанные  $K_1^{\text{пр}}$  по ФДОН в сравнении с  $K_1^{\text{пр}}$  по ФДОС (Рисунок 5) лишь в незначительном числе мест выходят за пределы допустимых ошибок. Согласно статистическим критериям (Таблица 5), можно сделать выводы:

1. Для ФДОН значения  $R_{\text{нов}}^2$ , показывающего отклонение точек ( $K_1^{\text{экс}}:K_1^{\text{пр}}$ ) относительно прямой  $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$  близко к 0. Это значит, что ФДОН дает небольшой симметричный разброс точек вокруг линии  $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$  как при малых, так и при больших величинах  $K_1^{\text{пр}}$ .

2. Значения MAPE и SMAPE в случае стали меньше, а в случае Zn, Cu и Al – существенно меньше для предсказаний ФДОН, чем для предсказаний по ФДОС.

Таким образом, статистические показатели свидетельствуют, что для территории РФ ФДОН дают более точный прогноз в сравнении с ФДОС.

**Таблица 5.** Значения статистических показателей достоверности  $K_1^{\text{пр}}$ , рассчитанных по ФДОС и ФДОН.

Металл	$R_{\text{нов}}^2$		MAPE, %		SMAPE, %	
	ФДОС	ФДОН	ФДОС	ФДОН	ФДОС	ФДОН
Ст3	0,75	0,002	23,8	24,3	28,6	24,1
Zn	0,88	0,03	45,2	30,3	63,2	26,3
Cu	0,96	0,25	47,6	35,9	64,9	38,0
Al	0,94	0,04	64,2	23,5	100,6	22,4

ФДОН (уравнение (10)) с величинами коэффициентов  $A$ ,  $\alpha$ ,  $a$ ,  $b$ , полученных для мест с не морской атмосферой, и дополненными коэффициентами  $k^\beta$  и  $\beta$ , рассчитанными для мест с морской атмосферой, являются ФДОН для всех типов атмосфер (уравнения (11)–(14)):

Для стали

$$K_1 = 7,7 \left\{ [\text{SO}_2]^{0,47} + 0,68 [\text{Cl}]^{0,58} \right\} \cdot \exp(0,024RH + 0,095(T - 10) + 0,00035Prec), T \leq 10^\circ\text{C} \quad (11)$$

$$K_1 = 7,7 \left\{ [\text{SO}_2]^{0,47} + 0,68 [\text{Cl}]^{0,58} \right\} \cdot \exp(0,024RH - 0,065(T - 10) + 0,00035Prec), T > 10^\circ\text{C}$$

Для цинка

$$K_1 = 0,45 \left\{ [\text{SO}_2]^{0,36} + 0,64 [\text{Cl}]^{0,51} \right\} \cdot \exp(0,023RH + 0,025(T - 10) + 0,00035Prec), T \leq 10^\circ\text{C} \quad (12)$$

$$K_1 = 0,45 \left\{ [\text{SO}_2]^{0,36} + 0,64 [\text{Cl}]^{0,51} \right\} \cdot \exp(0,023RH - 0,055(T - 10) + 0,00035Prec), T > 10^\circ\text{C}$$

Для меди

$$K_1 = 0,5 \left\{ [\text{SO}_2]^{0,38} + 0,61[\text{Cl}]^{0,62} \right\} \cdot \exp(0,025RH + 0,095(T - 10) + 0,0003Prec), \quad T \leq 10^\circ\text{C}$$

$$K_1 = 0,5 \left\{ [\text{SO}_2]^{0,38} + 0,61[\text{Cl}]^{0,62} \right\} \cdot \exp(0,025RH - 0,065(T - 10) + 0,0003Prec), \quad T > 10^\circ\text{C}$$
(13)

Для алюминия

$$K_1 = 0,01 \left\{ [\text{SO}_2]^{0,67} + 0,46[\text{Cl}]^{0,85} \right\} \cdot \exp(0,039RH + 0,032(T - 10) + 0,0001Prec), \quad T \leq 10^\circ\text{C}$$

$$K_1 = 0,01 \left\{ [\text{SO}_2]^{0,67} + 0,46[\text{Cl}]^{0,85} \right\} \cdot \exp(0,039RH - 0,065(T - 10) + 0,0001Prec), \quad T > 10^\circ\text{C}$$
(14)

Разработанные ФДОН внесены в ГОСТ 9.107-2023 [27].

В работе [25] сделана проверка возможности применения ФДОС и ФДОН для предсказания  $K_1^{\text{пр}}$  для разных мест мира по проекту МІСАТ. Полученные результаты свидетельствуют, что ФДОС, как и ФДОН, не могут быть рекомендованы для предсказания  $K_1$  в пределах допустимых ошибок в любых приморских регионах мира, особенно для мест с высокой агрессивностью атмосферы. Видимо, главной причиной невозможности разработки надежных ФДО по представленным данным  $K_1^{\text{эк}}$  является неодинаковая ориентация образцов во всех местах испытаний к преимущественным направлениям морского ветра, являющегося источником выноса в атмосферу хлоридов – главного коррозионного реагента. Для разработки надежных ФДО для любых приморских регионов мира необходимы значения  $K_1^{\text{эк}}$ , полученные при установке образцов к преобладающим направлениям морского ветра.

*ФДО для оценки категорий коррозионной агрессивности атмосферы мест испытаний*

Результаты сопоставления  $K_1^{\text{пр}}$  по ФДОН и ФДОС с экспериментальными значениями, представленные для континентальных и приморских мест с различной загрязненностью воздуха диоксидом серы, свидетельствуют о существенном несоответствии с  $K_1^{\text{эк}}$  в отдельных местах. Это возможно связано не только с несовершенством моделей, но и множеством объективных причин, обобщенных в работе [25]. К ним можно отнести: не полный учет факторов агрессивности атмосферы и их синергетического эффекта, влияния мощного действия дождей, ориентация образцов по отношению к источнику загрязнению воздуха диоксидом серы и/или к выносу морских солей, разные методики оценки содержания  $\text{SO}_2$  в воздухе (концентрация ( $\text{мкг}/\text{м}^3$ ) или скорость осаждения ( $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ )), и скорости осаждения хлоридов («влажная свеча» или «сухое полотно») и т. д. Кроме того, не исключена неточность определения величин  $K_1^{\text{эк}}$  из-за не соблюдения методик подготовки образцов и их травления после экспозиции. Все эти причины невозможно исключить при разработке моделей, позволяющих прогнозировать  $K_1$  в допустимых интервалах относительных ошибок.

Для практических целей большой интерес представляет корректная оценка категории коррозионной агрессивности атмосферы. Категории коррозионной агрессивности атмосферы являются технической характеристикой, которая обеспечивает правильный выбор металлических материалов и защитных мер в зависимости от конкретного применения изделия. Категории определяются по величинам наблюдаемых коррозионных потерь за первый год, то есть по величине  $K_1^{\text{ЭКС}}$  [10]. Каждой категории соответствует интервал величин  $K_1^{\text{ЭКС}}$  (Таблица 6) [10]. Представленные интервалы величин  $K_1^{\text{ЭКС}}$  достаточно большие.

**Таблица 6.** Интервалы коррозионных потерь массы/коррозионных поражений для категорий коррозионной агрессивности атмосферы.

Категория	Коррозионные потери за первый год, $K_1$				
	Единицы измерения	Углеродистая сталь	Цинк	Медь	Алюминий
C1	г/(м <sup>2</sup> ·год)	$r_{\text{corr}} \leq 10$	$r_{\text{corr}} \leq 0,7$	$r_{\text{corr}} \leq 0,9$	Незначит.
	мкм/год	$r_{\text{corr}} \leq 1,3$	$r_{\text{corr}} \leq 0,1$	$r_{\text{corr}} \leq 0,1$	–
C2	г/(м <sup>2</sup> ·год)	$10 < r_{\text{corr}} \leq 200$	$0,7 < r_{\text{corr}} \leq 5$	$0,9 < r_{\text{corr}} \leq 5$	$r_{\text{corr}} \leq 0,6$
	мкм/год	$1,3 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$0,1 < r_{\text{corr}} \leq 0,7$	$0,1 < r_{\text{corr}} \leq 0,6$	–
C3	г/(м <sup>2</sup> ·год)	$200 < r_{\text{corr}} \leq 400$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 15$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 12$	$0,6 < r_{\text{corr}} \leq 2$
	мкм/год	$25 < r_{\text{corr}} \leq 50$	$0,7 < r_{\text{corr}} \leq 2,1$	$0,6 < r_{\text{corr}} \leq 1,3$	–
C4	г/(м <sup>2</sup> ·год)	$400 < r_{\text{corr}} \leq 650$	$15 < r_{\text{corr}} \leq 30$	$12 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$2 < r_{\text{corr}} \leq 5$
	мкм/год	$50 < r_{\text{corr}} \leq 80$	$2,1 < r_{\text{corr}} \leq 4,2$	$1,3 < r_{\text{corr}} \leq 2,8$	–
C5	г/(м <sup>2</sup> ·год)	$650 < r_{\text{corr}} \leq 1500$	$30 < r_{\text{corr}} \leq 60$	$25 < r_{\text{corr}} \leq 50$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 10$
	мкм/год	$80 < r_{\text{corr}} \leq 200$	$4,2 < r_{\text{corr}} \leq 8,4$	$2,8 < r_{\text{corr}} \leq 5,6$	–
CX	г/(м <sup>2</sup> ·год)	$1500 < r_{\text{corr}} \leq 5500$	$60 < r_{\text{corr}} \leq 180$	$50 < r_{\text{corr}} \leq 90$	$r_{\text{corr}} > 10$
	мкм/год	$200 < r_{\text{corr}} \leq 700$	$8,4 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$5,6 < r_{\text{corr}} \leq 10$	–

Ю.М. Панченко и др. в работе [28] рассмотрели возможность использования ФДОН и ФДОС для прогноза величин  $K_1^{\text{МР}}$ , соответствующих интервалам  $K_1^{\text{ЭКС}}$  в каждой категории. Были использованы результаты программ UNECE, RF и проекта МІСАТ. В каждом месте было проведено от 1 до 4-х однолетних испытаний типовых металлов, общее количество которых дано в Таблице 7, а интервалы параметров агрессивности атмосферы и величин  $K_1^{\text{ЭКС}}$  для этих мест в Таблицах 8 и 9 соответственно.

