

Научный журнал

Коррозия: защита материалов и методы исследований

ISSN 2949-3412

Издается с мая 2023 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Главный редактор

чл.-корр. РАН А.К. Буряк

Заместители главного редактора

д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецов

д.х.н., проф. А.И. Маршаков

Редакционная коллегия:

Я.Г. Авдеев, д.х.н., доц.

Н.Н. Андреев, д.х.н.

А.Г. Бережная, д.х.н.

Л.Б. Бойнович, академик РАН

Т.А. Ваграмян, д.т.н., проф.

Ю.Д. Гамбург, д.х.н.

В.А. Головин, д.т.н.

О.А. Гончарова, д.х.н.

В.В. Душик, к.х.н.

Р.Х. Залавутдинов, к.ф.-м.н.

Е.Н. Каблов, академик РАН

В.А. Карпов, д.т.н.

Ю.А. Кузнецов, к.х.н.

Н.А. Поляков, к.х.н.

С.М. Решетников, д.х.н.

А.Ю. Цивадзе, академик РАН

А.А. Чиркунов, к.х.н.

А.И. Щербаков, д.х.н.

Ответственный секретарь

А.М. Семилетов, к.х.н.

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Адрес редакции: 119071, Москва, Ленинский проспект д.31, корп.4.
<http://www.cpmrm.ru>

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор) серия Эл № ФС77-85498 от 20 июня 2023 г.

2023 г.

М.А. Гаврюшина, А.И. Маршаков, В.Э. Игнатенко Прогноз скорости подземной коррозии стальных трубопроводов. Обзор 1

Ю.И. Кузнецов Ингибирование коррозии меди и ее сплавов 1Н-1,2,4-триазолом и его производными. Обзор 38

Э.К. Пфайфер, Ю. Телегди Улучшенная гидрофобность для лучшего контроля коррозии за счет специальных самоорганизующихся молекулярных покрытий 63

Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина Адсорбционное и пассивационное поведение медного сплава комплексами фталоцианинов в водном хлоридном растворе 89

А.М. Семилетов Лазерная обработка поверхности алюминиевого сплава АД31 и его супергидрофобизация растворами органических кислот ... 101

Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина Защита меди и сплава МНЖ5-1 от коррозии солями янтарной и алкенилъянтарных кислот в хлоридном растворе 114

В.А. Головин, В.А. Щелков, Н.А. Рашутин, С.А. Тюрина, В.Л. Демин Микрокапсулированные и активные добавки для повышения антинакипных свойств полимерных противокоррозионных покрытий 131

И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, В.А. Карпов, Д.С. Микуров, Н.Н. Андреев Защитные свойства ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне ИФХАН – 80 142

Я.Г. Авдеев, К.Л. Анфилов, Ю.И. Кузнецов Коррозия меди в растворах лимонной кислоты 151

УДК 620.193.2

Прогноз скорости подземной коррозии стальных трубопроводов. Обзор

М.А. Гаврюшина*, А.И. Маршаков и В.Э. Игнатенко

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

**E-mail: maleeva.corlab@yandex.ru*

Аннотация

Задача оценки вероятной скорости коррозии подземных стальных трубопроводов давно стоит перед инженерами и учеными и до сих пор актуальна. В настоящем обзоре рассмотрены факторы, влияющие на процесс образования и развития коррозионных дефектов подземных трубопроводов, и различные методы прогнозирования коррозии трубопроводов. Показаны модели различного типа (детерминистские, вероятностные и созданные с помощью машинного обучения) и проведен анализ критериев их применимости.

Ключевые слова: *малоуглеродистая сталь, модели, состав грунта, вероятная скорость коррозии, методы машинного обучения.*

Поступила в редакцию 9.10.2023 г.; После доработки 9.10.2023 г.; Принята к публикации 9.10.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-1-37](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-1-37)

1. Введение

Срок службы подземных стальных конструкций, таких как, трубопроводы, фундаменты, резервуары, определяется во многих случаях скоростью коррозии внешней стенки этих сооружений, контактирующей с грунтом. Наиболее распространенными материалами подземных сооружений, в том числе, трубопроводов различного назначения, являются малоуглеродистые и малолегированные стали (далее – стали). Коррозионное поведение сталей в грунтах или в модельных грунтовых электролитах изучалось многими исследователями и анализу полученных результатов посвящен ряд обзоров, опубликованных в последнее десятилетие [1–3]. Вместе с тем, задача надежного прогнозирования срока службы подземных конструкций далека от своего решения и остается актуальной. Трудность решения этой задачи связана, прежде всего, с тем, что отсутствуют общепринятые методы количественного предсказания скоростей общей и локальной коррозии сталей в грунтах при длительной эксплуатации металлоконструкций.

Число факторов, которые могут влиять на коррозию стальных подземных сооружений, велико, и все факторы не могут быть учтены в прогнозных моделях. Кроме того, коррозия сталей в природных средах (грунте, атмосфере, природных водах) происходит в условиях непрерывного изменения физико-химических параметров коррозионной среды. Изменяются также со временем толщина и барьерные свойства слоя продуктов коррозии на поверхности металла. Могут изменяться и технологические параметры, такие как температура и давление транспортируемого продукта в трубопроводах, режим их электрохимической защиты. Большой риск коррозионного поражения конструкции возникает при протекании в грунтах блуждающих или индуцированных токов от источников постоянного или переменного напряжения. В случае протяженной конструкции, прежде всего трубопроводов, на границе грунтов различного состава или разной степени аэрации возможно образование макро- гальванических пар, действие которых во многом аналогично действию блуждающих токов от источника постоянного напряжения. Значительную опасность представляет коррозия под воздействием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (биокоррозия), которая, как правило, возникает под отслоившимся изоляционным покрытием трубопроводов.

Таким образом, коррозионную систему “трубопровод – грунт” надо рассматривать как “плохо организованную систему”, в которой невозможно установить строго детерминированные причинно-следственные связи между скоростью процесса и многочисленными, изменяющимися во времени и пространстве параметрами. Следовательно, любая прогнозная модель коррозии трубопровода будет иметь вероятностный характер.

Основанием для создания прогнозной модели является база данных, которая состоит из наборов “коррозионный эффект – значения действующих факторов”. В качестве количественного значения коррозионного эффекта наиболее часто используют массу потерю металла или глубину проникновения коррозии, в ряде случаев – площадь или геометрические размеры дефекта, плотность заполнения поверхности дефектами.

Для создания базы коррозионных данных и для разработки прогнозной модели коррозии требуется установить наиболее значимые действующие факторы. Для практического применения модели необходимо, чтобы число этих факторов было ограничено, а их значения (или интервалы изменения этих значений) могли быть определены до или в процессе эксплуатации трубопровода.

Цель настоящей работы – провести обзор существующих прогнозных моделей коррозии внешней стенки подземных трубопроводов. Предварительно будут рассмотрены факторы, влияющие на процессы образования и развития коррозионных дефектов подземной стальной конструкции и, прежде всего, трубопроводов. В обзоре не рассматриваются такие виды коррозии сталей как коррозионное растрескивание

под напряжением и биокоррозия, так как прогнозирование этих специфических видов коррозии сталей требует отдельного обсуждения.

2. Факторы, влияющие на процесс образования и развития коррозионных дефектов подземных стальных трубопроводов

2.1. Коррозия трубных сталей в грунте

Состав и структура стали. В настоящее время считается, что состав и структура стали не входит в число наиболее значимых факторов грунтовой коррозии трубных сталей. В конце 50-х годов прошлого века сотрудниками ИФХ АН СССР под руководством Н.Д. Томашова были проведены полевые испытания углеродистых и низколегированных сталей в шести типах грунта на Звенигородской коррозионной станции и на трассе первого в СССР магистрального газопровода “Москва – Саратов” [4]. По массопотере образцов и с помощью измерений глубины коррозионного дефекта были определены скорости общей и язвенной коррозии и показано, что скорость коррозии определяется не маркой стали, а типом грунта. Было выявлено различие между скоростью коррозии отдельных образцов сталей и контролируемого участка трубопровода, связанное с функционированием пар дифференциальной аэрации, и подтвержден важный для практики вывод: по отношению к протяженным объектам правильно говорить не о коррозионной активности грунта вообще, а о коррозионной активности грунта на каждом определенном участке трассы трубопровода.

В дальнейшем модели почвенной коррозии углеродистой стали разрабатывались без учета химсостава или структуры стали [5]. В принципе, наличие легирующих компонентов может повлиять на защитные свойства продуктов коррозии и, следовательно, на коэффициент торможения коррозии во времени при долговременной экспозиции трубной стали в грунте. В случае достаточно низкого содержания легирующих компонентов в трубной стали, можно ожидать, что такое влияние на величину потери массы металла будет незначительным, как это и наблюдается при атмосферной коррозии углеродистых сталей [6]. Отмечалось, что микроструктура влияет на склонность сталей к локальной коррозии, в частности, микрогальванопары могут возникать между включениями оксидов Mn и металлом–матрицей [3], между ферритом и перлитом [7] и в зоне термической обработки стали [8]. Вместе с тем, влияние микроструктуры трубных сталей нельзя назвать значительным: исследование коррозионного поведения 36 образцов различных трубных сталей в попутно добываемой жидкости на нефтяном месторождении (концентрация ионов Cl^- в данном растворе составляла 18,9 г/л) показало, что средняя скорость локальной коррозии четырех групп сталей варьируется от 4,5 до 6,0 мм/год [7]. Надо отметить, что коррозионные испытания продолжались всего две недели, следовательно, вышеуказанные величины являются

скоростями коррозии на начальной стадии процесса. Результаты испытаний образцов стали X70 производства ХТЗ и Маннесман, которые были проведены в 3-х растворах, моделирующих грунтовой электролит [9], показало, что размер питтингов, образующихся на обеих сталях в одном и том же растворе, отличается незначительно.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные данные, на основании которых можно было бы количественно определить влияние химсостава и структуры трубных сталей на скорости их общей и язвенной коррозии при долговременной экспозиции в грунтах.

Остаточные напряжения металла. В настоящее время надежно установлено, что остаточные напряжения металла влияют на зарождение и начальный рост коррозионной трещины в трубной стали [10]. Может быть несколько причин влияния остаточных напряжений на общую и язвенную коррозию сталей:

- остаточные растягивающие напряжения в слое механического наклепа ускоряют электрохимическое растворение железа, в том числе, в области катодных потенциалов [11];
- остаточные напряжения способствуют наводороживанию трубной стали [12], что, в свою очередь, способствует образованию питтингов при катодной или знакопеременной поляризации трубной стали [13] и ускоряет ее анодное растворение в pH -нейтральных электролитах [14];
- биопленка, образующаяся в присутствии сульфатовосстанавливающих бактерий в зоне остаточных напряжений металла, дефектна, что также способствует коррозии трубных сталей [12].

Вместе с тем, действие остаточных напряжений на коррозию трубных сталей в грунтах (грунтовых электролитах) изучено недостаточно. Очевидно, что это влияние будет сильно зависеть от времени экспозиции стали в коррозионной среде, так как направление и величина остаточных напряжений изменяется по толщине стенки трубы [15].

При анализе надежности трубопровода величина остаточных напряжений и размер коррозионного дефекта часто используются как параметры прогнозной модели, например [16, 17]. Однако, подобные модели не требуют установления связи между скоростью коррозии внешней стенки трубы и величиной остаточных напряжений.

Структура и гранулометрический состав грунта. Структура и гранулометрический состав грунта определяют условия водо- и газообмена грунта с внешней средой и являются косвенными характеристиками содержания кислорода в грунте. Кроме того, тип грунта (песок, глина, известняк, лёсс, мергель и т.д.) косвенно характеризует влажность грунта и состав грунтового электролита. В ранних работах предлагалась оценка коррозионной агрессивности грунта по содержанию в нем песка, глины, известняка и гумуса (треугольник Розебома) [5]. Из естественных грунтов наиболее коррозионно-агрессивными являются торфянистые почвы, бедные

известью гумусовые почвы, а также почвы, содержащие мергель и сульфиды, юрский мергель и сланцевые почвы. Как правило, коррозионно-агрессивными являются грунты, загрязненные антропогенными примесями [5]. Некоторые авторы считают наиболее опасными глинистые почвы из-за их способности абсорбировать большое количество воды [2].

Влажность грунта. Влажность грунта характеризует, прежде всего, площадь контакта поверхности стали с грунтовым электролитом. С увеличением влажности площадь этого контакта увеличивается и скорость коррозии возрастает. После заполнения всех пор грунта водой, дальнейшее увеличение влажности может приводить к снижению скорости коррозии из-за уменьшения скорости диффузионного подвода кислорода к поверхности металла [18].

Аэрация грунта. В нейтральных или щелочных грунтах электровосстановление кислорода является основной катодной реакцией при коррозии сталей. В грунтах, так называемой, обратной засыпки концентрация кислорода больше [2], что является одной из причин повышения их коррозионной агрессивности в сравнении с естественными грунтами.

Химический состав грунтового электролита. В число параметров, характеризующих состав грунтового электролита, входит величина pH , буферная емкость (определяемая титрованием щелочью или кислотой), окислительно-восстановительный потенциал, концентрации сульфид– (бисульфид–), хлорид–, сульфат– и карбонат– (бикарбонат–) анионов, концентрации катионов магния и кальция, наличие углеродистых или коксовых компонентов. Были разработаны различные качественные оценки коррозионной агрессивности грунта по различным наборам этих параметров [5, 19–24]. Наиболее полная (балльная) оценка агрессивности грунта дана в стандарте [25].

Удельное электрическое сопротивление грунта. В соответствии с российскими и международными стандартами [21, 25–27] величина удельного электросопротивления грунта (ρ) определяет его коррозионную агрессивность по отношению к сталям. Данная оценка качественная, неоднократно отмечалась слабая корреляция между ρ грунта и скоростью коррозии как образцов стали, так и внешней стенки участков трубопровода [1, 28]. В случае подпленочной коррозии, то есть в отсутствии действия протяженных макропар, оценка коррозионной агрессивности среды только по ρ грунта явно недостаточна.

Средняя плотность катодного тока [26]. Данная оценка коррозионной агрессивности также качественная. Основанием использования этого метода оценки коррозионной агрессивности грунта является то, что коррозия стали в грунтах протекает, как правило, с кислородной деполяризацией и реакция восстановления кислорода лимитируется его диффузионным переносом в жидкой фазе грунта [18]. Метод не учитывает возможность катодного восстановления слабых органических кислот, которые присутствуют в грунтовых водах. Кроме того, значения катодных

токов могут не соответствовать скорости восстановления кислорода из-за протекания реакции восстановления оксидов железа на поверхности электрода или деаэрации грунтового электролита выделяющимся на катоде газообразным водородом. Концентрация кислорода под отслоившимся покрытием, как правило, меньше, чем в околотрубном грунте. Несмотря на указанные недостатки данного метода оценки коррозионной агрессивности грунта, значение катодного тока является единственной величиной, которая может непосредственно характеризовать скорость восстановления кислорода на стали в грунте.

Такие параметры грунта, как его однородность по горизонтали и вертикали [25], имеют большое значение для оценки скорости коррозии стали в сквозном дефекте изоляции трубопровода, но не должны влиять на скорость подпленочной коррозии.

2.2. Коррозия трубных сталей под отслоившимся покрытием

Еще в 70-х годах прошлого века коллективом авторов [29, 30] были выполнены работы по изучению скорости окисления металла под свободной и адгезированной пленками. Показано, что на изолированной поверхности металла торможение анодной реакции ионизации металла более значительно по сравнению с торможением катодных процессов. Вследствие этого в паре, составленной из изолированного и неизолированного металлов, генерируется коррозионный ток, увеличивающий скорость разрушения неизолированного электрода, являющегося анодом коррозионной пары.