Сопоставление рассчитанных и экспериментально определенных категорий агрессивности для мест с не морской и морской атмосферой представлено на Рисунках 6 и 7 соответственно. Оценить достоверность совпадений категорий по  $K_1^{\text{МР}}$

и по  $K_1^{\text{экс}}$  можно по расположению точек ( $K_1^{\text{экс}}$ ;  $K_1^{\text{пр}}$ ) на координатном поле этих рисунков. При совпадении категорий, оцененных по  $K_1^{\text{пр}}$ , с определенными по  $K_1^{\text{экс}}$ , точки ( $K_1^{\text{экс}}$ ;  $K_1^{\text{пр}}$ ) располагаются в квадратах, ограниченных интервалами величин  $K$  соответствующей категории. При переходе от одной категории к другой точки ( $K_1^{\text{экс}}$ ;  $K_1^{\text{пр}}$ ) лежат на линии  $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$ , или их отклонение от линии допустимо в пределах относительных ошибок от  $-33\%$  до  $+50\%$  для стали, Zn, Cu и от  $-50\%$  до  $+100\%$  для Al.

**Таблица 7.** Количество однолетних испытаний по программам.

Атмосфера	MICAT			UNECE		RF		Общее количество	
			Ст3						
Не морская	60		81	17		158			
Морская	121		нет	26		147			
Zn									
Не морская	57		95	15		167			
Морская	97		нет	24		121			
Cu									
Не морская	60		27	17		104			
Морская	106		нет	26		132			
Al									
Не морская	53		нет	16		69			
Морская	96		нет	26		122			

**Таблица 8.** Интервалы климатических и аэрохимических параметров условий испытаний в не морской и морской атмосферах.

Атмосфера	$T, ^\circ\text{C}$		$RH, \%$		$Prec, \text{мм}$		$[\text{SO}_2], \text{мкг/м}^3$		$[\text{Cl}], \text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$	
	мин	макс	мин	макс	мин	макс	мин	макс	мин	макс
Не морская	-16,6	27	33	90	17	3237	1	83,3	0	2,5
Морская	-13,0	30,4	54	91	13	4392	1	72,2	2,7	376

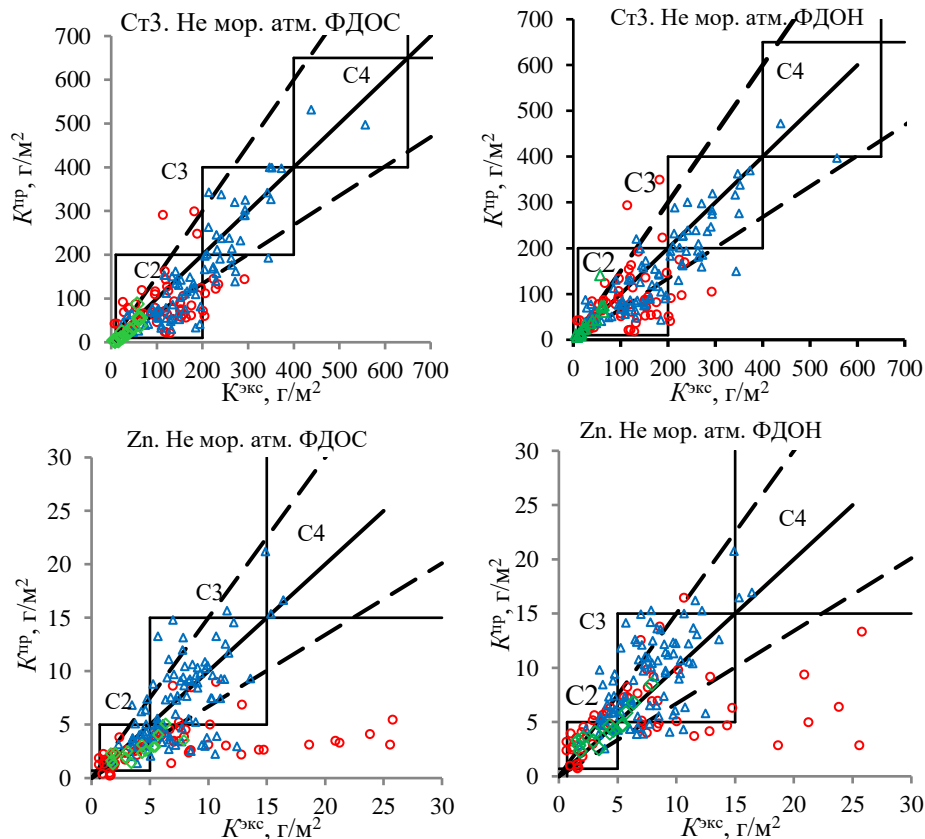
Показана возможность применения ФДОС и ФДОН для оценки коррозионной агрессивности не морской атмосферы категорий С1–С3 по отношению к стали, Zn, Cu и категорий С1–С2 по отношению к Al. В местах с морской атмосферы возможно прогнозирование категорий С1–С4 по отношению к Ст3, Zn, Cu и категорий С1–С3

по отношению к Al в различных климатических регионах мира. Для территории России приоритетными являются ФДОН.

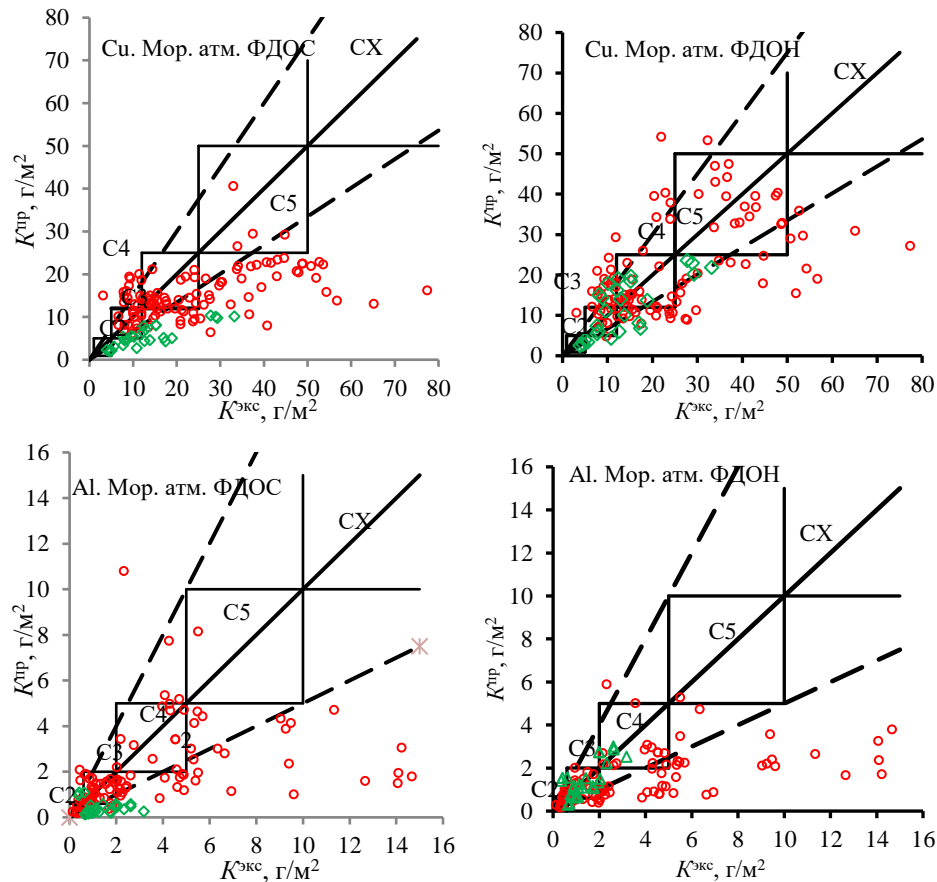
**Таблица 9.** Интервалы годовых коррозионных потерь металлов в не морских и морских атмосферах.

Атмосфера	$K^{экс}$ , г/м <sup>2</sup>							
	Сталь		Цинк		Медь		Алюминий	
	мин	макс	мин	макс	мин	макс	мин	макс
Не морская	5,4	557	0,65	25,78	0,76	27,87	0,027	2,73
Морская	32,5	3207	1,01	78,55	3,14	77,41	0,14	14,66

В этой же работе авторы приводят доказательства возможного завышения  $K_1^{экс}$  для категорий высокой агрессивности.