Использование станций катодной защиты трубопроводов добавило еще одну составляющую (длительное воздействие катодной поляризации), приводящую к нарушению адгезии в системе “труба-покрытие” – катодное отслаивание. Явление катодного отслаивания интенсивно изучалось. Один из последних обзоров этих исследований дан в [31].

В работе [32] представлен обзор многолетнего изучения механизма внешней коррозии подземных трубопроводов под отслоившимся покрытием со сквозным дефектом или без него. Анализ литературных данных показал, что большинство лабораторных испытаний [33–47] были выполнены при отслоении с равномерным зазором щели. На самом деле, этот параметр редко бывает постоянным и часто изменяется в продольном направлении. Кроме того, ионный ток или диффузия кислорода через проницаемое отслоившееся покрытие также часто не учитывалось, за исключением работ [48, 49].

В более поздней работе [50] автор представил разработанную математическую модель, которая позволяет предсказать коррозию в отслоении со сквозным дефектом с учетом перечисленных выше факторов. Расчетные величины скорости коррозии хорошо согласуются с результатами лабораторных опытов. Результаты моделирования показывают, что в случае работы станции катодной защиты pH подпленочного электролита в области отслаивания с течением времени увеличивается

и скорость коррозии уменьшается. В отсутствии внешней поляризации, но в присутствии кислорода, среднее значение pH раствора в месте отслаивания с течением времени уменьшается и pH раствора в вершине щели становится меньше, чем в устье дефекта. Подкисление электролита под отслоившимся покрытием при отключении катодной поляризации показано также в [51]. В [37, 52] отмечается, что важно знать насколько прокорродировала поверхность трубы до ее изоляции и до включения катодной поляризации, так как ранее образовавшиеся продукты коррозии могут существенно влиять на скорость коррозии под отслоившимся покрытием. Интенсивность локального анодного растворения металла под такой “пленкой”, по мнению авторов, может быть обусловлена влиянием гетерогенности поверхности – наличия механически напряженных участков металла и гальванических пар, возникающих из-за частичного восстановления продуктов коррозии и локального изменения концентрации раствора при протекании катодного тока.

Под отслоившимся покрытием создается благоприятная среда для развития анаэробных микроорганизмов, в частности, сульфат–восстанавливающих бактерий. Продукты жизнедеятельности микроорганизмов изменяют состав подпленочного электролита, увеличивая, как правило, концентрацию сульфид– и карбонатсодержащих соединений [1, 53, 54].

Таким образом, химический состав жидкости под отслоившимся покрытием может значительно отличаться от состава грунтового электролита. Вместе с тем, в настоящее время отсутствуют приемлемые для практики (неразрушающие) методы определения состава электролита под покрытием, поэтому в прогнозных моделях коррозии трубопровода в качестве входных параметров обычно используют свойства грунта или грунтового электролита.

2.3. Влияние технологических параметров на скорость коррозии подземного трубопровода

Давление газа. Основанием для включения величины давления газа в число значимых факторов, влияющих на коррозию трубной стали является механохимический (М–Х) эффект. М–Х эффект проявляется в ускорении анодной и/или катодной реакции под действием растягивающих механических напряжений. Было предложено, что термодинамическая активность металла увеличивается под действием напряжений ε и его равновесный потенциал E_0 сдвигается в отрицательную сторону [55]. Если величина ε пропорциональна давлению газа P , то изменение равновесного потенциала металла описывается как:

$$\Delta E_0 = -\Delta P \cdot \frac{V_m}{zF}, \quad (1)$$

где ΔP – избыточное давление, V_m – мольный объем стали ($7,13 \cdot 10^{-6}$ м³/моль), $z = 2^-$ заряд иона железа, F – константа Фарадея.

Сдвиг E_0 при увеличении ε от нуля до предела текучести составляет несколько мВ, то есть не может привести к заметному ускорению анодной реакции на сталях, что подтверждается экспериментально [56]. Однако слой продуктов коррозии может иметь меньшую прочность, чем предел текучести металла, поэтому при достижении критического значения ε должен происходить разрыв слоя продуктов коррозии и обнажаться поверхность стали. Однако показано, что слой карбоната железа, образующийся на поверхности трубной стали в растворе NS4, не трескается при приложении напряжения в 582 МПа [56]. В результате, потенциал коррозии стали не изменяется, наблюдается незначительное уменьшение поляризационного сопротивления, то есть увеличение скорости коррозии, что объясняют ухудшением барьерных свойств слоя карбоната железа.

При пластической деформации стали величину ΔE_0 предложено описывать как [55]:

$$\Delta E_0 = -\frac{TR}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\alpha \nu \varepsilon_p}{N_0} + 1 \right), \quad (2)$$

а при непрерывном упруго–пластическом растяжении как:

$$\Delta E_0 = -\Delta P_m \cdot \frac{V_m}{zF} - \frac{TR}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\alpha \nu \varepsilon_p}{N_0} + 1 \right), \quad (3)$$

где ΔP_m – избыточное давление при пластической деформации, равное 1/3 предела текучести стали, коэффициенты $\nu = 0,45$ и $\alpha = 1,67 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $N_0 = 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ – начальная плотность дислокаций до пластической деформации, ε_p – пластическое напряжение, которое определяется при упруго-пластической симуляции.

Методом конечных элементов были рассчитаны механические напряжения, возникающие при образовании коррозионного дефекта различного размера, и рассчитано изменение потенциала и тока коррозии за счет М–Х эффекта [57, 58]. Экспериментально показано, что при упругой деформации М–Х эффект незначителен ($\Delta E \approx 2$ мВ). При пластической деформации наблюдается сдвиг потенциала на 10 мВ в отрицательную сторону и увеличение тока коррозии на 2 мкА/см² [57]. Возникает гальваническая пара: края дефекта – катод, центр дефекта – анод. Расчет показал, что для стали X100 и дефекта с начальными размерами: глубина 2 мм, ширина 8 мм, скорость растворения железа в центре дефекта возрастает на 0,5 мкА/см² в первый момент времени, но через 20 лет должна увеличиться на 4 мкА/см² [59]. Отмечено, что со временем анодная зона гальванической пары значительно сужается (локализуется в центре дефекта), то есть, М–Х эффект должен приводить к образованию концентратора механических напряжений [57, 58].

Надо отметить недостатки данной модели [57, 58]:

- учитываются только кольцевые напряжения трубопровода;

- связь между скоростью анодного процесса и напряжением задается полуэмпирическим выражением, которое получено для реакции катодного выделения водорода;
- при расчете скорости коррозии не учитывается реакция катодного восстановления кислорода;
- отсутствует экспериментальная систематическая проверка прогнозных величин коррозии при М–Х эффекте, прежде всего, в различных типах грунтового электролита.

Таким образом, несмотря на прогресс в количественном описании М–Х эффекта, заявление авторов [57, 58] о том, что рост коррозионного дефекта со временем эксплуатации трубопровода можно хорошо контролировать с помощью данной модели, является явно преждевременным.

Температура газа. Краткий обзор исследований зависимости скорости коррозии трубных сталей от температуры дан в [60]. Эту зависимость изучали, как правило, в водных растворах или в грунтах с постоянной влажностью [61]. Следовательно, не учитывалась влияние температуры на время существования пленки электролита на поверхности металла. Можно предположить, что зависимость скорости коррозии внешней стенки трубы от ее температуры проходит через максимум. Восходящая ветвь такой зависимости связана с ускорением процесса коррозии с ростом температуры, а нисходящая ветвь – уменьшением времени существования пленки электролита на поверхности металла. Кроме того, связь между температурами газа и внешней стенки трубы зависит как от конструкции трубопровода, так и от условий теплообмена между трубой и внешней средой.

Учитывая, что температура грунта изменяется со временем (дневные и сезонные изменения), представляется целесообразным установить корреляционные зависимости между коррозией и среднегодовыми температурами района эксплуатации для трубопроводов с разными типами покрытий.

3. Методы прогнозирования скорости коррозии стали в грунтах

Оценка скорости коррозии сталей в грунтах является основой для прогнозирования скорости роста коррозионных дефектов внешней стенки подземных трубопроводов. Методы прогноза подземной коррозии стали можно разделить на качественные и количественные [2]. Качественные методы определяют степень коррозионной агрессивности грунта, но не дают численного значения скорости коррозии стали. Количественные методы позволяют численно оценить ожидаемую скорость коррозии металла.

3.1. Качественные методы (методы оценки коррозионной агрессивности грунта)

Качественные методы оценки коррозии сталей используются, главным образом, для определения степени коррозионной активности грунтов на основе ряда их свойств (факторов коррозионной агрессивности). Качественные модели оценки коррозии сталей используются часто в нормативных документах, например, в [26], и определяют коррозионную агрессивность грунта на основании 2–3 факторов. Однако, чем больше факторов учитывает модель при оценке коррозионной агрессивности грунта, тем ее достоверность должна быть выше.

История развития качественных моделей подземной коррозии достаточно подробно описана в [2]. Первоначально использовали только один параметр – удельное электросопротивление грунта ρ . Наиболее широко используемые методы оценки агрессивности грунтов по величине ρ были предложены Национальной ассоциацией инженеров–коррозионистов (NACE) и Американским обществом по тестированию и материалам (ASTM) и обобщены в Таблице 1 [27, 62, 63].

Таблица 1. Оценка коррозионной агрессивности грунта на основании величины его удельного электросопротивления по методикам NACE и ASTM

Сопротивление грунта, Ом·см	NACE	ASTM
>10000	Незначительное влияние	Очень слабо агрессивный
5001–10000	Слабо агрессивный	Слабо агрессивный
2001–5000	Слабо агрессивный	Умеренно агрессивный
1001–2000	Умеренно агрессивный	Сильно агрессивный
501–1000	Агрессивный	Чрезвычайно агрессивный
0–500	Очень агрессивный	Чрезвычайно агрессивный

Для ранжирования грунтов по коррозионной агрессивности использовали также величину окислительно-восстановительного потенциала [64] или pH водной вытяжки грунта [65]. В дальнейшем для оценки агрессивности грунта стали использовать два параметра: удельное сопротивление грунта и pH водной вытяжки (Таблица 2) [21].

Чтобы более полно учесть различные факторы, влияющие на скорость коррозии сталей, были разработаны методики оценки грунтов, основанные на балльных шкалах. В этом случае каждый параметр грунта имеет разный вес в зависимости от степени его влияния на коррозию. Были разработаны:

- шкала AWWA C105, которая учитывает влажность и удельное сопротивление грунта, окислительно-восстановительный потенциал, pH водной вытяжки и концентрацию в ней сульфида [22, 23];
- методика DVGW [66],

- стандарт DIN 50 929 [25], который улучшает процедуру DVGW,
- табличный метод оценки коррозионной агрессивности грунта от Dechema [67].

Две последние методики [25, 67] оценивают коррозионную агрессивность грунта по 12 параметрам (Таблица 3).

Таблица 2. Коррозионная агрессивность грунта как функция pH и удельного электросопротивления в согласии с EN 12501-2:2003 [21]

pH	Сопротивление, Ом · см	Уровень коррозии
<3,5	Любое	Высокий
3,5–4,5	<4500	Высокий
	>4500	Выше среднего
4,5–5,5	<4500	Высокий
	4500–5000	Выше среднего
	>5000	Средний
5,5–6,0	<1000	Высокий
	1000–5000	Выше среднего
	5000–10000	Средний
	>10000	Ниже среднего
6,0–9,5	<1000	Высокий
	1000–3000	Выше среднего
	3000–10000	Средний
	10000–20000	Ниже среднего
	>20000	Низкий

На основе метода оценки коррозионной агрессивности грунта AWWA C–105 пытались создать модель “проектного решения” [78]. Суть этой модели заключается в том, что на основе балльной оценки степени агрессивности грунта предлагаются варианты противокоррозионной защиты (тип изоляционного покрытия, необходимость катодной защиты).

Таким образом, по мере накопления знаний о механизме подземной коррозии стали и факторов, которые на нее влияют, качественные методы эволюционировали [2]. В начале, при оценке коррозионной агрессивности грунта принимали во внимание одну или несколько переменных, которые считались наиболее важными. Позже пришло понимание, что скорость коррозии определяется многими факторами и их комбинациями. Балльная шкала позволила улучшить методики ранжирования грунтов по коррозионной агрессивности, и в некоторых случаях создала предпосылки для количественной оценке скорости коррозии. Так, на основе данных стандарта [25] была разработана модель [в процессе патентования],

которая позволяет оценить величины скорости равномерной коррозии и максимальную глубину питтинга на основании величин параметров, приведенных в Таблице 3.

Таблица 3. Переменные, рассматриваемые в Таблице коррозионной агрессивности грунта от Dechema [67] и стандарте [25]

Номер параметра	Название параметра и его размерность
1	Тип грунта
2	Электросопротивление, Ом
3	Содержание воды, %
4	pH
5	Буферная ёмкость
6	Содержание сульфидов, мг/кг
7	Содержание нейтральных солей, моль/кг
8	Содержание сульфатов, моль/кг
9	Наличие грунтовых вод
10	Однородность по горизонтали
11	Однородность по вертикали
12	Окислительно–восстановительный потенциал

3.2. Количественные методы оценки коррозионных потерь трубной стали

Коррозионные повреждения сталей в грунтах обычно оценивают по двум величинам: потере массы металла и максимальной глубине коррозионной язвы (питтинга). Соответственно, рассчитываются скорости условно равномерной коррозии и проникновения коррозии (роста питтинга). Большинство методов количественной оценки скоростей двух видов коррозии основаны на результатах натурных испытаний образцов сталей или на данных диагностических обследований трубопроводов и других подземных конструкций.

В [1] дан краткий исторический обзор результатов обследований участков трубопроводов, проложенных в грунтах различной коррозионной агрессивности [69–72], однако наиболее полные исследования коррозии сталей в различных типах грунтов были проведены по заказу Национального бюро стандартов США в период с 1922 по 1947 год [73, 74]. При выполнении этой программы тысячи образцов (в основном труб) из различных сортов стали были закопаны в 47 пунктах на территории США на срок до 17 лет. В течение всего периода испытаний образцы извлекались для определения потери массы и максимальной глубины питтингов. Благодаря этому стало возможным определить скорости равномерной и локальной

коррозии стали в течение различных периодов времени. В итоговом отчете М. Романова [74] была показана связь скорости коррозии со свойствами грунтов: установлено, что скорости как общей, так и локальной коррозии уменьшаются со временем по степенному закону.

Можно согласиться с авторами [2], что Романов был ученым, совершившим революцию в области подземной коррозии стали, и большинство последующих исследований лишь подтвердили выводы и рекомендации, содержащиеся в работе [74].

Повторный анализ данных, содержащихся в [74], был выполнен в работе [75]. При этом был отмечен ряд недостатков исследования [74], в том числе:

- плохое статистическое оформление результатов испытаний;
- не учитывались различия в разных горизонтах грунта в одном и том же месте испытаний;
- не учитывались сезонные и годовые изменения некоторых параметров (температура, количество осадков и другие);
- образцы могли быть помещены в грунт на разной глубине, так как не было единой методики подготовки к проведению испытаний;
- использовались нерепрезентативные значения для некоторых переменных, например, бралось их среднее количество за прошлые периоды времени, а не за период испытаний;
- многие свойства грунта были измерены в лаборатории, а не на месте испытаний, в результате чего могла измениться влажность грунта, количество углекислого газа и кислорода, значение pH раствора;
- полный химический анализ был проведен только на 26 из 47 первоначальных испытательных площадок;
- не учитывались возможные изменения характеристик грунта за время испытаний.