**Рисунок 6.** ФДОС и ФДОН. Не морская атмосфера. Сопоставление  $K^{пр}$  с  $K^{экс}$  и категорий, оцененных по  $K^{пр}$ , с категориями, определенными по  $K^{экс}$ . Интервал относительных ошибок (---). Линия (—)  $K^{пр} = K^{экс}$ . Данные по программам MICAT (○), ECE/UN (△), РФ (◇).



**Рисунок 7.** ФДОС и ФДОН. Морская атмосфера. Сопоставление  $K^{np}$  с  $K^{экс}$  и категорий, оцененных по  $K^{np}$ , с категориями, определенными по  $K^{экс}$ . Интервал относительных ошибок (---). Линия (—)  $K^{np} = K^{экс}$ . Данные по программам MICAT (○), ECE/UN (△), РФ (◇).

В работах [22, 23, 28] объяснены причины преимущества ФДОН по сравнению с ФДОС:

1. При разработке ФДОС статистическим критерием достоверности  $K_1^{np}$  использован стандартный коэффициент детерминации  $R_{ст}^2$ , согласно которому оценивалось распределение точек ( $K_1^{экс}$ ;  $K_1^{np}$ ) вдоль любой прямой, вместо обобщенного коэффициента детерминации  $R_{нов}^2$ , оценивающего распределение точек вдоль прямой  $K_1^{np} = K_1^{экс}$ .

2. Не использованы критерии средней относительной ошибки MAPE и симметричной средней абсолютной процентной погрешности SMAPE.

3. Для ФДОС дано соотношение пересчета концентрации  $SO_2$ ,  $мкг/м^3$  ( $P_{d,c}$ ), в скорость осаждения  $SO_2$ ,  $мг/(м^2 \cdot сут)$  ( $P_{d,p}$ ), с учетом коэффициента 0,8 согласно стандарту [10]. В российском стандарте [29] на основе ранних исследований дано обратное соотношение:  $[SO_2] = 1$   $мкг/м^3$  соответствует  $[SO_2] = 0,8$   $мг/(м^2 \cdot сут)$ . Это соотношение подтверждено исследованиями, проведенными в 80–90-х гг. прошлого столетия на коррозионных станциях ИФХЭ РАН, и внесено в новый российский

стандарт [27]. Применение заниженного коэффициента привело к заниженным  $K_1^{\text{пр}}$  по ФДОС.

4. В ФДОС нет ограничения использования величин  $P_{d,p} < 1$  мг/(м<sup>2</sup>·сут). Применение таких величин недопустимо, так как учет влияния климатических факторов возможен только при  $P_{d,p} \geq 1$  мг/(м<sup>2</sup>·сут). При использовании  $P_{d,p} < 1$  мг/(м<sup>2</sup>·сут) уменьшается вклад в величину  $K_1$  климатических факторов, а при  $P_{d,p} = 0$  в местах с не морской атмосферой  $K_1^{\text{пр}} = 0$ .

*Модель прогноза коррозионных потерь за первый год на основе алгоритма «случайный лес»*

М.А. Гаврюшина и др. [30, 31] разработали модели прогноза  $K_1$  стали и алюминия на основе алгоритма «случайный лес», являющегося одним из популярных методов машинного обучения [32]. Была использована база данных (БД) международных программ ISO CORRAG, MICAT, ECE/UN и программ РФ. В набор данных вошли  $K_1^{\text{экс}}$  и параметры  $T$ ,  $RH$ ,  $[SO_2]$ ,  $[Cl^-]$  и  $Prec$ . Реализация алгоритма «случайный лес» и расчет важности признаков, показывающих их влияние на величину прогноза коррозионных потерь, проводилась при помощи библиотеки scikit-learn [33]. Обучение деревьев проводилось на основе обучающей выборки, которая составляет 70% от всей базы данных.

Для прогноза  $K_1$  каждого металла были разработаны две модели: в открытой атмосфере в различных регионах мира (модель F1) и только в континентальных районах мира (модель F2). В первой модели наиболее важным признаком для получения достоверного значения  $K_1$  стали является скорость осаждения хлоридов, а для  $K_1$  алюминия – величина относительной влажности воздуха. В случае второй модели (для континентальных районов) наибольшее значение для правильного предсказания  $K_1$  обоих металлов имеет содержание  $SO_2$  в воздухе. Надо подчеркнуть, что важность признаков в моделях «случайный лес» не всегда совпадает с ранжированием параметров атмосферы по степени их влияния на процесс коррозии металла. Значения важности признаков определяют параметры, которые наиболее значимы для получения достоверного прогноза с помощью модели, обученной на конкретной базе данных.

С использованием статистических критериев  $R_{\text{нов}}^2$ , MAPE, SMAPE (уравнения (6)–(9)) проведено сравнение точности предсказаний  $K_1$  стали и алюминия по моделям F1 и ФДОС в различных регионах мира и по моделям F2 и ФДОС только в континентальных районах (Таблица 10). В этой таблице приведены также значения специального критерия «процент удовлетворительных значений» (PSV) величины  $K_1^{\text{пр}}$ :

$$PSV = (M / N) \cdot 100\%,$$

где  $M$  – число удовлетворительных значений  $K_1^{\text{пр}}$ . Такими значениями  $K_1^{\text{пр}}$  считаются те, которые соответствуют интервалу неопределенности расчета первогодových

коррозионных потерь металла по стандарту [10]. Чем ближе PSV к 100%, тем большее число  $K_1^{\text{пр}}$  соответствует допустимому интервалу ошибок, и, следовательно, модель является более достоверной.

**Таблица 10.** Значения статистических критериев достоверности предсказаний  $K_1$  стали и алюминия по моделям «случайные лес» (RF1 и RF2) и функциям доза–ответ (ФДОС и ФДОН).

Металл	Число объектов в БД		Модель	$R_{\text{new}}^2$	MAPE, %	SMAPE, %	PSV, %
	Общее	Тест					
Сталь	524	158	RF1	0,36	39	29	75
			ФДОС	0,50	44	40	60
	152	46	RF2	0,026	29	25	78
			ФДОН	0,40	37	47	57
Al	425	128	RF1	0,59	76	52	68
			ФДОС	0,52	101	71	50
	52	16	RF2	0,001	49	42	81
			ФДОН	0,03	51	53	56

Как следует из Таблицы 10, достоверность обеих моделей «случайный лес» существенно лучше, чем функций «доза–ответ», согласно всем статистическим показателям. Единственным исключением стало предсказание  $K_1$  стали на территории России с холодным климатом [30]. Очевидно, что универсальные модели RF, разработанные на объединенных базах данных и предназначенные для предсказания  $K_1$  в различных регионах мира, могут быть недостаточно точными при прогнозировании коррозионных потерь металла в конкретном климатическом регионе из-за малого числа объектов с экстремальными значениями признаков в объединенной базе данных.

### Модель прогноза долговременных коррозионных потерь

Для определения сроков службы металлических сооружений и конструкций, разработки методов и средств их защиты и консервации важны сведения о коррозионной стойкости металлов за длительные периоды. Достоверные оценки коррозионной стойкости могут быть обеспечены натурными коррозионными испытаниями, являющимися длительными и весьма дорогостоящими. В связи с этим исследователями большое внимание уделяется разработке моделей, обеспечивающих долгосрочный прогноз без проведения натурных испытаний.

Согласно современным представлениям, коррозия подчиняется степенному-линейному закону: степенной закон на начальной стадии до наступления стационарной стадии, линейный закон на стационарной стадии. В стандарте ISO 9224 [11] для начальной стадии закон представлен в виде:

$$D = r_{\text{corr}} \cdot t^b, \quad (15)$$

где  $D$  – коррозионные потери в  $\text{г/м}^2$  или в  $\text{мкм}$ ;  $t$  – время экспозиции, год;  $b$  – коэффициент, характеризующий среду;  $r_{\text{corr}}$  – коррозионные потери за первый год. Считая, что через 20 лет коррозионный процесс стабилизируется, скорость коррозии может быть вычислена по производной функции уравнения (16) при  $t=20$ :

$$\frac{dD}{dt} = b \cdot r_{\text{corr}}(t)^{b-1}. \quad (16)$$

Для последующих лет необходимо применять уравнение (17):

$$D(t > 20) = r_{\text{corr}} \left[ 20^b + b(20^{b-1})(t - 20) \right]. \quad (17)$$

В стандарте ISO 9224 [11] для оценки величин  $b$  использовали результаты 4-, 6- и 8-летних испытаний коррозии с промежуточным съемом образцов через 1, 2, 4 и 6 лет в 53 местах с различным типом атмосферы, расположенных в 14 странах мира. Испытания проводились в рамках международной программы ISO CORRAG [12, 34, 35]. Диапазон параметров агрессивности атмосферы мест испытаний охватывает практически весь спектр коррозионной активности атмосфер по всему миру. Независимо от типа атмосферы и ее агрессивности величины  $b$  приняты равными 0,523; 0,813; 0,667 и 0,728 для Ст3, Zn, Cu и Al соответственно.