Несмотря на установленные ограничения, данные, полученные более 70 лет назад, все еще используются в настоящее время. Более того, по мнению авторов [2], таблицы Романова [74] являются наиболее репрезентативным количественным методом, который учитывает наибольшее число свойств грунта, влияющих на коррозию сталей. Разработанные позже количественные модели учитывают 1–2 фактора коррозионной агрессивности грунта. Так, в работе [76] скорость подземной коррозии стали определялась по величинам pH и минимального удельного сопротивления грунта. В работе [77] была предложена статистическая модель для расчета скорости коррозионной потери стали (V , мм/год):

$$V = 25,4 \cdot (0,000761 \cdot [Cl^-] + 2,52 \cdot pH - 17,2), \quad (4)$$

где $[Cl^-]$ – концентрация хлорид ионов (ppm) в водной вытяжке грунта.

По мнению авторов [78], потеря коррозионной толщины (мм) свай после 35 лет эксплуатации в грунтах любых типов может быть оценена как

$$25,4 \cdot (1,2964 \cdot pH + 0,0025 \cdot [Cl^-]) \quad (5)$$

или

$$25,4 \cdot (1,5616 \cdot pH), \quad (6)$$

то есть, основным коррозионным фактором является pH грунтового электролита.

В дальнейшем исследования проводились с целью прогноза и количественной оценки коррозии подземных сооружений, прежде всего, трубопроводов; обзор результатов этих работ приведен в разделе 4.

Таким образом, в настоящее время нет количественной модели, которая бы прогнозировала скорость равномерной коррозии (или потерю массы) стали с учетом всех коррозионных факторов, на основании которых дается качественная оценка коррозионной агрессивности грунта.

4. Методы количественной оценки скорости подземной коррозии трубопроводов

Модели коррозии подземных трубопроводов различаются как набором учитываемых в них параметров, так и методами прогнозирования скорости коррозии. Эти модели, главным образом, предсказывают скорость локальной коррозии, которая наиболее опасна при эксплуатации трубопроводов. Модели можно разделить на полуэмпирические, вероятностные и созданные с помощью машинного обучения.

4.1 Полуэмпирические модели

Модель постоянной скорости проникновения коррозии. Данная модель устанавливает постоянную скорость проникновения коррозии на внешней стенке трубы, в согласии с рекомендованной NACE (0,4 мм/год) [79]. Модель не учитывает свойства околотрубного грунта и конструктивные особенности трубопровода. Эта модель является предельным случаем линейных моделей, в которых скорость роста дефекта не зависит от возраста и глубины коррозионного дефекта [80].

4.1.1. Модель изменения глубины коррозионного дефекта по линейному закону

В этой модели постулируется линейная зависимость глубины коррозионного дефекта от времени [81]:

$$d(t) = d_0 + v\Delta t, \quad (7)$$

где $d(t)$ – глубина коррозионного дефекта в момент времени t , Δt – временной интервал, в течение которого протекает коррозионный процесс, d_0 – начальная глубина дефекта, v – скорость коррозии.

Скорость коррозии обычно определяется, по крайней мере, из двух наборов инспекционных данных при диагностике трубопровода [82]:

$$v = \frac{d(t_2) - d(t_1)}{t_2 - t_1}, \quad (8)$$

где $d(t_1)$ – глубина дефекта в момент времени t_1 , $d(t_2)$ – глубина дефекта в момент времени t_2 .

4.1.2. Модель нелинейного изменения глубины проникновения коррозии

В основу этой модели положена степенная зависимость $d(t)$ от времени, установленная в результате натурных испытаний образцов различных сталей [74]:

$$d(t) = kt^n, \quad (9)$$

где k и n – параметры, определяемые характеристиками грунта и трубопровода.

Затем в течение нескольких десятилетий было предпринято несколько попыток усовершенствовать степенную модель путем нахождения связи между коэффициентами k и n и свойствами грунта. Было предположено, что величина n зависит от степени аэрации грунта: в хорошо аэрируемых грунтах $n=1/6$, а при уменьшении концентрации кислорода n увеличивается и может принимать значения $1/3$, $1/2$ и $2/3$ [83].

На основе данных Романова была найдена эмпирическая зависимость величин k и n (Уравнение (9)) от параметров грунта [84]:

$$\begin{cases} k = 5,74 \cdot (9,9 - pH), pH < 6,8 \\ k = 5,05 \cdot (2pH - 10,3), pH > 7,2 \end{cases} \quad (10)$$

$$n = A_1\theta + A_2CL + A_3, \quad (11)$$

где в уравнении (11) θ – влажность грунта, CL – содержание глины, константы A_i ($i = 1, 2, 3$) зависят от степени аэрации грунта.

Авторы [71] исследовали связь между характеристиками грунта и глубиной питтинга на подземном трубопроводе и отметили значительную корреляцию между максимальной глубиной питтинга и величинами pH , удельного веса грунта и потенциала “труба-земля”. В работе [72] была предложена регрессионная модель, включающая 20 переменных:

$$d_{\max}(t) = \exp\left(\alpha_0 + \sum_{j=1}^p \alpha_j x_j\right) \cdot t^b \quad (12)$$

В (12) входят как величины, обычно используемые для характеристики агрессивности грунта (тип грунта и его электросопротивление, pH водной вытяжки и содержание в ней анионов солей, окислительно–восстановительный потенциал и др.), так и параметры, которых не было ранее в качественных моделях, как то: цвет грунта, разница между пластом срезанной земли и рыхлым грунтом, остаток от выпаривания вытяжки грунта, pH окисленного H_2O_2 грунта и ряд других). Использование в количественной модели таких “необычных” параметров нельзя считать достаточно обоснованным.

В работе [85] была предложена количественная модель оценки скорости коррозии трубопроводов, которая учитывает тип покрытия, состояние покрытия,

возраст покрытия, эффективность катодной защиты (доступность и техническое обслуживание), тип грунта, табличную скорость коррозии для конкретных грунтов и качество инспекций. Это первая модель, которая учитывает при оценке коррозионных повреждений покрытие и катодную защиту. Также эта модель учитывает влияние инструментальной технологии, используемой для обследования трубопровода.

Одной из наиболее известных моделей, основанных на Уравнении (9), является модель, предложенная в [86]. В ней учитывается время до разрушения защитного полимерного покрытия и начала коррозии t_{ini} :

$$d(t) = k(t - t_{ini})^n \quad (13)$$

Скорость роста питтинга определяется как:

$$v(t) = kn(t - t_{ini})^{n-1} \quad (14)$$

Разработка этой модели проводилась на базе данных (БД), полученной в течение 3 лет на трубопроводах в грунтах различного типа [87]. Последние были объединены в 3 группы: глина, суглинок, супесь. Собранная БД состоит из 259 наборов данных. Набор данных включает максимальную глубину питтинга (питтингом считался любой коррозионный дефект, диаметр которого был не больше удвоенной толщины стенки трубы), время экспозиции, тип покрытия, потенциал “труба-земля”, а также свойства грунта: окислительно-восстановительный потенциал, pH , удельное сопротивление грунта, содержание воды, плотность почвы, содержание хлоридов, бикарбонатов и сульфатов. Питтинги определялись на трубопроводе без изоляции и с 4 типами покрытий. Был проведен статистический анализ БД методом многофакторной регрессии, а константы k и n в уравнении (13) были получены как суммы произведений величин факторов на “весовые” коэффициенты. Оказалось, что коэффициент k является функцией окислительно-восстановительного потенциала, сопротивления грунта, pH и концентраций анионов; показатель степени n зависит от потенциала “земля-труба”, содержания воды, плотности грунта и типа покрытия. Получены значения “весовых” коэффициентов для каждого типа грунта и общие для всех грунтов.

Ряд исследователей предлагали другие функциональные зависимости роста глубины питтинга от времени, в частности, в работе [88] было предложено уравнение:

$$d_{\max}(t) = v_p \cdot t + \frac{(v_0 - v_p)}{q_0} \cdot [1 - \exp(-q_0 \cdot t)] \quad (15)$$

где v_0 и v_p – начальная (при $t=0$) и долговременная скорость роста питтинга, соответственно, q_0 – константа регрессии. Долговременная скорость v_p является минимальной средней скоростью роста питтинга и в предлагаемой модели только v_p зависит от свойств коррозионной системы, а именно, от величины pH , сопротивления грунта, окислительно-восстановительного потенциала и потенциала “труба-земля”.

Авторы [88] считают, что их модель преодолела недостатки степенных моделей и позволяет описать рост коррозионных дефектов с большей точностью, даже в течение длительного периода времени. Вместе с тем, надо отметить, что указанная модель не учитывает многие факторы, влияющие на коррозию подземных трубопроводов.

На основе анализа различных эмпирических моделей показано, что рост глубины питтинговой коррозии обладает сильной нелинейностью, а константы регрессии, формулируемые различными факторами, включая свойства грунта и параметры окружающей среды, оказывают значительное влияние на точность модели при прогнозе глубины питтинга [89]. Однако традиционные методы, такие как линейная и нелинейная регрессия, не могут дать точного результата из-за стохастического характера локальной коррозии подземных трубопроводов.

4.2 Вероятностные модели

Поскольку локальная коррозия трубопровода является стохастическим процессом, при построении моделей необходимо учитывать возможность роста дефектов с разной скоростью. При использовании моделей принимаются предположения о статистической однородности данных и о постоянстве условий эксплуатации. Любое систематическое изменение в операционных условиях, температуре или свойствах среды, может ухудшить достоверность вероятностных моделей [90].

Вероятностные методы не противостоят детерминированному подходу, они его дополняют, поскольку позволяют предсказать не только максимальную глубину питтинга, но и распределение питтингов по глубине на выбранном участке трубопровода через определенный интервал времени. Предсказание распределения глубины питтингов имеет решающее значение для разработки моделей надежности и рисков для планирования проверок и технического обслуживания трубопроводов. Так, например, может быть рассчитан показатель надежности трубопровода R [91, 92]. Уменьшение величины R до допустимого уровня надежности показывает необходимость диагностического обследования участка трубопровода. Если известно распределение питтингов по глубине ($f(x)$) в момент времени (t) и распределение вероятностей скорости роста питтинга ($g(v)$), то изменение величины R ко времени($t + \delta$) определяется как [91, 92]:

$$R(t + \delta) = 1 - \int_{pwt}^{\infty} \int_0^{\infty} g(v) f(x - v\delta) dv dx, \quad (16)$$

где pwt – толщина стенки трубопровода.

Надежность трубопровода уменьшается с увеличением среднего значения и дисперсии распределения скорости питтинговой коррозии [92]. Таким образом, вероятностная модель коррозии трубопровода должна предсказывать распределение скоростей роста питтинга. Рассмотрим наиболее популярные модели локальной

коррозии трубопроводов, полученные с использованием различных статистических методов.

4.2.1 Метод Монте-Карло

Метод Монте–Карло (ММК) является хорошо известным вероятностным параметрическим методом исследования случайных процессов. ММК в “классическом” понимании используется для анализа неопределенностей при детерминированных расчетах, поскольку дает распределение, описывающее вероятность альтернативных возможных значений относительно рассматриваемой точки [90]. Главным ограничением этой модели является то, что математическая модель исследуемого процесса должна быть решена десятки раз, а это требует продолжительного времени [93]. Дискретные случайные числа, генерируемые в этой модели, используются для определения предыдущих значений скоростей коррозии (CR). На Рисунке 1 показана схема генерации дискретных случайных чисел с помощью ММК [93].

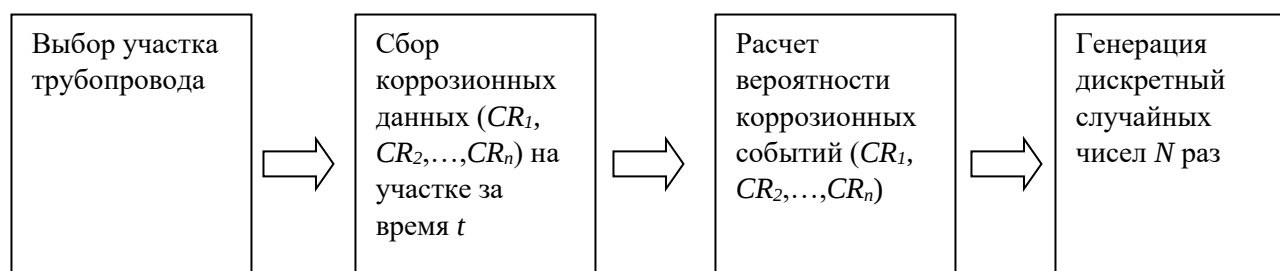


Рисунок 1. Схема генерации дискретных случайных чисел с помощью ММК [93]

В работе [94] с помощью данных о распределении глубины дефектов и времени их инициации был использован ММК для оценки скорости коррозии в подземных трубопроводах. Чтобы добиться такого результата, были использованы случайные числа и введены в алгоритм ММК, основанный на модели их линейного роста. Результаты были очень чувствительны ко времени начала коррозии. Проверка модели на реальных данных позволила получить результат 0,15 – 0,275 мм/год, в то время как скорость коррозии, согласно [95] составляет 0,4 мм/год.

В работе [92] ММК был использован для оценки вероятностных распределений максимальной глубины питтингов и скоростей их роста по степенному закону (Уравнения (13) – (14)). Были использованы эмпирические уравнения, полученные на основе БД Веласкеса [87] и связывающие коэффициенты k и n в Уравнениях (13)–(14) с параметрами грунта и типом покрытия. Полученные с доверительной вероятностью 80% максимальные скорости роста питтинга в грунтах всех категорий (0,087 мм/год) также значительно меньше значения, рекомендованного NACE [95]. Такое различие авторы [92] объясняют тем, что рекомендации NACE основаны на результатах

натурных испытаний стальных образцов без катодной защиты, а БД Веласкеса, получена на трубопроводах в реальных условиях эксплуатации, то есть, с изоляционными покрытиями и под катодной защитой. Было показано хорошее соответствие между предсказанным распределением глубины питтингов на участке трубопровода, протяженностью 82 км, и значениями глубины питтингов, измеренных при проведении внутритрубной диагностики этого участка.

4.2.2. Модель Маркова

Общие принципы и примеры марковских моделей деградации трубопроводов изложены в монографии [96]. Предложена модель роста множества единичных независимых коррозионных дефектов, которая основана на непрерывном во времени марковском процессе чистого рождения [96, 97]. В дальнейшем эта модель была модифицирована и питтинговая коррозия трубопроводов стала рассматриваться как непрерывный во времени неоднородный линейный рост марковского процесса чистого рождения [98], а функция вероятности перехода процесса находится путем сопоставления стохастического среднего значения глубины питтинга со средним значением, полученным в результате моделирования с помощью МКК [92]. В результате была получена связь функции распределения глубины питтингов с параметрами грунта, которые определяют показатель n и время инициации питтинга [98].

Если толщину стенки трубы разделить на N участков (например, размером 0,1 мм), то глубину дефектов можно перевести в единицы состояния Маркова и тогда распределение глубины дефектов можно представить в терминах вероятности $P_m(t_0)$ нахождения в состоянии равном или меньше, чем m , во время t_0 . По Уравнению (17) можно рассчитать вероятность того, что дефект находится в состоянии M ($M \geq m$) во время $t = t_0 + \delta t$ [98]:

$$P_M(t) = \sum_{m=1}^M p_m(t_0) \frac{(M-1)!}{(M-m)!(m-1)!} \left(\frac{t_0 - t_{ini}}{t - t_{ini}} \right)^{nm} \left[1 - \left(\frac{t_0 - t_{ini}}{t - t_{ini}} \right)^n \right]^{M-m} \quad (17)$$

В Уравнении (17) t_{ini} и n задают нелинейное изменение во времени глубины коррозионного дефекта на подземном трубопроводе в соответствии с Уравнением (13), а t_0 соответствует времени наблюдения $p_m(t_0)$ или времени первой инспекции. От возраста дефекта и его глубины зависит не только среднее значение, но форма и дисперсия распределения глубин дефектов.

Уравнение, полученное в [98], описывает распределение скоростей роста питтингов. Это распределение также зависит как от размера, так и от возраста коррозионных дефектов, и такая зависимость отражает нелинейную природу процесса коррозии подземных трубопроводов.

Таблица 4. Достоинства и ограничения различных моделей оценки скорости коррозии трубопроводов [90]

Модель оценки скорости коррозии	Достоинства	Ограничения
Модель постоянной скорости	Детерминистская модель Простота применения	Скорость коррозии постоянна
Модель изменения глубины коррозионного дефекта по линейному закону	Детерминистская модель Простота применения	Необходимо два набора данных обследования трубопровода
Модель нелинейного изменения глубины дефектов	Детерминистская модель Учитывается состав грунта и тип изоляции	Необходимо два набора данных обследования трубопровода
Модель Маркова	Использует подход непрерывного времени. Использует неоднородный линейный рост или подход чистого рождения	Вероятностная модель. Требуется начальное распределение глубины дефектов и параметров грунта-труба
Симуляция Монте-Карло	Анализ неопределенностей детерминистического расчета. Не требует сложного анализа	Длительное вычислительное время. Сложные уравнения
Обобщенное распределение экстремальных значений GEVD. Зависимость от времени	Прогноз распределения дефектов по глубине. Результаты сопоставимы с линейной или Марковской моделью	Вероятностная модель. Подходит для разных типов грунта. Сложные уравнения
Не зависящая от времени GEVD модель (TI-GEVD)	Прогноз распределения дефектов по глубине	Вероятностная модель. Сложные уравнения
Гамма-процесс	Возможность математического анализа. Моноotonно возрастающая	Вероятностная модель. Сложные уравнения
Модель броуновского движения со сдвигом	Рассматривает коррозию как случайный процесс. Может учитывать погрешность измерений	Вероятностная модель. Сложные уравнения

Ряд авторов, например, [91, 99], также предлагали вероятностные модели на основе марковских процессов для оценки скорости развития питтингов при эксплуатации подземных трубопроводов. По мнению авторов [90], модели Маркова

более практичны, чем другие вероятностные модели питтинговой коррозии трубопроводов.

В [82, 90] даны описания еще нескольких вероятностных моделей питтинговой коррозии, как то: зависящая от времени модель обобщенного распределения экстремальных значений (GEVD), не зависящая от времени модель GEVD (TI-GEVD), гамма процесс, модель броуновского движения со сдвигом. В зависимости от типа доступных коррозионных данных используются различные модели оценки скорости коррозии. Поскольку каждая модель имеет свои достоинства и ограничения (Таблица 4), при оценке скорости коррозии трубопроводов используются несколько детерминистских и вероятностных моделей или их комбинация [90].

Надо отметить, что в последние годы продолжается разработка вероятностных моделей, в частности, предложена модель на основе геометрического броуновского моста [100], и все большую популярность приобретает оценка скорости коррозии подземных трубопроводов с использованием методов машинного обучения.

4.3. Методы машинного обучения

В последние годы с развитием возможностей хранения данных и повышением вычислительной мощности для решения различных задач в области коррозии исследователи уделяют большое внимание интеллектуальным алгоритмам, таким как машинное обучение. Машинное обучение позволяет не писать подробных инструкций. Вместо этого закладывается алгоритм самостоятельного нахождения решений путем комплексного использования статистических данных, из которых выводятся закономерности и на основе которых делается прогноз.

Основой моделей машинного обучения являются базы данных. В настоящее время в области подземных коррозионных исследований чаще всего используются базы данных Романова [74] и Веласкеса [87].

Для оценки достоверности предсказаний моделей чаще всего используют следующие статистические критерии:

- Средняя квадратичная ошибка (MSE):

$$MSE(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2, \quad (18)$$

где x_i и y_i – экспериментальное и прогнозное значения целевого параметра, соответственно, N – количество объектов в БД. Чем ближе к нулю значение MSE , тем лучше модель.

- Корень из среднеквадратичной ошибки ($RMSE$):

$$RMSE(x, y) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2}, \quad (19)$$

$RMSE$ – это квадратный корень из MSE . Квадратный корень введен, чтобы масштаб ошибок был таким же, как масштаб целевого показателя.

- Коэффициент детерминации R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{MSE(x, y)}{MSE(x, x_{cp})}, \quad (20)$$

где x_{cp} – среднее экспериментальных значений. R^2 – это соотношение между MSE разработанной модели относительно среднего значения. Величина R^2 лежит в диапазоне от 1 до 0. R^2 идеальной модели стремится к 1, в то время как модель, соответствующая среднему значению, будет давать R^2 равный нулю.

- Средняя абсолютная ошибка (MAE):

$$MAE(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_i - y_i|, \quad (21)$$

Чем меньше MAE , тем меньше модель ошибается в прогнозе.

В исследовании [101] разработали непараметрическую байесовскую сетевую модель (NPBN) для прогнозирования глубины коррозии подземных трубопроводов с использованием времени эксплуатации трубопровода и свойств грунта. Модель строили на основе БД Веласкеса. NPBN с помощью гауссовой связки даёт зависимость между распределением глубины питтинга и временем эксплуатации трубопровода в совокупности с параметрами грунта. Результаты показывают, что прогнозируемые средние значения глубины питтинга в целом хорошо согласуются с соответствующими полевыми измерениями, и более 95% измеренных глубин находятся в диапазоне от 5 до 95 перцентилей прогнозируемого распределения глубины питтинга.

В работе [102] на основе БД Романова была разработана модель прогноза глубины дефекта с помощью спектрального анализа Байесовской регрессии. Соотношение между входными параметрами модели и откликом (глубина питтинга) было выражено полупараметрически. Неполные записи и выбросы из исходных данных были удалены, а данные нормированы относительно среднего. Исходная информация была разделена на числовую и категориальную. Сложность влияния отобранных факторов на рост глубины дефекта решили за счет допущения, что это влияние можно описать непрерывной функцией. Результирующая модель стала взвешенной суммой отдельных функций, а именно функций, зависящих от времени экспозиции; наличия дренажа; глубины залегания трубопровода; процентного по массе содержания в грунте песка, осадков, глины, коллоидных частиц, взвешенных частиц; средней температуры; количества атмосферных осадков; влажности грунта в объемных процентах; сопротивления, пористости, плотности грунта; объемной усадки; pH грунтового электролита.

Величина R^2 между реальными и прогнозными значениями глубины дефектов составила 0,871. Полученная модель позволяет количественно оценить неопределенность в исходных данных и спрогнозировать глубину коррозионного питтинга.

Часть исследований была сосредоточена на использовании гибридных и метаэвристических алгоритмов [103]. Исследователи [104] представили три гибридных алгоритма на основе БД Веласкеса, которые для прогноза максимальной глубины питтинговой коррозии объединили в себе метод опорных векторов (SVR) с алгоритмами роя частиц (particle swarm) [105, 106], генетическим (genetic) [107] и светлячка (firefly) [108]. Было указано, что гибридный алгоритм SVR-firefly превосходит все другие алгоритмы ($RMSE$ составила 0,2909). Авторы сравнили достоверность моделей машинного обучения и моделей регрессии из работ [86] (Уравнение (13)) и [91] (Уравнение (15)). Все методы машинного обучения показали лучшие результаты (Таблицу 5).

В следующей работе этих же авторов [109] дано описание шести различных типов моделей машинного обучения для прогноза максимальной глубины питтинга (искусственная нейронная сеть (ANN), дерево M5 (M5Tree), многомерные адаптивные регрессионные сплайны (MARS), локально взвешенные полиномы (LWP), модель Кригинга (KR), и нейросеть экстремального обучения (ELM)). Модели были обучены на восьми различных комбинациях признаков из БД Веласкеса. Обнаружено, что для повышения точности прогноза необходимо использовать все 11 параметров коррозионной системы “трубопровод – грунт” в БД Веласкеса. При этом наиболее достоверной оказалась модель Кригинга: $RMSE = 1,15683$, а $MAE = 0,91$ мм. Для оценки моделей был использован также глобальный показатель эффективности (GPI), который позволяет анализировать и ранжировать модели машинного обучения по одному статистическому параметру:

$$GPI = \sum_{j=1}^{11} \alpha_j (I_j^{med} - I_{i,j}^{med}), \quad (22)$$

где I_j^{med} масштабированное значение медианы j -го индикатора (всего 11 индикаторов в этом исследовании), $I_{i,j}^{med}$ - масштабированное значение j -го индикатора для i -ой модели (6 моделей в данной работе). Согласно [110], α_j – это коэффициент, который считается единым для всех статистических показателей, за исключением коэффициента детерминации R^2 ($j=-1$). Модель машинного обучения с наилучшей производительностью – это модель с самыми высокими значениями GPI среди остальных. На основании значений GPI , в качестве лучших названы модели Кригинга и M5Tree со значениями 2,53 и 0,91, соответственно.

В работе [111] на основе базы данных Веласкеса были разработаны модели глубокого обучения (модель “обобщения” и модель “обобщения–запоминания”),

которые позволяют предсказать максимальную глубину питтинга на подземных газопроводах. Особенностью модели обобщения является связь всех нейронов одного уровня со всеми нейронами следующего уровня. Для модели обобщения – запоминания характерен возврат всех или некоторых данных последнего скрытого слоя обратно на вход. Средне–квадратичная ошибка прогноза глубины питтинга на тестовой базе данных составила 0,0037 мм. Поскольку в использованной БД точность измерения глубины питтинга не более 0,01 мм, то по данным авторов [111] ошибка прогноза модели меньше, чем точность измерений экспериментальных данных. Также разработанные модели авторы сравнили с тремя моделями, представленными в работе [104].

В работе [112] для прогноза максимальной глубины питтинговой коррозии трубопровода предлагается “автоматическое машинное обучение, подкрепленное теорией” (theory-guided automatic machine learning, Tg-AML). В качестве источника данных также использована БД Веласкеса. На первом этапе было сконструировано несколько новых характеристических признаков.

При конструировании новых признаков учитывали некоторые связи между параметрами грунта, обнаруженные в литературе. Соотношение между редокс–потенциалом RP и значением pH было выражено следующим образом [113]:

$$RP = \frac{kB \times T^* \times \ln 10}{2e} \times (rH_2 - 2pH), \quad (23)$$

где kB – константа Больцмана, e – элементарный заряд, T^* – абсолютная температура и rH_2 – величина, обратная термодинамической активности молекулярного водорода.

Зависимость между содержанием воды WC и сопротивлением грунта ρ может быть выражена [114]:

$$WC = a \cdot \rho^b, \quad (24)$$

где a и b определяются типом грунта.

Соотношение между ρ и BD может быть выражено как [114, 115]:

$$\log \rho = \alpha + \beta_{DC} DC + \beta_{DS} DS \quad (25)$$

$$DC = \frac{BD_{natural}}{BD_{ref}} \times 100, \quad (26)$$

где DC – степень уплотнения (компактности), BD – объемная плотность, DS – степень насыщения.

Затем на основе корреляционного анализа были разработаны семь различных подмножеств входных параметров, в которые входили значения из основного множества в различных комбинациях.

Наивысшую зависимость признаков с целевой переменной на основе статистических параметров (коэффициент взаимной информации [116] и

коэффициент Пирсона) показал набор, который содержал все 11 признаков из оригинальной базы данных Веласкеса и 7 сконструированных признаков ($RP \cdot pH$, $WC \cdot p$, $WC \cdot BD$, $p \cdot BD$, $\ln(k)$, n , PM).

При разработке моделей использовали такие алгоритмы как регрессия решающего дерева DTR, регрессия опорных векторов SVR, регрессия “случайный лес” RFR, градиентный бустинг GBR, экстремальный градиентный бустинг XGB, искусственная нейронная сеть ANN. В качестве целевого параметра был использован логарифм максимальной глубины питтинга. После получения подходящего подмножества характеристик была создана модель прогнозирования максимальной глубины питтинговой коррозии Tg–AML, которая является ансамблем опробованных алгоритмов. Результаты показывают, что предложенная модель обеспечивает лучшую точность и эффективность, чем другие модели ($RMSE = 0,288$ мм, $MAE = 0,174$ мм). При этом практически все статистические критерии всех исследованных моделей стали лучше после добавления семи дополнительных параметров.

Нужно отметить, что при использовании оригинальных (согласно БД Веласкеса) параметров на входе и одной и той же модели (любой), меньшую ошибку дало предсказание именно логарифма максимальной глубины питтинга.

В Таблице 5 приведена информация об особенностях рассмотренных моделей, использующих методы машинного обучения. Нужно отметить, что сложно сравнивать данные модели друг с другом, поскольку они были получены и опробованы на разных базах данных. Однако результаты тех работ, в которых было проведено сравнение методов машинного обучения и регрессионных моделей, показывают превосходство первых (Таблица 5). При этом хорошо себя показывают ансамблевые модели, состоящие из комбинации различных алгоритмов. Таким образом, методы машинного обучения позволяют делать наиболее точный прогноз интенсивности локальной коррозии подземных трубопроводов.

Таблица 5. Особенности рассмотренных моделей машинного обучения

Источни к	База данных	Целевой параметр	Испытанные модели	Лучшая модель	Статистическ ие параметры
[86]	БД Веласкеса	D_{max}	Нелинейная регрессия	Нелинейная регрессия	$MAE = 1,2165$, $RMSE = 2,3153$, $MSE = 1,1311$ (по данным [104])
[91]	БД Веласкеса	D_{max}	Нелинейная регрессия	Нелинейная регрессия	$MAE = 4,8449$, $RMSE = 5,8525$, $MSE = 37,2137$ (по данным [104])

[101]	БД Веласкеса	Зависимость между распределе- нием глубины питтинга и возрастом трубопровода в совокупности с параметрами грунта	непараметрическ ая байесовская сетевая модель (NPBN)	непараметрическ ая байесовская сетевая модель (NPBN)	более 95% значений реальных глубин питтингов находятся в диапазоне от 5 до 95 процентилей прогнозируемо го распределения глубины питтинга
[102]	БД Романова	<i>D max</i>	спектрального анализа Байесовской регрессии	спектрального анализа Байесовской регрессии	$R^2 = 0,871$
[104]	БД Веласкеса	<i>D max</i>	Метод опорных векторов (SVR) с алгоритмами роя частиц (particle swarm), генетическим (genetic) и светлячка (firefly)	гибридный алгоритм SVR- firefly	$MAE = 0,2359$, $RMSE = 0,2909$, $MSE = 0,5588$
[109]	БД Веласкеса	<i>D max</i>	6 ML моделей: ANN, M5 Tree, MARS, LWP, Kriging (KR), and Extreme Learning Machines (ELM)	Сложно выбрать наиболее достоверную модель. Самое низкое значение MAE соответствует модели Кригинга.	$GPI = 2,53$ для модели Кригинга и GPI $= 0,91$ для модели M5Tree
[111]	БД Веласкеса	<i>D max</i>	модель обобщения и модель обобщения- запоминания	модель обобщения	$MSE = 0,0037$ мм, $RMSE = 0,061$ мм, $MAE = 0.0591$ мм

[112]	БД Веласкеса	$\text{Log } D_{\max}$	DTR, SVR, RFR, GBR, XGB, ANN	модель TG-AML. Алгоритм не указан	$RMSE = 0,288$ мм, $MAE =$ 0,174 мм
-------	-----------------	------------------------	---------------------------------	---	---

5. Заключение

Прогноз скорости коррозии внешней стенки подземных трубопроводов является актуальной задачей как на стадии проектирования, так и в процессе эксплуатации трубопроводов. Сложность решения этой задачи определяется следующими причинами:

- на электрохимический процесс коррозии трубных сталей в грунтах влияют многочисленные факторы, поскольку грунтовый электролит является многокомпонентной системой, состав которой зависит как от количества воды в грунте (его влажности), так и от химических составов газовой и твердых фаз грунта;
- коррозия трубных сталей происходит в условиях непрерывного изменения физико-химических параметров коррозионной среды, связанного, прежде всего, с суточными и сезонными изменениями параметров окружающей среды;
- время эксплуатации трубопровода и его конструктивные особенности, прежде всего, тип изоляционного покрытия и режим катодной защиты, оказывают сильное влияние на его коррозионное состояние;
- локальная (питтинговая) коррозия сталей является стохастическим процессом, следовательно, коррозия трубопровода также имеет вероятностный характер.