Представленные одинаковые величины коэффициента  $b$ , зависящего от условий окружающей среды, для всех типов и агрессивности атмосферы, а также время стабилизации, равного 20 годам, едва ли оправдано. Зарубежные исследователи в своих работах свидетельствовали, что стационарное состояние, достигается через 4–8 лет [36, 37], когда скорость коррозии не постоянная, а ее снижение для годового прироста времени экспозиции составляет  $\leq 10\%$ , и для установившейся стадии изменение скорости коррозии за год  $\leq 10\%$  [38]. Р. Albrecht и соавторы в обзоре [39] представили результаты продолжительных коррозионных испытаний сталей в местах с разным типом атмосфер (сельская, промышленная и морская). Результаты свидетельствуют, что коррозионные поражения углеродистой стали в отдельных местах превышают значения по закону, представленному в стандарте ISO 9224 [11], т. е. в стандарте ISO 9224 недооценены значения коррозионных поражений. Несмотря на издание в 2012 г. стандарта [11], как нормативного документа для предсказаний долговременных коррозионных потерь, в 2013 г. М. Morcillo и др. в работе [38] показал для многих мест недостоверность прогноза по [11] и поставил задачу оценить

время стабилизации ( $\tau_{\text{стаб}}$ ). S. Feliu и соавторы [40] для оценки величины коэффициента ( $b$ ) для стали, цинка и меди предложили модели на основе параметров агрессивности атмосферы.

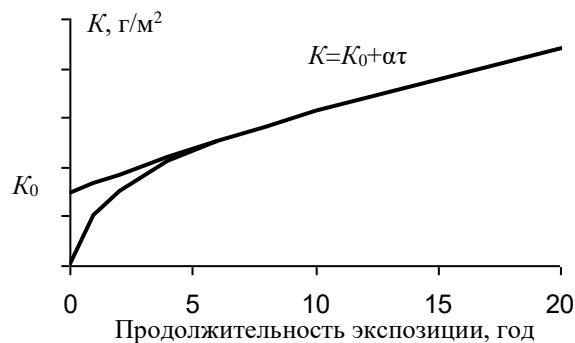
Ю.М. Панченко и др. в работе [41] на основе анализа изменения во времени коррозионных потерь ( $K$ , г/м<sup>2</sup>), привеса/убыли массы ( $\Delta M$ , г/м<sup>2</sup>), массы удержанных продуктов коррозии ( $m$ , г/м<sup>2</sup>) при 10-летних испытаниях во Владивостоке и 17-летних в Мурманске углеродистой стали, Zn, Cu и Al [42] показали, что, изменяясь нелинейно в первые годы, эти величины линейно зависят от времени спустя 6 лет. Учитывая, что коррозионные потери линейно связаны с  $m$  и  $\Delta M$  [43]:

$$K = m - \Delta M \quad (18)$$

можно утверждать, что  $K$  с 6 лет также линейно увеличивается во времени, что является эмпирическим подтверждением начала стационарной стадии коррозионного процесса с 6 лет. С наступлением стационарной стадии линейное увеличение коррозионных потерь во времени ( $\tau$ , год) может быть выражено:

$$K = K_0 + \alpha\tau, \quad (19)$$

где  $K_0$  – потеря массы, полученная экстраполяцией линейной зависимости (19) на  $\tau = 0$  (Рисунок 8),  $\alpha$  – годовой прирост коррозионных потерь.



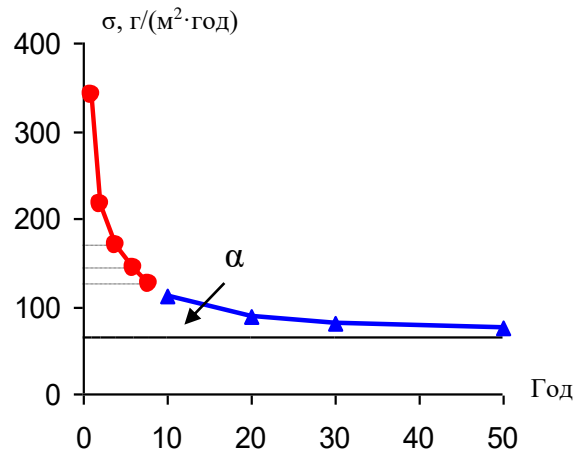
**Рисунок 8.** Линейный участок стационарной стадии коррозионного процесса и его экстраполяция на  $\tau = 0$ .

Такой подход к представлению стационарной стадии коррозионного процесса позволяет выразить скорость коррозии ( $\sigma$ ) на линейном участке и предельную скорость коррозии ( $\alpha$ ):

$$\begin{aligned} \sigma &= K_{\tau} / \tau, \\ \sigma &= K_0 / \tau + \alpha. \end{aligned} \quad (20)$$

При  $\tau \rightarrow \infty$   $K_0/\tau \rightarrow 0$ ,  $\sigma \rightarrow \alpha$ , т. е.  $\alpha$  является не только годовым приростом массопотери в стационарной стадии, но и предельной скоростью коррозии металла. Следовательно, на стационарной стадии постоянным является годовой прирост коррозионных потерь, а скорость коррозии не постоянна, она со временем уменьшается за счет уменьшения

величины  $K_0/\tau$ , стремясь к предельной величине  $\alpha$ , что показано для примера на Рисунке 9.



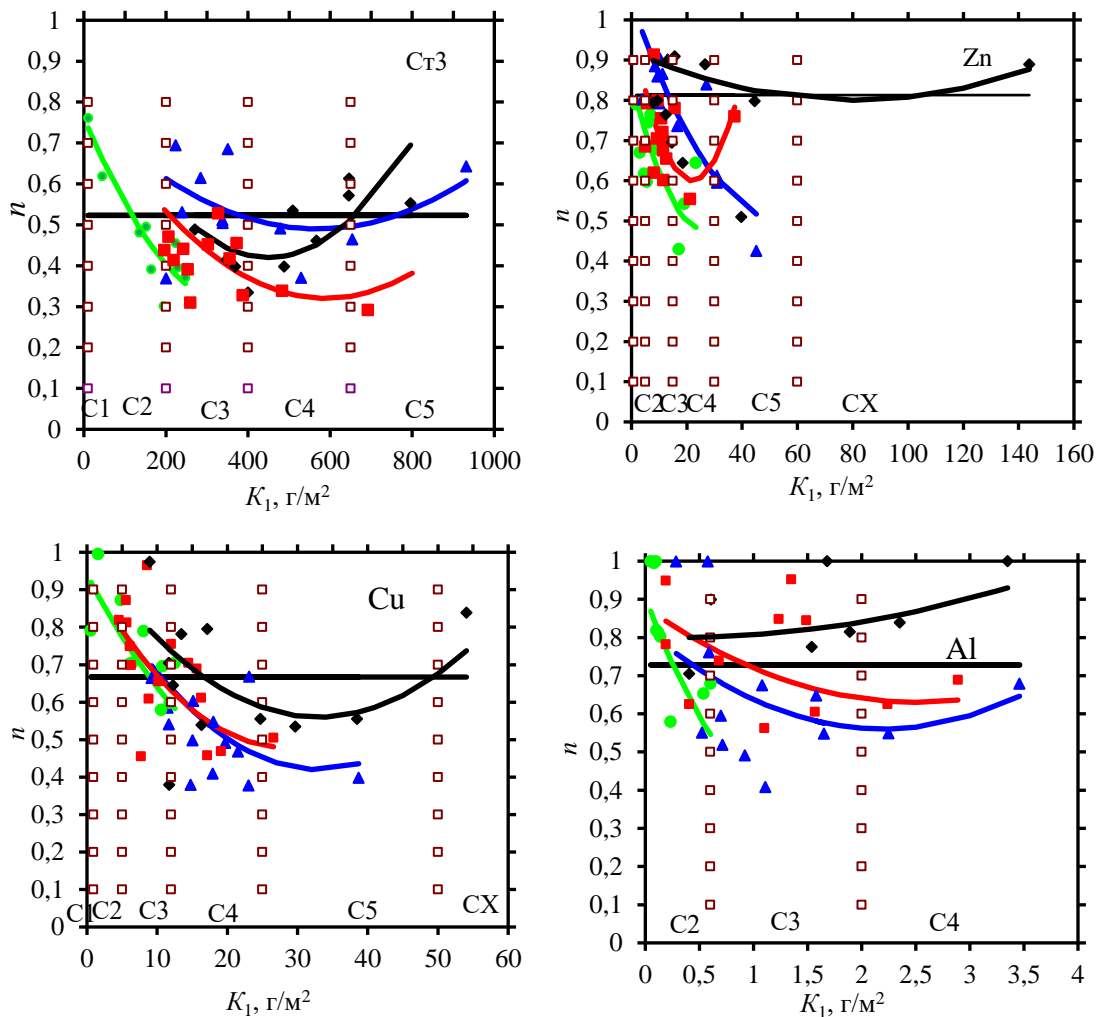
**Рисунок 9.** Изменение скорости коррозии на начальной стадии (●) и на линейной стадии после 10 лет (▲).  $\alpha$  – предельная скорость коррозии.

Таким образом, показано, что в отличие от стандарта ISO 9224 [11] стационарная стадия начинается спустя 6 лет и на стационарной стадии скорость коррозии не постоянная, а со временем уменьшается, стремясь к предельной величине  $\alpha$ .

Yu.M. Panchenko и A.I. Marshakov в работе [44] на основе анализа базы данных ISO CORRAG [12, 34, 35] для 53 мест с различным типом атмосферы предложили для каждого металла уравнения расчета величин  $n$ . Учитывая, что на начальной стадии коррозия подчиняется степенному закону, для каждого места величина  $n$  рассчитана путем линейной аппроксимации зависимостей  $\ln K$  от  $\ln t$  в соответствии с уравнением (21):

$$\ln K = \ln K_1 + n \ln \tau. \quad (21)$$

При разбросе экспериментальных точек за счет непостоянства годовых параметров агрессивности, для отдельных мест сделана корректировка  $K_1$ . По величинам  $K_1$  и рассчитанных  $n$  для типов атмосферы (сельская – С, городская – Г, морская – М, промышленная – П) для всех металлов получены стохастические связи  $n=f(K_1)$  (Рисунок 10). Величина  $K_1$  в данном случае использована в качестве единого параметра агрессивности атмосферы, учитывая, что по ее величине определяется категория коррозионной агрессивности в соответствии с стандартом ISO 9223 [10]. Величины  $n$  и  $b$  по ISO 9223 [10] для всех металлов, представленные на этом рисунке, для многих мест имеют существенное отличие. Надо отметить, что зависимость  $n$  от  $K_1$ , найденная для определенного типа атмосферы, достаточно условная.