В настоящем обзоре рассмотрены факторы, влияющие на процесс образования и развития коррозионных дефектов подземных трубопроводов, и различные методы прогнозирования коррозии трубопроводов. Основой для прогнозирования скорости роста коррозионных дефектов внешней стенки подземных трубопроводов являются методы предсказания скорости коррозии трубной стали в грунтах, которые можно разделить на качественные и количественные. Качественные методы используются, главным образом, для определения степени коррозионной активности грунтов. Наиболее достоверными качественными методами являются методики оценки коррозионной агрессивности грунтов, основанные на балльных шкалах и учитывающие степень влияния различных свойств грунта на коррозию сталей. Балльные методики представлены в ряде стандартов, например, DIN 50929 (часть 3) [25], согласно которому коррозионная агрессивность грунта оценивается по 12 параметрам. Балльные методики создают предпосылки для количественной оценки скорости коррозии сталей в грунтах. Однако существующие в настоящее время количественные модели подземной коррозии учитывают не более 2 коррозионных факторов, например, величину pH и концентрацию хлорид ионов в водной вытяжке грунта или pH и электросопротивление грунта.

В связи с несовершенством количественного моделирования коррозии сталей в грунтах, методы прогнозирования коррозии внешней стенки трубопроводов основаны на статистической обработке данных, полученных либо при натурных коррозионных испытаниях образцов трубных сталей (например, база данных Романова [74]) либо при обследовании трубопровода (например, база данных Веласкеса [87]). Модели коррозии подземных трубопроводов различаются способами прогнозирования скорости коррозии, а именно, выделяют детерминистские, вероятностные и созданные с помощью машинного обучения.

Детерминистские модели на основе корреляционно–регрессионного анализа данных предсказывают изменение максимальной глубины коррозионного дефекта, допуская, что скорость роста дефекта постоянна или уменьшается во времени. В последнем случае наиболее часто используют линейную или степенную зависимость скорости коррозии от времени. Некоторые детерминистские модели связывают скорость роста питтинга со свойствами грунта, потенциалом “труба-земля” и типом покрытия трубопровода.

Вероятностные модели дополняют детерминистские, поскольку могут предсказать не только максимальную глубину питтинга, но и распределение питтингов по глубине на выбранном участке трубопровода через определенный интервал времени. При разработке вероятностных моделей наиболее широко применялся метод Монте–Карло и математический аппарат марковских процессов, но использовались и другие методы исследования стохастического процесса локальной коррозии. Поскольку каждая модель имеют свои достоинства и ограничения, при предсказании скорости коррозии трубопроводов рекомендуется использовать комбинацию нескольких детерминистских и вероятностных моделей.

В последние годы широкое распространение получили модели машинного обучения, что связано с накоплением больших баз данных и увеличением производительности компьютерного оборудования. Модели этого типа обучаются на реальных данных и, относительно детерминистских и вероятностных, могут давать более точный прогноз. В дополнение, модели машинного обучения можно объединять в ансамбли, что лучше сказывается на точности предсказания.

6. Список литературы

1. I.S. Cole and D. Marney, The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils, *Corros. Sci.*, 2012, **56**, 5–16. doi: [10.1016/j.corsci.2011.12.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.001).
2. L. Arriba-Rodriguez, J. Villanueva-Balsera, F. Ortega-Fernandez and F. Rodriguez-Perez, Methods to Evaluate Corrosion in Buried Steel Structures: A Review, *Metals*, 2018, **8**, no. 5, 334. doi: [10.3390/met8050334](https://doi.org/10.3390/met8050334).

-
3. C. Kim, L. Chen, H. Wang and H. Castaneda, Global and local parameters for characterizing and modeling external corrosion in underground coated steel pipelines: A review of critical factors, *Journal of Pipeline Science and Engineering*, 2021, **1**, no. 1, 17–35. doi: [10.1016/j.jpse.2021.01.010](https://doi.org/10.1016/j.jpse.2021.01.010).
 4. Н.Д. Томашов, А.Ф. Лунев, В.В. Красноярский, Ю.Н. Михайловский и В.В. Леонов, *Полевые испытания коррозионной стойкости стали в грунтах. Труды ИФХАН СССР. Исследования по коррозии металлов*, М.: Изд-во АН СССР, 1960, 226–235.
 5. И.В. Стрижевский, *Подземная коррозия и методы защиты*, Москва: Металлургия, 1986, 111 с.
 6. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Под общей ред. Кузнецова Ю.И., Тамбов: Изд. Першина Р.В., 2016, 555 с.
 7. D. Clover, B. Kinsella, B. Pejicic and R. De Marco, The influence of microstructure on the corrosion rate of various carbon steels, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, **35**, no 2, 139–149. doi: [10.1007/s10800-004-6207-7](https://doi.org/10.1007/s10800-004-6207-7).
 8. Y. Zhu, Y. Xu, M. Wang, X. Wang, G. Liu and Y. Huang, Understanding the influences of temperature and microstructure on localized corrosion of subsea pipeline weldment using an integrated multi-electrode array, *Ocean Eng.*, 2019, **189**, 106351. doi: [10.1016/j.oceaneng.2019.106351](https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2019.106351).
 9. А.А. Рыбкина, И.В. Касаткина, Н.А. Гладких, М.А. Петрунин и А.И. Маршаков, Скорости роста локальных коррозионных повреждений трубных сталей в модельных грунтовых электролитах, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, no 3, 1–8. doi: [10.31044/1813-7016-2019-0-3-1-8](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-3-1-8).
 10. *Коррозионное растрескивание под напряжением труб магистральных трубопроводов. Атлас*, Под общей редакцией А.Б. Аребея и З. Кношински, М.: Наука, 2006, 104 с.
 11. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина и Н.П. Чеботарева, Об эффекте аномального растворения металлов: кинетика растворения железа в кислых сернокислых электролитах при катодной поляризации, *Защита металлов*, 1997, **33**, no 6, 590–596.
 12. X. Li, F. Xie, D. Wang, C. Xu, M. Wu, D. Sun and J. Qi, Effect of residual and external stress on corrosion behavior of X80 pipeline steel in sulphate–reducing bacteria environment, *Eng. Failure Anal.*, 2018, **91**, 275–290. doi: [10.1016/j.engfailanal.2018.04.016](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.04.016).
 13. Т.А. Ненашева, А.И. Маршаков и И.В. Касаткина, Образование локальных очагов коррозии трубной стали под действием циклической знакопеременной поляризации, *Коррозия: материалы, защита*, 2015, **5**, 9–17.

-
14. А.И. Маршаков и Т.А. Ненашева, Кинетика активного растворения наводороженной углеродистой стали в сульфидсодержащей среде, имитирующей грунтовый электролит, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, 7, 1–6.
 15. Y. Perlovich, O. Krymskaya, M. Isaenkova, N. Morozov, I. Ryakhovskikh and T. Esiev, Effect of Layer-by-Layer Texture Inhomogeneity on the Stress Corrosion of Gas Steel Tubes, *Materials Science Forum*, 2017, 879, 1025–1030. doi: [10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1025](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1025).
 16. M. Nahal, A. Chateaufneuf and Y. Sahraoui, Reliability analysis of irregular zones in pipelines under both effects of corrosion and residual stress, *Eng. Failure Anal.*, 2019, 98, 177–188. doi: [10.1016/j.engfailanal.2019.01.081](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.01.081).
 17. A. Amirat, A. Mohamed-Chateaufneuf and K. Chaoui, Reliability assessment of underground pipelines under the combined effect of active corrosion and residual stress, *Int. J. Pressure Vessels Piping.*, 2006, 83, no 2, 107–117. doi: [10.1016/j.ijpvp.2005.11.004](https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2005.11.004).
 18. Н.Д. Томашов и Ю.Н. Михайловский, ДАН СССР, 1956, 110, no 6, 1026.
 19. A. Rim-Rukeh and J.K. Awatefe, Investigation of soil corrosivity in the corrosion of low carbon steel pipe in soil environment, *J. Appl. Sci. Res.*, 2006, 2, no 8, 466–469.
 20. Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Elsevier: Oxford, UK, 2006.
 21. EN 12501-2. *Protection of Metallic Materials against Corrosion. CORROSION Likelihood in Soil. Part 2: Low Alloyed and Unalloyed Ferrous Materials*; European Standard Store: Pilsen, Czech Republic, 2003.
 22. ANSI/AWWA C105. *Ductile-Iron Pipe Standard*; American Water Works Association, Denver, CO, USA, 2012.
 23. P.R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill: Columbus, OH, USA, 2000.
 24. G. Heim and K.W. Schwen, *Corrosion in Aqueous Solutions and Soil. In Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, 3rd ed., Gulf Professional Publishing: Houston, TX, USA, 1997, 139–152.
 25. DIN 50929 part 3. *Probability of corrosion of metallic materials when subject to corrosion from the outside. Buried and underwater pipelines and structural components*, German Institute for Standardization: Berlin, Germany, 1985.
 26. ГОСТ 9.602-2005. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.
 27. ASTM G187-12a. *Standard Test Method for Measurement of Soil Resistivity Using the Two-Electrode Soil Box Method*, ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2012.

-
28. J.P. Busby, D. Entwisle, P. Hobbs, P. Jackson, N. Johnson, R. Lawley, K. Linley, T. Mayr, R. Palmer, M. Raines, H. Reeves, S. Tucker and J. Zawadska, A GIS for the planning of electrical earthing, *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.*, 2012, **45**, no 3, 379–390. doi: [10.1144/1470-9236/11-023](https://doi.org/10.1144/1470-9236/11-023).
 29. Н.Д. Томашов, Ю.Н. Михайловский и В.В. Леонов, *ЖФХ*, 1961, **35** no 4, 736.
 30. Ю.Н. Михайловский, П.И. Зубов, В.И. Завражина, С.Ф. Наумова, Е.М. Соколова и В.Б. Серафимович, Исследование кинетики коррозии металлов под полимерными покрытиями, *Труды III Международного конгресса по коррозии металлов*, 1968.
 31. М. Ху, C.N. Catherine Lam, D. Wong and E. Asselin, Evaluation of the cathodic disbondment resistance of pipeline coatings – A review, *Prog. Org. Coat.*, 2020, **146**, 105728. doi: [10.1016/j.porgcoat.2020.105728](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105728).
 32. F.M. Song, A mathematical model developed to predict the chemistry and corrosion rate in a crevice of variable gap, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, no 19, 6789–6803. doi: [10.1016/j.electacta.2011.05.083](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.083).
 33. M. Meyer, X. Campaignolle, F. Coeuille and M.E.R. Shanahan, Impact of aging processes on anticorrosion properties of thick polymer coatings for steel pipelines, *Proceedings of the Corrosion/2004 Research Topical Symposium: Corrosion Modeling for Assessing the Condition of Oil and Gas Pipelines*, 2004, 93–146.
 34. R.R. Fessler, A.J. Markworth and R.N. Parkins, Cathodic Protection Levels under Disbonded Coatings, *Corrosion*, 1983, **39**, no 1, 20–25. doi: [10.5006/1.3580809](https://doi.org/10.5006/1.3580809).
 35. T.R. Jack, G.V. Boven, M.J. Wilmott, R.L. Sutherby and R.G. Worthingham, Cathodic protection potential penetration under disbonded pipeline coating, *Mater. Perform.*, 1994, **33**, no 8, 17–21.
 36. A. Turnbull and A.T. May, Cathodic protection of crevices in BS 4360 50D structural steel in 3.5% NaCl and in seawater, *Mater. Perform.*, 1983, **22**, no 10, 34–38.
 37. J.J. Perdomo and I. Song, Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size, *Corros. Sci.*, 2000, **42**, no 8, 1389–1415. doi: [10.1016/S0010-938X\(99\)00136-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00136-5).
 38. M.H. Peterson and T.J. Lennox, A Study of Cathodic Polarization and pH Changes in Metal Crevices, *Corrosion*, 1973, **29**, no 10, 406–412. doi: [10.5006/0010-9312-29.10.406](https://doi.org/10.5006/0010-9312-29.10.406).
 39. A.C. Toncre and N. Ahmad, Cathodic protection in crevices under disbonded coatings, *Mater. Perform.*, 1980, **19**, no 6, 39–43.
 40. M.D. Orton, The effectiveness of cathodic protection under unbonded coatings on pipelines, *Mater. Perform.*, 1985, **24**, no 6, 17–20.
 41. F.M. Song, Predicting the effect of soil seasonal change on stress corrosion cracking susceptibility of buried pipelines at high pH, *Corrosion*, 2010, **66**, no 9, 95004–950014. doi: [10.5006/1.3490309](https://doi.org/10.5006/1.3490309).

-
42. F.M. Song, D.W. Kirk, D.E. Cormack and D. Wong, Barrier properties of two field pipeline coatings, *Mater. Perform.*, 2005, **44**, no 4, 26–29.
 43. F.M. Song, D.W. Kirk, J.W. Graydon and D.E. Cormack, Steel Corrosion under a Disbonded Coating with a Holiday—Part 2: Corrosion Behavior, *Corrosion*, 2003, **59**, no 1, 42–49. doi: [10.5006/1.3277535](https://doi.org/10.5006/1.3277535).
 44. F.M. Song, D.A. Jones and D.W. Kirk, Predicting Corrosion and Current Flow within a Disc Crevice on Coated Steels, *Corrosion*, 2005, **60**, no 2, 145–154. doi: [10.5006/1.3278169](https://doi.org/10.5006/1.3278169).
 45. F.M. Song and N. Sridhar, A Two-Dimensional Model for Steel Corrosion under a Disbonded Coating Due to Oxygen with or without Cathodic Protection—Part 1: Full Numerical Solution, *Corrosion*, 2006, **62**, no 8, 676. doi: [10.5006/1.3278294](https://doi.org/10.5006/1.3278294).
 46. F.M. Song and N. Sridhar, A Two-Dimensional Model for Steel Corrosion under a Disbonded Coating Due to Oxygen with or without Cathodic Protection—Part 2: Model Simplification for Practical Application, *Corrosion*, 2006, **62**, no 10, 873–882. doi: [10.5006/1.3279897](https://doi.org/10.5006/1.3279897).
 47. F.M. Song and N. Sridhar, Modeling pipeline crevice corrosion under a disbonded coating with or without cathodic protection under transient and steady state conditions, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no 1, 70–83. doi: [10.1016/j.corsci.2007.05.024](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.024).
 48. F. King, T. Jack, M. Kolar and R. Worthingham, A permeable coating model for predicting the environment at the pipe surface under CP-compatible coatings, *The 5-th biennial international pipeline conference, IPC 2004: the power of technology*, 2004.
 49. F.M. Song, Simple algorithms for 1D oxygen concentration profile in an occluded region, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no 12, 3287–3295. doi: [10.1016/j.corsci.2008.08.039](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.039).
 50. F.M. Song, Predicting the chemistry, corrosion potential and corrosion rate in a crevice formed between substrate steel and a disbonded permeable coating with a mouth, *Corros. Sci.*, 2012, **55**, no 2, 107–115. doi: [10.1016/j.corsci.2011.10.013](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.013).
 51. M. Yan, J. Wang, E. Han and W. Ke, Local environment under simulated disbonded coating on steel pipelines in soil solution, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no 5, 1331–1339. doi: [10.1016/j.corsci.2008.01.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.01.004).
 52. J.J. Perdomo, M.E. Chabica and I. Song, Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of previously corroded surfaces and wet and dry cycles, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, no 3, 515–532. doi: [10.1016/S0010-938X\(00\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00103-7).
 53. Q. Cao, T. Pojtanabuntoeng, M. Esmaily, S. Thomas, M. Brameld, A. Amer and N. Birbilis, A Review of Corrosion under Insulation: A Critical Issue in the Oil and Gas Industry, *Metals*, 2022, **12**, no 4, 561. doi: [10.3390/met12040561](https://doi.org/10.3390/met12040561).
 54. M.G. Fontana and R.W. Staehle, *Advances in Corrosion Science and Technology*; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2013.
 55. E.M. Gutman, *Mechanochemistry of Materials*, Cambridge: Cambridge Interscience Publishing, 1998.