**Рисунок 10.** Зависимость коэффициента  $n$  от агрессивности атмосферы, выраженной коррозионными потерями за первый год ( $K_1$ ), для Ст3, Zn, Cu и Al в С (●), I (■), М (▲), Г(Π)-М (◆) атмосферах. Горизонтальные линии – величины  $b$  по [10] для каждого металла и □ - вертикальные столбцы для отметки категорий коррозионной агрессивности атмосферы.

Связь  $n = f(K_1)$  для каждого типа атмосферы в первом приближении может быть описана уравнением (22):

$$n = A(B \cdot K_1 - C)^2 + D, \tag{22}$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  – константы, величины которых даны в Таблице 11. Отметим, что зависимости получены для  $K_1$  в пределах наблюдаемых для каждого типа атмосфер, поэтому их применение для  $K_1$  существенно выходящих за эти пределы, может привести к  $n > 1$  или  $\gg 1$ .

**Таблица 11.** Величины коэффициентов, входящих в уравнение (22), для расчета  $n$ .

Металл	Тип атмосферы	$A$	$B$	$C$	$D$
Ст3	С	3,2	0,001	0,38	0,30
	Г	1,4	0,001	0,59	0,32
	М	0,9	0,001	0,57	0,49
	Г(П)-М	2,3	0,001	0,45	0,42
Zn	С	5,5	0,01	0,26	0,48
	Г	7,8	0,01	0,22	0,60
	М	1,8	0,01	0,55	0,50
	Г(П)-М	0,19	0,01	0,80	0,80
Cu	С	6	0,01	0,30	0,40
	Г	5,9	0,01	0,30	0,48
	М	4,9	0,01	0,33	0,42
	Г(П)-М	4,0	0,01	0,33	0,56
Al	С	0,30	1,0	1,3	0,40
	Г	4,0	0,1	0,25	0,63
	М	5,4	0,1	0,22	0,56
	Г(П)-М	1,3	0,1	0,03	0,78

Прирост коррозионных потерь на стационарной стадии  $\alpha$  является мгновенной скоростью ( $\sigma_{\text{мг}}$ ), которую можно вычислить по уравнению (23):

$$\alpha = \sigma_{\text{мг}} = d(K_1 \cdot \tau^n) / d\tau = K_1 \cdot n \cdot \tau^{n-1}. \quad (23)$$

Считая время стабилизации  $\tau_{\text{сб}} = 6$  годам, долговременные коррозионные потери на начальной стадии рассчитывают по уравнению (24), а на стационарной стадии по уравнению (25):

$$K = K_1 \cdot \tau_1^n, \quad (24)$$

$$K = K_6 + \alpha(\tau_2 - 6) = K_6 + K_1 \cdot n \cdot \tau_1^{n-1} (\tau_2 - 6), \quad (25)$$

где  $K_1$  – коррозионные потери,  $\text{г}/\text{м}^2$ ;  $\tau_1$  – время экспозиции, годы:  $\tau_1 \leq 6$ ;  $\tau_2$  – время экспозиции, годы:  $\tau_2 > 6$ ;  $n$  – параметр, характеризующий защитные свойства продуктов коррозии;  $K_1 \cdot \tau_1^n$  – коррозионные потери на начальной стадии при  $\tau_1 \leq 6$ ;  $\alpha$  – годовой прирост коррозионных потерь на стационарной стадии,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ;  $K_6$  – коррозионные потери на начальной стадии при  $\tau = 6$ ,  $\text{г}/\text{м}^2$ .

## Картографирование территории РФ по коррозионным потерям за разные сроки

Целью построения карт является оценка уровня коррозионной агрессивности атмосферы в разных регионах применительно к конструкционным металлам и оценка долговременных коррозионных эффектов за разные годы. Решение проблемы картографирования связано с выполнением ряда важных задач:

- сбор и систематизация данных окружающей среды;
- выбор масштаба и способа представления данных на картах.

**Картографирование территории по метеорологическим параметрам** является основой для прогнозной оценки коррозионной стойкости основных технических металлов, т. к. позволяет в первом приближении оценить жесткость «атмосферной нагрузки».

Непрерывная регистрация климатических параметров, в том числе температуры, относительной влажности воздуха и осадков, проводилась на территории СССР в течение более 100 лет на большом количестве метеостанций. Непосредственно на территории России на 6750 метеостанциях, расположенных в разных географических точках России. Были использованы многолетние среднегодовые параметры мест наблюдения из «Справочников по климату СССР», в выпусках, соответствующих административным подразделениям России, и частях, соответствующих климатическим явлениям: температуре ( $T$ ) и относительной влажности ( $RH$ ) воздуха, осадкам ( $Prec$ ) (ссылки на справочники не предоставляются из-за их большого количества).

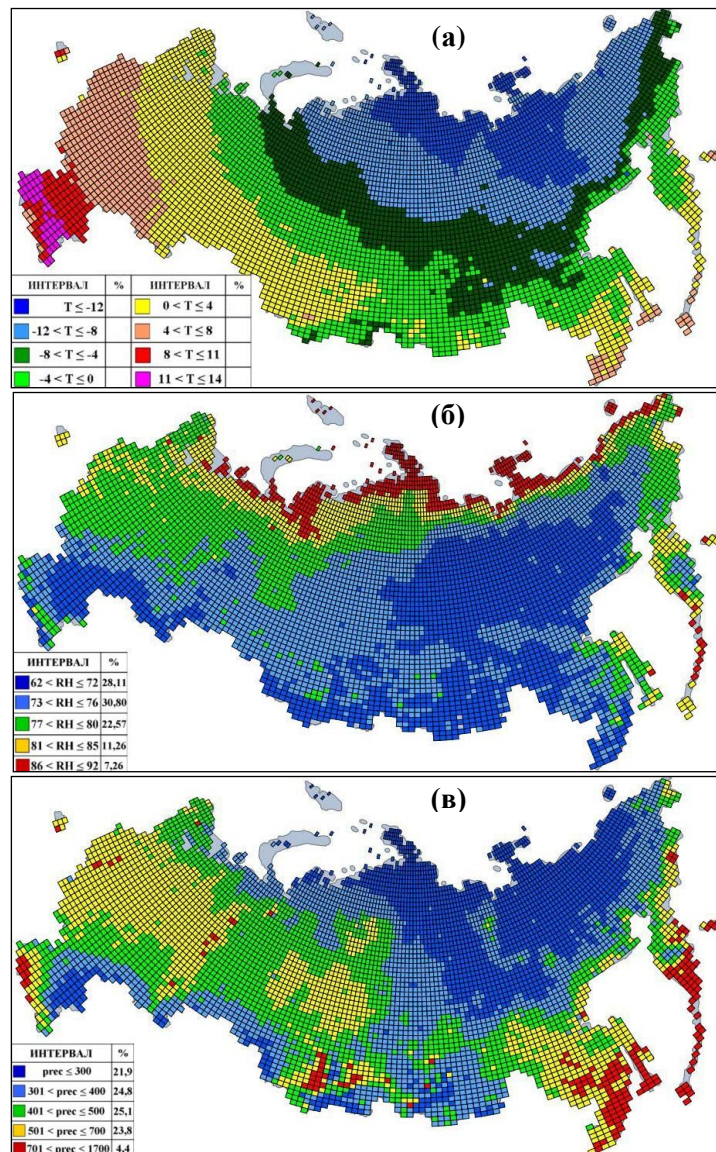
Сотрудниками ИФХЭ РАН была создана база метеоданных ( $T$ ,  $RH$ ,  $Prec$ ) для 6750 мест наблюдений. Большое количество мест наблюдения позволило провести картографирование территории в масштабе  $0,5^\circ$  широты  $\times$   $1^\circ$  долготы. Были определены координаты расположения метеостанций. На основании координат, многолетние среднегодовые данные мест наблюдения систематизированы по территориям в масштабе  $0,5^\circ$  географической широты на  $1^\circ$  долготы (далее ячейки), выбранной для картографирования. Общее количество ячеек составляло 6213. Несмотря на большое количество мест наблюдения, некоторые ячейки, в основном в Сибири и на Дальнем Востоке, не были охвачены метеорологическими наблюдениями. Данные для этих ячеек были получены путем интерполяции. Таким образом, полученные 6213 наборов климатических параметров составили базу метеоданных ИФХЭ РАН. Интервал наблюдаемых на территории России многолетних среднегодовых метеопараметров дан в Таблице 12.

База данных включает среднегодовую температуру воздуха, значение которой на территории России было увеличено на  $1,5^\circ\text{C}$ , чтобы учесть глобальное потепление [45].

Картографирование территории России по метеопараметрам [46], выполненное сотрудниками Института, представлено на Рисунке 11.

**Таблица 12.** Диапазон многолетних среднегодовых метеорологических параметров, наблюдаемых на территории России, их символы, единицы измерения.