-
56. L.Y. Xu and Y.F. Cheng, An experimental investigation of corrosion of X100 pipeline steel under uniaxial elastic stress in a near-neutral pH solution, *Corros. Sci.*, 2012, **59**, no 6, 103–109. doi: [10.1016/j.corsci.2012.02.022](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.022).
57. L.Y. Xu and Y.F. Cheng, Development of a finite element model for simulation and prediction of mechano–electrochemical effect of pipeline corrosion, *Corros. Sci.*, 2013, **73**, no 8, 150–160. doi: [10.1016/j.corsci.2013.04.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.004).
58. L.Y. Xu and Y.F. Cheng, A finite element based model for prediction of corrosion defect growth on pipelines, *Int. J. Pressure Vessels Piping*, 2017, **153**, no 6, 70–79. doi: [10.1016/j.ijpvp.2017.05.002](https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2017.05.002).
59. E.M. Gutman, *Mechanochemistry of Solid Surfaces*, Singapore: World Scientific Publication, 1994.
60. M. Wasim, S. Shoaib, N.M. Mubarak and A.M. Asiri, Factors influencing corrosion of metal pipes in soils, *Environ. Chem. Lett.*, 2018, **16**, 861–879. doi: [10.1007/s10311-018-0731-x](https://doi.org/10.1007/s10311-018-0731-x).
61. X.H. Nie, X.G. Li, C.W. Du and Y.F. Cheng, Temperature dependence of the electrochemical corrosion characteristics of carbon steel in a salty soil, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 277–282. doi: [10.1007/s10800-008-9669-1](https://doi.org/10.1007/s10800-008-9669-1).
62. A.W. Peabody, *Peabody's Control of Pipeline Corrosion*, NACE International: Houston, TX, USA, 2001.
63. J. Bhattarai, Study on the corrosive nature of soil towards the buried-structures, *Sci. World J.*, 2013, **11**, no 11, 43–47. doi: [10.3126/sw.v11i11.8551](https://doi.org/10.3126/sw.v11i11.8551)
64. R.L. Starkey and K.M. Wight, *Anaerobic Corrosion of Iron in Soil: Soil Science*, LWW: Philadelphia, PA, USA, 1946, **62**.
65. L. Veleva, *Soils and Corrosion (Chapter 32). In Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, 2nd ed.*, ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2005.
66. DVGW GW 9:2011. *Evaluation of Soils in View of Their Corrosion Behavior towards Buried Pipelines and Vessels of Non-Alloyed Iron Materials; German Technical and Scientific Association for Gas and Water*, Bonn, Germany, 2011.
67. J. Robinson, *Predicting the In-Ground Performance of Galvanized Steel*, Mount Townsend Solutions Pty Ltd.: Jesmond, Australia, 2005.
68. *The Design Decision Model for Corrosion Control of Ductile Iron Pipelines*, Ductile Iron Pipe Research Association: Birmingham, AL, USA, 2016.
69. I.A. Denison and R.B. Darniele, Observations on the behavior of steel corroding under cathodic control in soils, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, no 1, 199–214.
70. G. Doyle, M.V. Seica and M.W.F. Grabinsky, The role of soil in the external corrosion of cast iron water mains in Toronto, Canada, *Can. Geotech. J.*, 2003, **40**, 2, 225–236. doi: [10.1139/t02-106](https://doi.org/10.1139/t02-106).

-
71. F. Kajiya and Y. Koyama, Statistical analyses of field corrosion data for ductile cast iron pipes buried in sandy marine sediments, *Corrosion*, 1997, **53**, no 2, 156–162. doi: [10.5006/1.3280453](https://doi.org/10.5006/1.3280453).
 72. Y. Katano, K. Miyata, H. Shimizu and T. Isogai, Predictive model for pit growth on underground pipes, *Corrosion*, 2003, **59**, no 2, 155–161. doi: [10.5006/1.3277545](https://doi.org/10.5006/1.3277545).
 73. K.H. Logan, *Underground Corrosion, National Bureau of Standards (USA)*, Washington, DC, 1945.
 74. M. Romanoff, *Underground Corrosion, National Bureau of Standards (USA)*, NBS Circular 579, Gaithersburg, MD, 1957.
 75. R.E. Ricker, Analysis of Pipeline Steel Corrosion Data from NBS (NIST) Studies Conducted between 1922–1940 and Relevance to Pipeline Management, *Journal of Research (NIST JRES)*, 2010, **115**, no 5, 373–392. doi: [10.6028/jres.115.026](https://doi.org/10.6028/jres.115.026).
 76. R.F. Stratful, A new test for estimating soil corrosivity based on investigation of metal highway culverts, *Corrosion*, 1961, **17**, no 10, 115–118. doi: [10.5006/0010-9312-17.10.115](https://doi.org/10.5006/0010-9312-17.10.115).
 77. J.A. Beavers and C.L. Durr, *Corrosion of Steel Piling in non-Marine Application, report 408 National Cooperative Highway Research Program, Transportation Research Board*, National Academy Press, Washington, D.C., 1998.
 78. O.E. Picozzi, S.E. Lamb and A.C. Frank, Evaluation of prediction Methods for Pile Corrosion at the Buffalo Skyway, *New York State Department of Transportation, Technical Service Division, Albany, NY*, 1993.
 79. P. Cazenave and R. Mcnealy, Some consideration in the determination of corrosion growth rates and remaining life from single In-line inspections, 2007.
 80. F. Caley, J.M. Hallen, J.L. Gonzalez and F. Fernandez-Lagos, Reliability-based assessment method assesses corroding pipelines, *Oil Gas J.*, 2003, **101**, no 2, 56–61.
 81. M.M. Din, M.A. Ngadi and N.M. Noor, Improving inspection data quality in pipeline corrosion assessment, *International conference on computer engineering and applications*, 2009.
 82. A. Valor, F. Caley, J.M. Hallen and J.C. Velazquez, Reliability assessment of buried pipelines based on different corrosion rate models, Mexico, *Corros. Sci.*, 2013, **66**, no 1, 78–87. doi: [10.1016/j.corsci.2012.09.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.005).
 83. J.R. Rossum, Prediction of pitting rates in ferrous metals from soil parameters, *Journal of American Water Works Association*, 1969, **61**, no 6, 305–310.
 84. S.F. Mughabghab and T.M. Sullivan, Evaluation of the pitting corrosion of carbon steels and other ferrous metals in soil systems, *Waste Management*, 1989, **9**, no 4, 239–251. doi: [10.1016/0956-053X\(89\)90408-X](https://doi.org/10.1016/0956-053X(89)90408-X).
 85. J.M. Race, S.J. Dawson, L. Stanley and S. Kariyawasam, Predicting Corrosion Rates for Onshore Oil and Gas Pipelines, *In Proceedings of the 6th International Pipeline Conference, Calgary, AB, Canada, 25–29 September 2006*, Paper: IPC2006-10261, 385–396. doi: [10.1115/IPC2006-10261](https://doi.org/10.1115/IPC2006-10261).

-
86. J.C. Velazquez, F. Caley, A. Valor and J.M. Hallen, Predictive model for pitting corrosion in buried oil and gas pipelines, *Corrosion*, 2009, **65**, no 5, 332–342. doi: [10.5006/1.3319138](https://doi.org/10.5006/1.3319138).
87. J.C. Velazquez, F. Caley, A. Valor and J.M. Hallen, Technical note: Field Study – Pitting Corrosion of Underground Pipelines Related to Local Soil and Pipe Characteristics, *Corrosion*, 2010, **66**, no 1, 1–5. doi: [10.5006/1.3318290](https://doi.org/10.5006/1.3318290).
88. J.L. Alamilla, M.A. Espinosa-Medina and E. Sosa, Modelling steel corrosion damage in soil environment, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no 11, 2628–2638. doi: [10.1016/j.corsci.2009.06.052](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.052).
89. J. Du, J. Zheng, Y. Liang, N. Xu, Q. Liao, B. Wang and H. Zhang, Deeppipe: Theory-guided prediction method based automatic machine learning for maximum pitting corrosion depth of oil and gas pipeline, *Chem. Eng. Sci.*, 2023, **278**, 118927. doi: [10.1016/j.ces.2023.118927](https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118927).
90. H.R. Vanaei, A. Eslami and A. Egbewande, A review on pipeline corrosion, in-line inspection (ILI), and corrosion growth rate models, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2017, **149**, 43–54. doi: [10.1016/j.ijpvp.2016.11.007](https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2016.11.007).
91. J.L. Alamilla, E. Sosa, Stochastic modelling of corrosion damage propagation in active sites from field inspection data, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no 7, 1811–1819. doi: [10.1016/j.corsci.2008.03.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.005).
92. F. Caley, J.C. Velazquez, A. Valor and J.M. Hallen, Probability distribution of pitting corrosion depth and rate in underground pipelines: a Monte Carlo study, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no 9, 1925–1934. doi: [10.1016/j.corsci.2009.05.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.019).
93. J. D. Whiteside II, A practical application of Monte Carlo simulation in forecasting, *NACE International Transactions EST.04.1*, 2008.
94. J.A. Kiefner and K.M.K. Kiefner, Calculation of corrosion rate using Monte Carlo simulation, *NACE corrosion conference*, 2007.
95. *ANSI/NACE Standard RP0502-2002, Pipeline external corrosion direct assessment methodology*, NACE, Houston, Texas, 2002.
96. С.А. Тимашев, А.В. Бушинская, М.Г. Малюкова и Л.В. Полуян, *Целостность и безопасность трубопроводных систем*, НИЦ «Нир БСМ» УрО РАН, 2013, 349–392.
97. S.A. Timashev, M.G. Malyukova, L.V. Poluian and A.V. Bushiskaya, Markov description of corrosion defects growth and its application to reliability based inspection and maintenance of pipelines, in: *Proc. 7th ASME Int. Pipeline Conf. IPC2008, Calgary, Canada, Paper IPC2008-64546*, 2008, September 26–29.
98. F. Caley, J.C. Velazquez, A. Valor and J.M. Hallen, Markov chain modelling of pitting corrosion in underground pipelines, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2197–2207. doi: [10.1016/j.corsci.2009.06.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.014).

-
99. H. Hong, Inspection and maintenance planning of pipeline under external corrosion considering generation of new defects, *Structural Safety*, 1999, **21**, no 3, 203–222. doi: [10.1016/S0167-4730\(99\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0167-4730(99)00016-8).
 100. H. Wang, A. Yajima and H. Castaned, A stochastic defect growth model for reliability assessment of corroded underground pipelines, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2019, **123**, 179–189. doi: [10.1016/j.psep.2019.01.005](https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.01.005)
 101. W. Xiang, W. Zhou, A Nonparametric Bayesian Network Model for Predicting Corrosion Depth on Buried Pipelines, *Corrosion*, 2020, **76**, no 3, 235–247. doi: [10.5006/3421](https://doi.org/10.5006/3421).
 102. N. Balekelayi and S. Tesfamariam, External corrosion pitting depth prediction using Bayesian spectral analysis on bare oil and gas pipelines, *Int. J. Pressure Vessels Piping*, 2020, **188**, article: 104224. doi: [10.1016/j.ijpvp.2020.104224](https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2020.104224).
 103. С.Н. Яшин, Н.И. Яшина, Е.В. Кошелев и А.А. Иванов, *Метаэвристические алгоритмы в управлении инновациями: Монография*, Нижний Новгород: ООО “Печатная Мастерская Радонеж”, 2023, 200 с.
 104. M. El A. Ben Seghier, B. Keshtegar, K.F. Tee, T. Zayed, R. Abbassi and N.T. Trung, Prediction of maximum pitting corrosion depth in oil and gas pipelines, *Eng. Failure Anal.*, 2020, 112, article: 104505. doi: [10.1016/j.engfailanal.2020.104505](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104505).
 105. R. Eberhart and J. Kennedy, Particle swarm optimization, *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, 4, IEEE, 1995, 1942–1948. doi: [10.1109/ICNN.1995.488968](https://doi.org/10.1109/ICNN.1995.488968).
 106. R. Eberhart, J. Kennedy, A new optimizer using particle swarm theory, *MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*, IEEE, 1995, 39–43. doi: [10.1109/MHS.1995.494215](https://doi.org/10.1109/MHS.1995.494215).
 107. M. Kumar, M. Husian, N. Upreti and D. Gupta, Genetic algorithm: review and application, *International Journal of Information Technology and Knowledge Management*, 2010, **2**, 451–454. doi: [10.2139/ssrn.3529843](https://doi.org/10.2139/ssrn.3529843).
 108. X. Yang, Firefly algorithm, stochastic test functions and design optimization, *International Journal of Bio-Inspired Computation*, 2010, **2**, no 2, 78–84. doi: [10.1504/IJBIC.2010.032124](https://doi.org/10.1504/IJBIC.2010.032124).
 109. M.El A. Ben Seghier, B. Keshtegar, M. Taleb-Berrouane, R. Abbassi and N. Trung, Advanced intelligence frameworks for predicting maximum pitting corrosion depth in oil and gas pipelines, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2021, **147**, 818–833. doi: [10.1016/j.psep.2021.01.008](https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.01.008).
 110. M. Despotovic, V. Nedic, D. Despotovic and S. Cvetanovic, Review and statistical analysis of different global solar radiation sunshine models, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2015, **52**, 1869–1880. doi: [10.1016/j.rser.2015.08.035](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.035).
 111. B. Akhlaghi, H. Mesghali, M. Ehteshami, J. Mohammadpour, F. Salehi and R. Abbassi, Predictive deep learning for pitting corrosion modeling in buried transmission pipelines, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2023, **174**, 320–327. doi: [10.1016/j.psep.2023.04.010](https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.04.010).