Символ	Параметр	Интервал
$T$	Температура воздуха, °С	От -16,6 до +14,7
$RH$	Относительная влажность, %	От 57 до 92
$Prec$	Количество осадков, мм/год	От 120 до 2502



**Рисунок 11.** Картографирование территории РФ по метеорологическим параметрам: среднегодовой температуре (а) и относительной влажности (б) воздуха, суммарному за год количеству осадков (в).

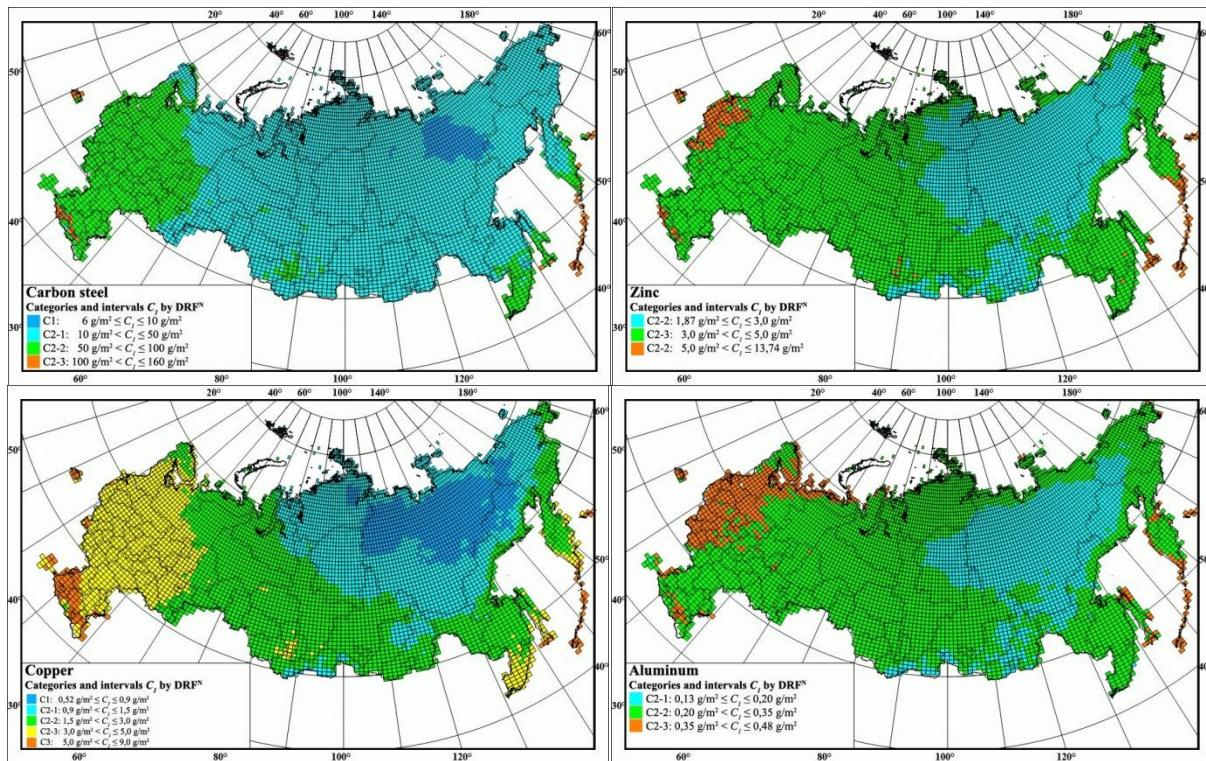
### Картографирование континентальной территории по оценочным категориям коррозионной агрессивности атмосферы

Согласно проведенным испытаниям по программам РФ коррозионная агрессивность атмосферы в основном составляет категорию С2. Учитывая это, для этой категории Ю.М. Панченко и др. [24] предложили дополнительные градации с величинами значений  $K_1^{\text{пр}}$  в определенных интервалах (Таблица 13).

В соответствии с ГОСТ [27] категории коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к каждому металлу определяют по  $K_1^{\text{экв}}$ . Ввиду их отсутствия, для каждой ячейки были по ФДОН (уравнения (11)–(14)) рассчитаны  $K_1^{\text{пр}}$  с использованием пакета метеорологических параметров для каждой ячейки. Ячейки с  $K_1^{\text{пр}}$  объединены в соответствии интервалам величин каждой градации. Величины  $K_1^{\text{пр}}$  рассчитаны только для континентальной территории, считая  $[Cl] = 0$ . Величины  $[SO_2]$  приняты равными  $5 \text{ мкг/м}^3$ , учитывая, что во всех городах, за исключением отдельных, концентрация диоксида серы не превышает  $5 \text{ мкг/м}^3$ . Карты оценочных категорий не предназначены для приморских территорий, удаленных на  $1,5\text{--}2 \text{ км}$  от берега, ввиду отсутствия данных по  $[Cl]$ , а также для высокогорных районов. Карты оценочных категорий агрессивности атмосферы по отношению к каждому металлу представлены на Рисунке 12.

**Таблица 13.** Категории С1–С3, и дополнительные градации С2 (С2-1, С2-2 и С2-3) коррозионной агрессивности атмосферы и соответствующие им коррозионные поражения металлов.

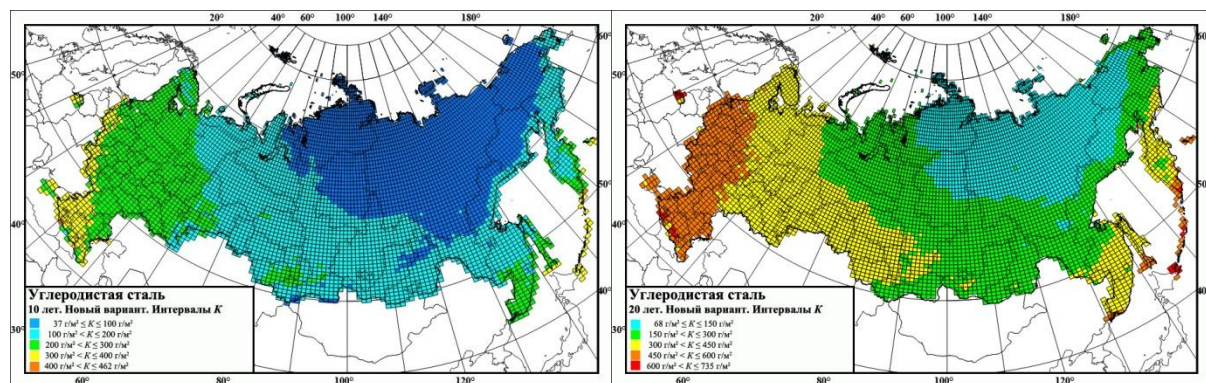
Категория	Коррозионные потери металлов за первый год, $K_1$				
	Единицы	Углеродистая сталь	Цинк	Медь	Алюминий
С1	$\text{г/м}^2$	$K_1 \leq 10$	$K_1 \leq 0,7$	$K_1 \leq 0,9$	незначительная
	мкм	$K_1 \leq 1,3$	$K_1 \leq 0,1$	$K_1 \leq 0,1$	–
С2-1	$\text{г/м}^2$	$10 < K_1 \leq 50$	$0,7 < K_1 \leq 1,5$	$0,9 < K_1 \leq 1,5$	$K_1 \leq 0,2$
	мкм	$1,3 < K_1 \leq 6,4$	$0,1 < K_1 \leq 0,24$	$0,1 < K_1 \leq 0,17$	–
С2	$\text{г/м}^2$	$50 < K_1 \leq 100$	$1,5 < K_1 \leq 3,0$	$1,5 < K_1 \leq 3,0$	$0,2 < K_1 \leq 0,35$
	мкм	$6,4 < K_1 \leq 12,8$	$0,24 < K_1 \leq 0,42$	$0,17 < K_1 \leq 0,34$	–
С2-3	$\text{г/м}^2$	$100 < K_1 \leq 200$	$3,0 < K_1 \leq 5$	$3,0 < K_1 \leq 5$	$0,35 < K_1 \leq 0,6$
	мкм	$12,8 < K_1 \leq 25$	$0,42 < K_1 \leq 0,7$	$0,34 < K_1 \leq 0,6$	–
С3	$\text{г/м}^2$	$200 < K_1 \leq 400$	$5 < K_1 \leq 15$	$5 < K_1 \leq 12$	$0,6 < K_1 \leq 2$
	мкм	$25 < K_1 \leq 50$	$0,7 < K_1 \leq 2,1$	$0,6 < K_1 \leq 1,3$	–



**Рисунок 12.** Карты континентальной территории России по оценочным категориям коррозионной агрессивности атмосферы при  $[\text{SO}_2] = 5 \text{ мкг/м}^3$  по отношению к стали, цинку, меди и алюминию [24].

*Картографирование континентальной территории по коррозионным потерям металлов за разные сроки*

Ю.М. Панченко и др. в работе [46] представили карты России по долговременным коррозионным потерям металлов  $K$  за разные сроки. Величины  $K$  были рассчитаны для каждой ячейки по уравнениям (24) и (25). Ячейки объединены по величинам  $K$  в некоторых произвольно выбранных интервалах. Для примера карты прогнозных коррозионных потерь металлов за 10 и 20 лет представлены на Рисунке 13.



**Рисунок 13.** Карты континентальной территории РФ по прогнозным коррозионным потерям (г/м<sup>2</sup>) металлов за 10 и 20 лет.