-
112. J. Du, J. Zheng, Y. Liang, N. Xu, Q. Liao, B. Wang and H. Zhang, Deeppipe: Theory-guided prediction method based automatic machine learning for maximum pitting corrosion depth of oil and gas pipeline, *Chem. Eng. Sci.*, 2023, **278**, article: 118927, doi: [10.1016/j.ces.2023.118927](https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118927).
113. O. Husson, B. Husson, A. Brunet, D. Babre, K. Alary, J.-P. Sarthou, H. Charpentier, M. Durand, J. Benada and M. Henry, Practical improvements in soil redox potential (Eh) measurement for characterisation of soil properties. Application for comparison of conventional and conservation agriculture cropping systems, *Anal. Chim. Acta*, 2016, **906**, 98–109. doi: [10.1016/j.aca.2015.11.052](https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.052).
114. L.B.B. de Melo, B.M. Silva, D.S. Peixoto, T.P.A. Chiarini, G.C. de Oliveira, N. Curi, Effect of compaction on the relationship between electrical resistivity and soil water content in Oxisol, *Soil Tillage Res.*, 2021, **208**, article: 104876. doi: [10.1016/j.still.2020.104876](https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104876).
115. A.W. Al-Kayssi, Use of water retention data and soil physical quality index S to quantify hard-setting and degree of soil compactness indices of gypsiferous soils, *Soil Tillage Res.*, 2021, **206**, article: 104805. doi: [10.1016/j.still.2020.104805](https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104805).
116. Н.К. Верещагин, Е.В. Щепин, *Информация, кодирование и предсказание*, М.: ФМОП, МЦНМО, 2012, 238 с.

Forecast of the rate of underground corrosion of steel pipelines. Review

M.A. Gavryushina*, A.I. Marshakov and V.E. Ignatenko

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation*

**E-mail: maleeva.corlab@yandex.ru*

Abstract

The task of estimating the probable corrosion rate of underground steel pipelines has long been facing engineers and scientists and is still relevant. This review examines the factors influencing the formation and development of corrosion defects of underground pipelines, and various methods for predicting corrosion of pipelines. Models of various types (deterministic, probabilistic and created using machine learning) are shown and the criteria of their applicability are analyzed.

Keywords: low-carbon steel, models, soil composition, probable corrosion rate, machine learning methods.

УДК 620.197.3

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ. ОБЗОР.

Ю.И. Кузнецов

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)», 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4
E-mail: kuznetsov@ips.rssi.ru

Аннотация

Настоящий обзор рассматривает исследования защиты меди и некоторых её сплавов от коррозии ингибиторов коррозии (ИК) класса триазолов преимущественно за последние десять лет. В отличие от многочисленных обзоров, посвященных анализу ингибирующих коррозию свойств 1,2,3-бензотриазола (БТА) и его производных, она посвящена другой большой группе ИК класса триазолов, родоначальником которых является 1Н-1,2,4-триазол (ТА). Большое внимание в этой статье отводится исследованию адсорбции изучаемых ИК из нейтральных водных растворов на поверхности меди. Оно проводилось *in situ* при постоянном потенциале электрода высокочувствительным методом отражательной эллипсометрии. Это предоставило возможность получить изотермы адсорбции ТА и его производных и вычислить из них величины свободной энергии адсорбции этих соединений на меди.

Ключевые слова: адсорбция, коррозия металлов, ингибиторы коррозии, медь и ее сплавы, пассивация, 1Н-1,2,4-триазол

Поступила в редакцию 27.10.2023 г.; После доработки 9.11.2023 г.; Принята к публикации 10.11.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-38-62](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-38-62)

Введение

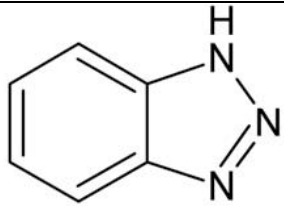
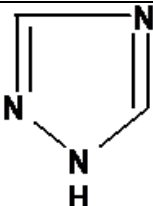
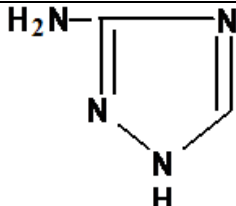
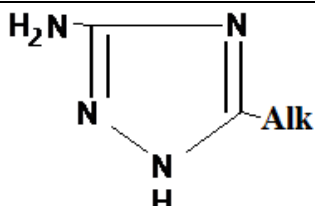
1-Н-1,2,4-Триазол (ТА) как ингибитор коррозии (ИК) меди и ее сплавов давно известен, как и 1,2,3-бензотриазол (БТА). Хотя БТА также является производным ТА, в настоящей статье он и его замещенные не обсуждаются, поскольку они достаточно полно рассмотрены во многих обзорах [1–10].

ТА обладает ценными биологическими свойствами, такими как противомикробное и антибактериальное, седативное, гипогликемическое, противовоспалительное, противотуберкулезное и др. [10]. Противогрибковые препараты часто включают химические соединения, содержащие в своей структуре 1,2,4-триазольный фрагмент.

Ряд фунгицидов, содержащих ядро 1,2,4-триазола, востребованы для защиты растений в сельском хозяйстве, поэтому производятся в промышленных масштабах.

Неудивительно, что не только ТА, но и его производные привлекли внимание исследователей в области антикоррозионной защиты в поисках альтернативы БТА и другим подобным ИК для защиты в первую очередь меди и ее сплавов. Из замещенных ТА наиболее широко изучались аминотриазолы и их производные. Они интересны тем, что лучше растворяясь в воде, чем БТА, т.е. являясь относительно гидрофильными химическими соединениями, мало уступают, а иногда и превосходят его в защите от коррозии металла или сплава.

Таблица 1. Структурные формулы различных ИК класса триазолов.

БТА	ТА	3-АТА	5-Алкил-АТА
			

Изомеры триазолов (ТА с pK_a 10,0 [10] и 1-Н-1,2,3-триазол с pK_a 9,4 [12]) являются более слабыми NH-кислотами, чем БТА (pK_a 8,4), но, как показали квантово-химические расчеты на меди, его адсорбция из водных растворов более вероятна не в молекулярной, а в анионной форме [12]. В этом случае логично оценивать гидрофобные (гидрофильные) свойства ИК величиной $\lg D$, которая рассчитывается по уравнению [13]:

$$(1) \quad \lg D = -\lg[1 + 10^{(pH - pK_a)}],$$

где: $\lg P$ – логарифм коэффициента распределения органического соединения в системе двух несмешивающихся жидкостей октанол–вода, который предложен Ханшем как параметр гидрофобности его молекулы; pH относится к конкретному водному раствору. Например, для раствора боратного буфера с pH 7,4, в котором часто проводят коррозионные и электрохимические исследования, $\lg D$ мало отличается от $\lg P$ для БТА, ТА и АТА и равны соответственно: 1,30; -0,58; -1,06. Заметим, что даже 5-пентил-АТА с 10,18 остается менее гидрофобным, чем БТА, поскольку его $\lg P \approx \lg D = 1,13$. Как будет показано ниже, это соединение, безусловно, превосходит БТА в адсорбционной способности на меди.

В научной литературе имеется немало обзорных статей, в которых большое место занимают исследования эффективности ингибирования коррозии меди и её сплавов, а также изучение особенностей механизма защиты БТА, ТА или их замещенными [1–8, 10, 12, 14–16]. Согласно авторам [10] ТА и многие его производные часто способны

замедлять коррозию в разных средах меди, цинка, железа и алюминия. Их низкая токсичность и высокая химическая активность, обусловленная амфотерными свойствами и наличием в составе трех атомов азота, способных к взаимодействию с металлами открывают возможность образования прочных связей ИК с защищаемой поверхностью.

Триазолы

Адсорбция ИК, в том числе и триазолов, обычно является первым и весьма важным актом взаимодействия их с защищаемой поверхностью металла. Поскольку коррозия металлов в водных растворах является электрохимическим процессом, то измерение адсорбции ИК в такой среде важно проводить методом *in situ* на электродах, потенциал (E) которых поддерживается (контролируется) специальным прибором – потенциостатом. Такие измерения были начаты в середине 1980-х годов методом отражательной эллипсометрии при изучении адсорбционной пассивации железа или низкоуглеродистой стали в боратных буферных растворах (рН 7,4) солями высших карбоновых кислот [17]. Позднее разработанные нами методики были перенесены в исследования адсорбции ИК на разных металлах (Fe, Cu, Zn, Ni, Au, Mg), сталях и некоторых сплавах.

Нейтральные среды.

Исследование адсорбции триазолов на предварительно окисленной (пассивной) Cu проводили при постоянном потенциале $E=0,0$ В [17]. Измерения углов Δ и Ψ проводили на ручном эллипсометре «RR2000» в ячейке, служащей для одновременного проведения электрохимических и эллипсометрических измерений. Источник излучения – гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda=640$ нм, угол падения луча света на образец – $68,5^\circ$. Перед началом измерений электрод для восстановления образованного на нём в атмосфере оксида 30–40 мин. выдерживали в боратном буфере при $E=-0,6$ В, затем потенциал скачком смещали к $E=0,0$ В, при котором согласно диаграмме Пурбе, устанавливалось следующее равновесие:



$$E = 0,471 - 0,059 \text{ рН}$$

После 30 мин такой экспозиции электрода в растворе, эллипсометрические углы переставали изменяться, что указывало на стабилизацию оксидной пленки Cu_2O . Добавляя порциями концентрат ИК в электрохимическую ячейку, получали зависимость изменения фазового угла сдвига фаз $\delta\Delta = -\alpha(\Delta - \Delta_0)$ от $\lg C$, которая пропорциональна толщине тонкой адсорбционной пленки d :

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

где: α –коэффициент пропорциональности, Δ_0 и Δ –значения угла сдвига фаз соответственно до добавления в раствор адсорбата и после него, т.е. измеряемую во времени величину угла. Обычно принимается, что, если $\delta\Delta < 0$, то d пленки увеличивается, а при $\delta\Delta > 0$ –пленка становится тоньше. В первом случае такие изменения угла Δ указывают на рост пленки или адсорбцию ИК, а во втором–на уменьшение её d или десорбцию адсорбата. Когда при добавлении очередной порции ИК угол Δ перестает меняться, предполагают, что степень заполнения поверхности адсорбатом (Θ) стремится к 1. Это позволяет пересчитать полученную зависимость в изотерму адсорбции исследованного триазола.

На рисунке 1(а) представлены зависимости (2), полученные авторами для БТА [18], 3-АТА и 4-амино-1,2,4-триазола (4-АТА) [19], а на рисунке 1(б)–изотермы их адсорбции, адекватно описываемые в области средних заполнений уравнением Фрумкина:

$$(3) \quad BC = [\Theta / (1 - \Theta)] \exp(-2a\Theta),$$

где: B –константа адсорбционного равновесия, связанная с со стандартной свободной энергией адсорбции, соотношением $B = [\exp(-\Delta G_a^0 / RT)] / 555$, C –концентрация адсорбата, a –аттракционная постоянная, характеризующая взаимодействие между частицами адсорбата.

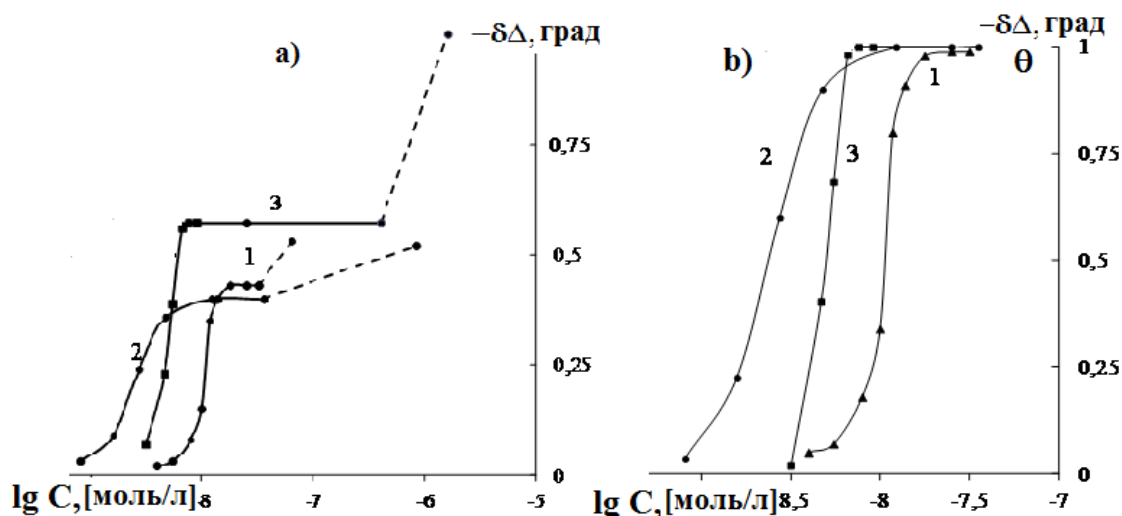


Рисунок 1. Изменение эллипсометрического угла Δ от концентрации триазолов в боратном буфере с pH 7,4 (а) и изотермы адсорбции (б): БТА (1), 3-АТА(2) и 4-АТА (3) на поверхности меди при $E=0,0$ В. Пунктирными линиями на кривых показаны области нестационарных значений угла Δ .

Для всех полученных функций $\delta\Delta = f(\lg C)$ характерна одинаковая форма кривых с ярко выраженной плато, что указывает на формирование монослойного заполнения поверхности адсорбатом. Однако последующее повышение концентрации (C) не

позволяет добиться во времени равновесного состояния адсорбции. Возможно, это обусловлено недостаточной сплошностью монослойного покрытия и постепенного образования на его дефектах комплексного соединения триазола с Cu(I), что наблюдали многие авторы разными методами для БТА и неоднократно обсуждалось в статьях и обзорах, в том числе наших [1,9,14,18,19]. Различия в адсорбции между БТА и более гидрофильными аминотриазолами невелики, хотя, как следует из характеристик замещенных триазолов в таблице 2, в которой расширен набор замещенных триазолов, с уменьшением гидрофильности или увеличением их гидрофобности величина ($-\Delta G_a^0$) возрастает в ряду: 4-АТА<3-АТА<ТА<5-пентил-3-АТА<5-меркаптопентил-3-АТА. Почему в такой ряд не попадает БТА не вполне ясно, но можно предположить, что это связано с пространственными затруднениями этого ИК при его адсорбции. В пользу такого предположения свидетельствует известный факт, что объемные заместители в молекуле адсорбата, хотя и повышают поверхностную активность соединения, но могут затруднить адсорбцию или образование комплексного соединения его с медью.

Таблица 2. Зависимость характеристик гидрофобностей ($\lg P$, $\lg D$) и свободных энергий адсорбции триазолов ($-\Delta G_a^0$) от их химической структуры.*

Характеристики ОИК	БТА	4-АТА	3-АТА	ТА	5-пентил- 3-АТА	5-меркапто- пентил-3- АТА
$\lg P$	1,34	-1,38	-0,87	-0,58	1,13	2,17
$\lg D$	1,30	-1,38	- 0,87	-0,58	1,13	2,16
($-\Delta G_a^0$), кДж/моль	$50,5 \pm 0,5$	$51,3 \pm 2,6$	$53,5 \pm 2,7$	$64,0 \pm 2,8$	$69,0 \pm$	$70,1 \pm$
Величина a	$1,7 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$
Толщина d , нм	-	$0,5 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,1$
Ссылки	[18]	[14]	[14]	[14,19]	[14,19]	[14,19]

Величины характеристик гидрофобности рассчитаны по программе ACD-Lab на интернет-ресурсе <https://ilab.acdlabs.com>. Значения $\log D$ взяты для pH 7,40

Вместе с тем, все указанные выше триазолы, включая БТА, адсорбируются на окисленной меди с достаточно высокой величиной ($-\Delta G_a^0$)>40 кДж/моль, что даёт основание полагать их хемосорбционный характер взаимодействия с поверхностью металла.