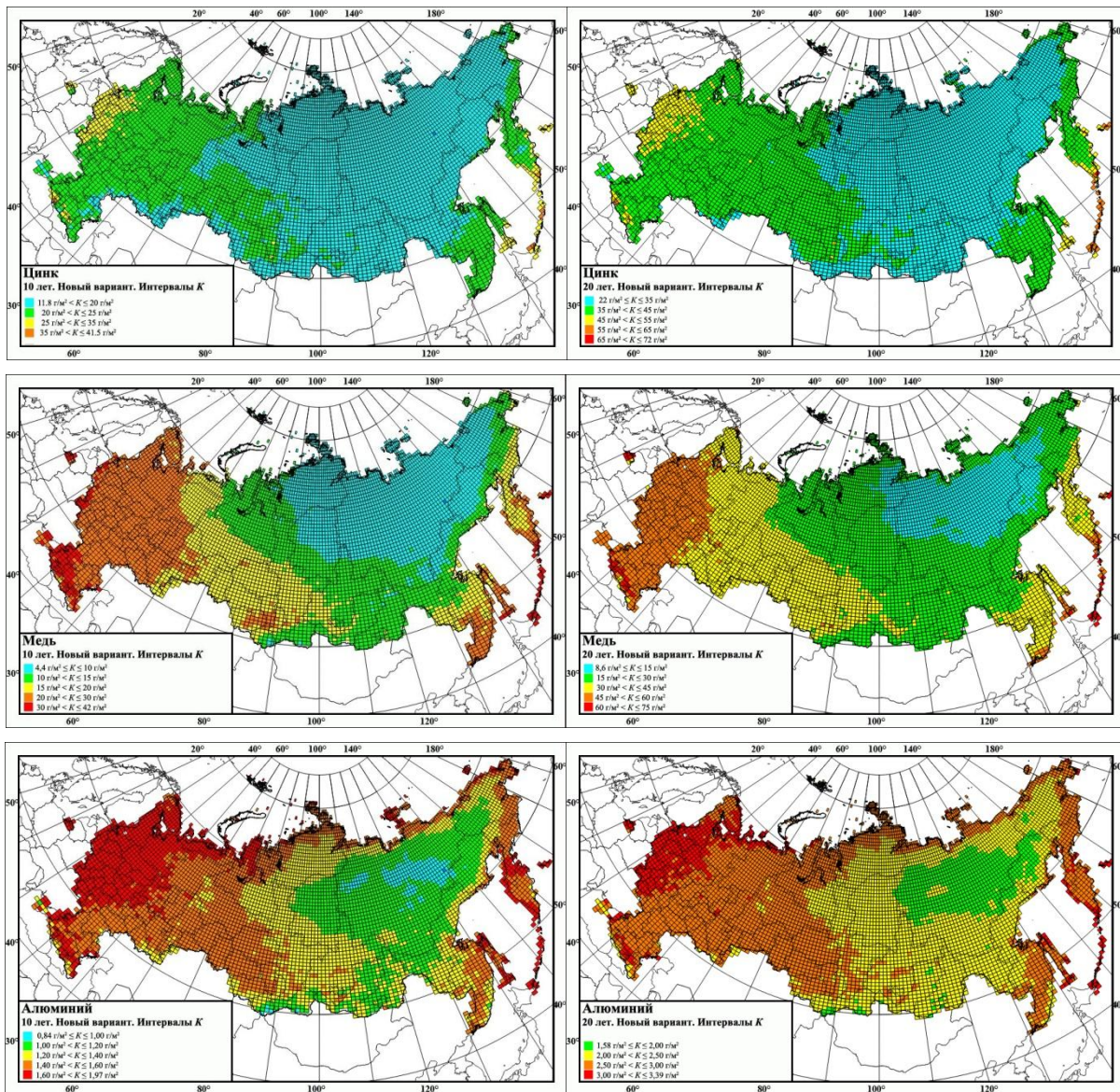


Рисунок 13. Продолжение.

## Заключение

К настоящему времени разработаны достаточно достоверные модели атмосферной коррозии типовых конструкционных металлов. Используя эти модели, можно оценить категорию агрессивности атмосферы по отношению к данному металлу, предсказать коррозионную стойкость при его длительной эксплуатации в различных климатических условиях, разработать карты территорий в различных географических масштабах по коррозионным потерям/поражениям металла за разные периоды времени.

Вместе с тем, следует отметить ряд актуальных задач в области прогнозирования атмосферной коррозии.

Необходимо совершенствовать методы предсказания коррозионных потерь металлов в морской/приморской атмосфере. Для этого, с одной стороны, надо совершенствовать методику проведения натуральных испытаний материалов (как было отмечено выше), с другой стороны, разработать количественные модели, связывающие скорость осаждения аэрозоли морской воды на поверхность материала с многочисленными факторами, влияющими на нее [47, 48].

Для повышения точности прогноза величин  $K$  типовых металлов необходимо изучить влияние на их коррозию дополнительных факторов, которые не учитываются в существующих моделях. Число таких факторов достаточно велико, однако для практического применения прогнозных моделей необходимо, чтобы величины дополнительных параметров были известны в месте эксплуатации материала, то есть они должны измеряться на метеорологических станциях или в пунктах контроля за качеством воздуха.

Необходимо расширять круг металлических материалов и средств их защиты, коррозионную стойкость которых или эффективность действия которых можно будет предсказывать на основании прогнозных моделей без проведения длительных коррозионных испытаний в местах эксплуатации изделий/конструкций.

Очевидно, что для решения данных задач необходимо проведение комплекса исследований и, прежде всего, проведение натуральных коррозионных испытаний новых материалов в различных климатических зонах страны, типах атмосферы и условиях экспозиции материала.

## Финансирование

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

## Список литературы

1. П.В. Стрекалов, А.А. Михайлов и Ю.М. Панченко, Атмосферная коррозия металлов в зонах с тропическим и субтропическим климатом. 1. Характеристики климатических факторов, воздействующих на коррозию (начало), *Коррозия: материалы, защита*, 2005, № 3, 2–8.
2. П.В. Стрекалов, А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Э.Г. Васильева, Атмосферная коррозия металлов в зонах с тропическим и субтропическим климатом. 1. Характеристики климатических факторов, воздействующих на коррозию (окончание), *Коррозия: материалы, защита*, 2005, № 4, 2–9.
3. А.А. Михайлов, П.В. Стрекалов, Ю.М. Панченко и Э.Г. Васильева, Атмосферная коррозия металлов в зонах с тропическим и субтропическим климатом. 2. Характеристики климата и коррозионных эффектов на основе современных данных, *Коррозия: материалы, защита*, 2006, № 6, 2–11.

4. А.А. Михайлов, П.В. Стрекалов и Ю.М. Панченко, Атмосферная коррозия металлов в зонах с холодным и очень холодным климатом. Обзор, *Коррозия: материалы, защита*, 2007, № 7, 1–16.
5. П.В. Стрекалов, А.И. Маршаков, А.А. Михайлов и Ю.М. Панченко, История развития коррозионных исследований в Институте физической химии РАН. Ч. I. Коррозия металлов и сплавов в природных условиях, *Коррозия: материалы, защита*, 2005, № 11, 2–8.
6. П.В. Стрекалов, А.И. Маршаков, А.А. Михайлов и Ю.М. Панченко, История развития коррозионных исследований в Институте физической химии РАН. Ч. II. Коррозия металлов и сплавов в природных условиях, *Коррозия: материалы, защита*, 2005, № 12, 2–8.
7. А.А. Михайлов, П.В. Стрекалов и Ю.М. Панченко, Моделирование атмосферной коррозии металлов и картографирование территорий, в сб. *Современные проблемы физической химии*, Юбилейный выпуск к 60-летию ИФХ РАН, М.: Издательский дом «Граница», 2005, 481–497.
8. А.А. Михайлов, П.В. Стрекалов и Ю.М. Панченко, История развития коррозионных исследований в Институте физической химии РАН. Ч. 3. Моделирование коррозии и функции доза–ответ для конструкционных металлов, *Коррозия: материалы, защита*, 2006, № 7, 2–10.
9. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2016, 555 с.
10. ISO 9223:2012(E), *Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation*.
11. ISO 9224:2012(E), *Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Guiding values for the corrosivity categories*.
12. D. Knotkova, K. Kreislova and S.W. Dean, Jr, ISOCORRAG international atmospheric exposure program: Summary of results, West Conshohocken: ASTM International, 2010, 84 p. doi: [10.1520/DS71-EB](https://doi.org/10.1520/DS71-EB)
13. J. Tidblad, V. Kucera and A.A. Mikhailov, *Statistical analysis of 8 year materials exposure and acceptable deterioration and pollution levels*, Stockholm: Swedish Corrosion Institute, 1998, 49 p.
14. J. Tidblad, V. Kucera, A.A. Mikhailov, J. Henriksen, K. Kreislova, T. Yaites, B. Stöckle and M. Schreiner, UN ECE ICP materials: Dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure, *Water Air Soil Pollut.*, 2001, **130**, 1457–1462. doi: [10.1023/A:1013965030909](https://doi.org/10.1023/A:1013965030909)
15. B.M. Rosales, M.E.M. Almeida, M. Morcillo, J. Uruchurtu and M. Marrocos, *Corrosion y proteccion de metales en las atmosferas de Iberoamerica*, Madrid: Programma CYTED, 1998, 629–660.

16. M. Morcillo, Atmospheric corrosion in Ibero-America. The MICAT project, in *Atmospheric Corrosion*, W.W. Kirk and H.H. Lawson Eds., Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1995, 257–275. doi: [10.1520/STP14924S](https://doi.org/10.1520/STP14924S)
17. Ю.М. Панченко, Л.А. Шувахина и Ю.Н. Михайловский, Атмосферная коррозия металлов в районах Дальнего Востока, *Защита металлов*, 1982, **18**, № 4, 575–582.
18. J. Tidblad, A.A. Mikhailov and V. Kucera, Model for the prediction of the time of wetness from average annual data on relative air humidity and air temperature, *Prot. Met.*, 2000, **36**, no. 6, 533–540. doi: [10.1023/A:1026621009635](https://doi.org/10.1023/A:1026621009635)
19. S. Feliu, M. Morcillo and S. Feliu, The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters – I. Annual corrosion, *Corros. Sci.*, 1993, **34**, no. 3, 403–422. doi: [10.1016/0010-938X\(93\)90113-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90113-U)
20. Yu.M. Panchenko and A.I. Marshakov, Prediction of first-year corrosion losses of carbon steel and zinc in continental regions, *Materials*, 2017, **10**, no. 4, 422. doi: [10.3390/ma10040422](https://doi.org/10.3390/ma10040422)
21. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.A. Nikolaeva and V.V. Kovtanyuk, Prediction of first-year corrosion losses of copper and aluminum in continental regions, *AIMS Mater. Sci.*, 2018, **5**, no. 4, 624–649. doi: [10.3934/matersci.2018.4.624](https://doi.org/10.3934/matersci.2018.4.624)
22. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, I.V. Bardin and A.V. Shklyayev, Use of statistical analysis methods for estimating the reliability of first-year carbon steel and zinc corrosion loss predictions calculated using dose-response functions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, no. 4, 753–760. doi: [10.1134/s2070205119040142](https://doi.org/10.1134/s2070205119040142)
23. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.A. Nikolaeva and T.N. Igonin, Evaluating the reliability of predictions of first-year corrosion losses of structural metals calculated using dose-response functions for territories with different categories of atmospheric corrosion aggressiveness, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, no. 7, 1249–1263. doi: [10.1134/S207020512007014X](https://doi.org/10.1134/S207020512007014X)
24. Yu. Panchenko, A. Marshakov, T. Igonin, L. Nikolaeva and V. Kovtanyuk, Corrosivity of atmosphere toward structural metals and mapping the continental Russian territory, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2019, **54**, no. 5, 369–378. doi: [10.1080/1478422X.2019.1594526](https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1594526)
25. Y. Panchenko, A. Marshakov, L. Nikolaeva and T. 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)
26. М.Г. Курс, Ю.М. Панченко, Е.Ю. Ветрова и Т.А. Ненашева, Коррозионная агрессивность атмосферы в различных климатических районах РФ, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, № 3, 12–22.
27. ГОСТ 9.107-2023, ЕСЗКС, Коррозионная агрессивность атмосферы. Общие положения.

- 
28. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.N. Kudryavtseva and T.N. Igonin, Prediction of atmospheric corrosivity categories with respect to typical metals, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 4, 2201–2231. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-4-25](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-4-25)
  29. ГОСТ 9.039-74, ЕСЗКС, Коррозионная агрессивность атмосферы. Общие положения.
  30. М.А. Гаврюшина, Ю.М. Панченко и А.И. Маршаков, Модель прогноза коррозионных потерь углеродистой стали за первый год экспозиции на основе алгоритма «случайный лес», *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, **2**, № 1, 41–59. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-41-59](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-41-59)
  31. М.А. Gavryushina, A.I. Marshakov and Yu.M. Panchenko, Application of the random forest algorithm of corrosion losses of aluminum for the first year of exposure in various regions of the world, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2023, **59**, no. 1, 85–95. doi: [10.1134/s2070205123700259](https://doi.org/10.1134/s2070205123700259)
  32. L. Breiman, Random forests, *Machine Learning*, 2001, **45**, 5–32. doi: [10.1023/A:1010933404324](https://doi.org/10.1023/A:1010933404324)
  33. Scikit-learn, *Machine learning in Python*. URL: <https://scikit-learn.org/stable/index.html>
  34. D. Knotkova, P. Boschek and K. Kreislova, Results of ISO CORRAG program: Processing of one-year data in respect to corrosivity classification, in *Atmospheric Corrosion*, Eds. W.W. Kirk and H.H. Lawson, West Conshohocken, PA: ASTM International, 1995, 38–55. doi: [10.1520/STP14912S](https://doi.org/10.1520/STP14912S)
  35. S.W. Dean and D.B. Reiser, Analysis of long-term atmospheric corrosion results from ISO CORRAG program, in *Outdoor Atmospheric Corrosion*, Ed. by H.E. Townsend, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002, 3–18. doi: [10.1520/STP10879S](https://doi.org/10.1520/STP10879S)
  36. I. Díaz, H. Cano, B. Chico, D. de la Fuente and M. Morcillo, Some clarifications regarding literature on atmospheric corrosion of weathering steels, *Int. J. Corros.*, 2012, **2012**, 812192. doi: [10.1155/2012/812192](https://doi.org/10.1155/2012/812192)
  37. D. de la Fuente, I. Díaz, J. Simancas, B. Chico and M. Morcillo, Long-term atmospheric corrosion of mild steel, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 604–617. doi: [10.1016/j.corsci.2010.10.007](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.007)
  38. M. Morcillo, B. Chico, I. Díaz, H. Cano, and D. de la Fuente, Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review, *Corros. Sci.*, 2013, **77**, 6–24. doi: [10.1016/j.corsci.2013.08.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.021)
  39. P. Albrecht and T.T. Hall, Atmospheric corrosion resistance of structural steels, *J. Mater. Civ. Eng.*, 2003, **15**, no. 1, 2–24. doi: [10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2003\)15:1\(2\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2003)15:1(2))
  40. S. Feliu, M. Morcillo and S. Feliú, The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters – II. Long-term forecasts, *Corros. Sci.*, 1993, **34**, no. 3, 415–422. doi: [10.1016/0010-938X\(93\)90113-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90113-U)

- 
41. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov, T.N. Igonin, V.V. Kovtanyuk and L.A. Nikolaeva, Long-term forecast of corrosion mass losses of technically important metals in various world regions using a power function, *Corros. Sci.*, 2014, **88**, 306–316. doi: [10.1016/j.corsci.2014.07.049](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.049)
42. Ю.М. Панченко, Кинетика гравиметрических параметров коррозионного процесса, *Коррозия: материалы, защита*, 2013, № 4, 1–7.
43. Ю.М. Панченко и П.В. Стрекалов, Образование, удержание и сброс продуктов атмосферной коррозии металлов. Ч. 2. Кинетика коррозии и сброса, *Защита металлов*, 2005, **41**, № 6, 602–613.
44. Yu.M. Panchenko and A.I. Marshakov, Long-term prediction of metal corrosion losses in atmosphere using a power-linear function, *Corros. Sci.*, 2016, **109**, 217–229. doi: [10.1016/j.corsci.2016.04.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.002)
45. *Изменения климата 2016 год (декабрь 2015 – ноябрь 2016), Обзор состояния и тенденций изменения климата России*, Москва: ФГБУ «Институт Глобального климата и экологии», 2017, 42 с.
46. Y. Panchenko, A. Marshakov, T. Igonin and L. Nikolaeva, Estimation of long-term corrosion resistance of structural metals and mapping the continental territory of the Russian Federation for various time periods, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2021, **56**, no. 4, 363–371. doi: [10.1080/1478422X.2020.1862967](https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1862967)
47. Y.M. Panchenko, A.I. Marshakov, L.A. Kudryavtseva, V.V. Kovtanyuk and T.A. Nenasheva, A chloride deposition model for predicting the categories of atmospheric corrosivity in coastal areas, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2025, **60**, no. 5, 376–389. doi: [10.1177/1478422X241298181](https://doi.org/10.1177/1478422X241298181)
48. Ю.М. Панченко, А.И. Маршаков, Л.А. Кудрявцева, В.В. Ковтанюк, Т.А. Ненашева, А.А. Рыбкина, Т.Н. Игонин, А.И. Вдовин и Т.В. Коваль, Предсказания годовых коррозионных потерь конструкционных металлов при экстремально высоких значениях скорости осаждения хлоридов, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2025, **3**, № 3, 65–86. doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-65-86](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-65-86)

---

## **History of the development of metal corrosion research at the institute of physical chemistry and electrochemistry of the Russian Academy of Sciences. The prediction of atmospheric corrosion of structural metals and mapping the continental Russian territory for various time periods**

**Y.M. Panchenko and A.I. Marshakov\***

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

*\*E-mail: [a\\_marshakov@mail.ru](mailto:a_marshakov@mail.ru)*

### **Abstract**

The results of work conducted in the Laboratory of metal corrosion in natural environments over the past 20 years in the area of predicting atmospheric corrosion of metals are reviewed. Atmospheric corrosion models were developed based on statistical processing of data on corrosion mass losses of typical metals (carbon steel, zinc, copper, and aluminum) obtained during large-scale international and Russian programs. Using the developed models, it is possible to assess the aggressiveness category of the atmosphere with respect to a given typical metal, predict its corrosion resistance during long-term operation in various climatic conditions, and develop maps of territories at various geographic scales based on the distribution of estimated corrosion damage over different time periods.

**Keywords:** *atmospheric corrosion, typical metals, atmospheric corrosivity, dose-response function, long-term losses, mapping.*