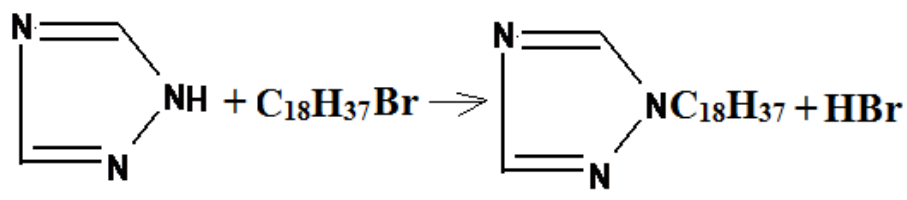
Эллипсометрические измерения позволяют определить толщины монослоев изученных триазолов на окисленной меди [14]. Определив коэффициент α в уравнении (2) и соответствующие изменения эллипсометрических углов для монослойного заполнения поверхности OCIs получили их толщины: для

ТА ($-\Delta\Delta = 0,31^\circ$), $d=0,28\pm0,1$ нм, 5-пентилмеркапто-3-АТА ($-\Delta\Delta = 0,40^\circ$), $d=0,36\pm0,1$ нм, для 5-пентил-3-АТА ($-\Delta\Delta = 0,28^\circ$), $d=0,25\pm0,1$ нм.

Если учесть, что размеры молекул ТА составляют 0,36 нм, то можно предположить, что его частицы в адсорбированном состоянии располагаются в положении почти вертикальном к поверхности электрода. Размер молекул 5-пентил-3-АТА (1,24 нм) или 5-пентилмеркапто-3-АТА (1,38 нм) настолько выше толщин своих монослоев, что разумно предположить их состояние в адсорбированном состоянии на поверхности близко к горизонтальному, т.е. плоскому.

Величины аттракционной константы a в уравнениях изотермы адсорбции не сильно различаются для рассматриваемых триазолов. Однако можно заметить, что наибольшее притягательное взаимодействие между молекулами адсорбата наблюдается для 4-АТА, который, хотя и характеризуется наибольшей гидрофильностью, но не является NH-кислотой из-за наличия связи $>N-NH_2$. Изменение положения аминогруппы в триазольном цикле 3-АТА уменьшает не только гидрофильность, но и притягательное взаимодействие между его частицами.

Наличие алкила или меркаптоалкила в производных 3-АТА увеличивает гидрофобность их молекул и несколько повышает коэффициент a . Неудивительно, что введение длинного алкила (C_{18}) в молекулу ТА к группе $>NH$ в его гетероцикле по реакции [20]:



существенно увеличивает $\log P$, адсорбционные и защитные свойства нового ИК. Это соединение, 4-octadecyl-ТА (ОДТА), как и 4-АТА, лишённое свойств NH-кислоты, но обладающее намного более гидрофобными свойствами ($\lg P=8,1\pm0,2$). В других работах Аппа Рао с соавторами [21, 22] показали, что самоорганизующиеся монослои (SAM) 2-(октадецилтио)бензотиазола или 1-октадецил-1Н-имидазола на меди, получаемые из органических растворителей (соответственно из этилацетата и метанола), обладают высокой эффективностью защиты от коррозии металла в растворах хлорида натрия.

Величина контактного угла смачивания поверхности меди каплей воды (θ) без и с SAM ОДТА равны соответственно 78° и 104° , что было вполне ожидаемо, поскольку сам ОДТА характеризуется высокой гидрофобностью. Гидрофобность пленки ОДТА оказалось выше, чем при модификации медной поверхности адсорбцией 2-(октадецилтиобензотиазолом) [20] или 1-октадецил-1Н-имидазол [21].

ОДТА относительно хорошо растворялся только в метаноле (максимум 15 ммоль/л), поэтому его SAM наносился из этого растворителя [20]. Медный образец

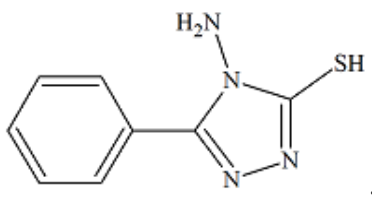
предварительно полировали и травили 30 сек. в 7,0 М HNO_3 , чтобы удалить с его поверхности оксид, споласкивали водой и органическим растворителем, а затем погружали в метанольный раствор ОДТА на разное время (12–48 ч.). После этого образец, чтобы удалить слабо адсорбированные молекулы ОДТА, промывали последовательно метанолом и дистиллированной водой.

Изучение морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) подтвердило уменьшение среднеквадратической шероховатости меди с 17,275 нм для самой меди до 14,174 нм в случае покрытия её SAM ОДТА. Спектры РФЭС и FTIR привели авторов к выводу, что молекулы ОДТА хемосорбируются на меди через взаимодействие их атомов азота с поверхностью металла и образуют хелатные комплексы с Cu(I) .

Различные электрохимические исследования проведены в водных растворах NaCl с концентрацией $C=0,02\div 0,20$ М, для того, чтобы оценить устойчивость образованной пленки ОДТА и ее защитные свойства. Так, циклическая вольтамперометрия меди, проводившиеся в диапазоне E от $-0,40$ до $+0,35$ В (относительно Ag/AgCl/1,0 M KCl электрода) при скорости сканировании потенциала 30 мВ/с показала стабильность SAM даже после 15 циклов. Поляризационные кривые электрода с SAM показали эффективное торможение им катодной реакции. Изучение влияния концентрации ОДТА на спектры электрохимического импеданса (СЭИ), измеренные в водном растворе 0,30 ммоль/л NaCl , позволило авторам прийти к выводу, что оптимальное формирование SAM на медном электроде происходит при формировании его в метанольном растворе 15 ммоль/л ОИК и продолжительности погружения в такой раствор электрода на 48 ч.

Относительно длительные коррозионные испытания (10 сут.) погружением медных образцов в водный раствор 0,02 М NaCl и измерения потери массы показали, что в отсутствие покрытия скорость коррозии достигает 0,0641 мм/год, но при наличии на образце SAM снижается почти в 18 раз (0,0036 мм/год). Эти результаты подтверждают высокую эффективность защитной пленки, на которую указывали результаты ускоренных испытаний методом СЭИ.

Высокими защитными свойствами по отношению к меди обладают и другие гидрофобные производные ТА. Например, авторы [23] синтезировали и исследовали в качестве ИК для меди (99,999% Cu) 5-фенил-4Н-1,2,4-triazole-3-thiol:



(ФТАТ) характеризуемый $\log P=2,23\pm 0,64$, в водном растворе 3,5% NaCl . Они нашли, что это соединение является ИК смешанного типа, поскольку замедляет обе электродные реакции на меди.

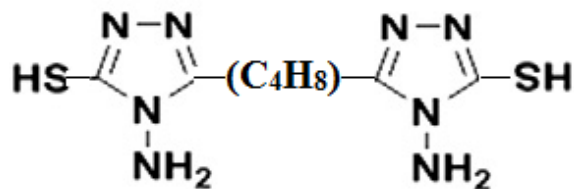
Ингибирующий эффект, определенный по величине поляризационного сопротивления, растет во времени и через 100 ч. достигается полное подавление растворения меди, если $C_{\text{ин}} \geq 1,0$ г/л. Коррозионные испытания (даже более длительные—16 суток) в хлоридном растворе подтверждают эффект уменьшения скорости коррозии меди, которая определялась по потере массы образцов, во времени, достигая при $C_{\text{ин}} = 1,5$ г/л даже 90%.

Исследования поверхности меди после ее контакта с раствором ФТАТ методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (FTIR) показали прочную адсорбцию на ней этого ИК.

ФТАТ, как показано в [24], может успешно применяться в растворе 3% NaCl в качестве ИК не только для защиты меди, но и оловянистой бронзы (в масс. %: 92 Cu; 8 Sn). Он замедляет катодную реакцию лишь при $C_{\text{ин}} > 1,0$ мМ, анодная реакция растворения бронзы ингибируется им уже при 0,1 мМ. Проведя поляризационные измерения и используя уравнение Штерна–Гири для расчета экспериментальных результатов, авторы нашли, что Z повышается с 81,6 до 95,9% при увеличении $C_{\text{ин}}$ с 0,1 до 1,0 мМ. Еще лучшие результаты показывают измерения СЭИ, которые при тех же $C_{\text{ин}}$ показывают $Z = 98,8$ и 99,8%. Анализ поверхности бронзы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и метода рассеяния энергии рентгеновских лучей (РЭЛ) показал наличие на ней серы. Использование Рамановской микроспектроскопии позволило авторам утверждать, что защитный эффект ФТАТ в хлоридном растворе обусловлен тремя типами его взаимодействия с электродом: его адсорбция с плоской конфигурацией молекулы, образование медь-тиольных молекул, а когда медь освобождается, то образуется полимерный комплекс.

Следует отметить наличие в молекуле ФТАТ не только гидрофобного ароматического фенила, но и весьма активной серусодержащей группы. Как показано авторами [25] при изучении защиты меди добавками 3-метил-1,2,4-триазол-5-тион (MTS) в водном растворе 3% NaCl, содержащем до 10 мг/л Na_2S , этот ИК демонстрирует высокую эффективность, несмотря на существенно меньшую гидрофобность его ($\lg P = 0,43 \pm 0,56$), чем ФТАТ. MTS является ИК смешанного типа, достигая степени защиты $Z = 90\%$ в растворе с низкой $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л. Такая величина Z заслуживает внимания, поскольку защита Cu другими триазилами (БТА и его производными) весьма чувствительна к присутствию в коррозивной среде анионов сульфида [9]. Результаты измерений СЭИ медного электрода в растворе MTS привели авторов к предположению об образовании на его поверхности очень тонкой пленки с диэлектрическими свойствами и сложным составом, включающим продукт коррозии меди и MTS.

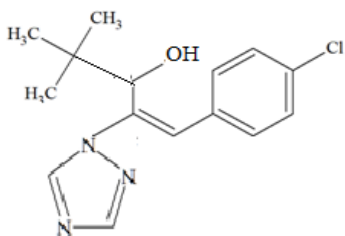
В [26] рекомендован в качестве эффективного ИК для защиты меди в 3% растворе NaCl другое производное ТА-бис-(4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол-3-ил)-бутан (бис-4-амино-5 меркапто-1,2,4-триазол-3 ил) бутан, БАМТБ, содержащий две SH группы.



Их исследования показали, что БАМТБ является отличным ИК в таком растворе и более эффективным, чем БТА. Судя по поляризационным измерениям, он является ИК смешанного типа, поскольку замедляет скорости обеих электродных реакций. Эффективность этого ИК увеличивается с продолжительностью погружения меди в раствор и с $C_{\text{ин}}$ вплоть до 8,9 ммоль/л, т.е. до предельной растворимости ИК в водном растворе.

Противокоррозионное действие БАМТБ по отношению к меди в 3% NaCl вызвано образованием тонкой (несколько нанометров), но сильно защитной пленки на активных участках поверхности. Она препятствует образованию хлорида меди, куприта и атакамита. Авторы, используя спектроскопию комбинационного рассеяния и анализ РЭЛ, пришли к выводу, что БАМТБ взаимодействуют с поверхностью медного электрода через атом серы, что приводит к образованию тиолового комплекса.

Другой группой производных триазола являются относительно малотоксичные фунгициды, обладающие способностью замедлять и коррозию меди [27,28, 30,31]. Например, известный фунгицид 1-(4-хлорфенил)-4,4-диметил-2-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-пентен-3-ол (униконазол):



может быстро биоразлагаться на нетоксичные соединения [27]. В связи с этим Авторы [28] провели исследования, включающие квантово-химические расчеты адсорбции униконазола на меди, измерения скорости её коррозии разными методами (поляризационные кривые, гравиметрия и СЭИ), а также изучение морфологии поверхности с помощью СЭМ и РФЭС.

Как показали квантово-химические расчёты, электронные плотности сосредоточены вокруг гетероатомов (N, O, Cl) и сопряженных двойных связей. Предположено, что ИК образует хелат на поверхности меди за счет переноса электронов от органической молекулы к металлу. Это создает возможность образования ковалентной связи при хемосорбции. Они предположили, что адсорбция униконазола на меди может происходить за счет взаимодействия граничных

орбиталей. Рассмотрев распределение плотности граничных орбиталей молекул униконазола, авторы пришли к выводу, что его плоская структура должна быть очень активной с несколькими возможными адсорбированными центрами для взаимодействия с металлом.

Коррозионные и электрохимические измерения проводили в водном растворе 3,5% NaCl при $t=25^{\circ}\text{C}$ и концентрации униконазола $C_{\text{ин}}=1\div 20\text{ mg/l}$. Рабочие растворы готовили из микроэмульсии 2% униконазола. Для этого сначала смешивали 2 г замещенного триазола с циклогексаном, а затем в эту смесь добавляли 44 г эмульгатора ОР-10. Приготовленную смесь взвешивали, а затем необходимую дозу эмульсии добавляли в 3,5% раствор NaCl. При исследовании влияния $C_{\text{ин}}$ на скорость коррозии меди (99,99% Cu) в 3,5% NaCl поддерживали pH 7,5. Показано, что уже при $C_{\text{ин}}=1\text{ мг/л}$ величина Z в зависимости от способа измерения коррозии составляла в случае поляризационного, гравиметрического и СЭИ методов (в %): 85,2; 76,7 и 81,4. Защита меди повышалась с увеличением $C_{\text{ин}}$ до 20 мг/л, когда Z соответственно (в %) достигала 96,9; 94,7 и 97,5.

При изучении роли pH в диапазоне его величины от 5,5 до 8,5 $C_{\text{ин}}=5\text{ мг/л}$. Ингибирующий эффект униконазола увеличивается с ростом pH: 5,5; 6,5; 7,5 и 8,5, при этом величина Z (in %), вычисленная по потере массы образца составляет 81,4; 88,6; 92,1 и 94,8 %, соответственно.

Заслуживают внимания результаты изучения влияния температуры раствора на защитное действие униконазола. Диапазон исследуемых температур варьировался при pH 7,5 и $C_{\text{ин}}=10\text{ мг/л}$ от 25°C до 55°C . Оказалось, что степень защиты меди добавками униконазола снижается с ростом температуры и величина Z при $t=25, 35, 45$ и 55°C соответственно равна (в %): 98,1; 90,8; 89,3 и 81,9.

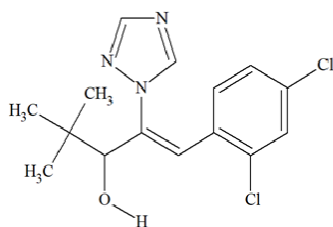
Авторы оценили также адсорбцию униконазола на меди, основываясь на расчете изотермы его адсорбции, построенной по результатам электрохимических и коррозионных (по потерям массы образцов) измерений. Ранее рискованность оценки адсорбции по результатам прямых коррозионных измерений уже обсуждалась нами ранее в [29]. Более надежным способом является измерение адсорбции ОИК на металлах методом СЭИ, которая позволяет определить зависимость емкости двойного электрического слоя, $C_{\text{дл}}$ от концентрации адсорбата и построить изотерму адсорбции. Авторы нашли, что в обоих случаях адсорбция униконазола адекватно описывается уравнением Лэнгмюра:

$$(4) \quad BC = \Theta/(1-\Theta)$$

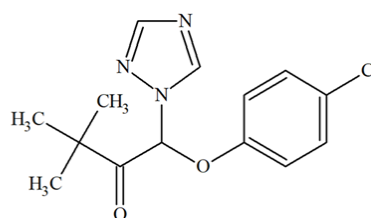
Вычисленная из константы B величина $(-\Delta G_a^0)$ униканазола, определенная из измерений скорости коррозии меди составляет 45,3 кДж/моль, а СЭИ–немного меньше 44,2 кДж/моль. Авторы пришли к выводу, что униконазол хемосорбируется на меди. Однако, трудно согласовать с этим выводом снижение защиты меди

униконазолом не только по коррозионным данным, но и результатам СЭИ, даже при небольшом повышении температуры раствора.

Другим примером удачного использования биоцидов в качестве ОИК для защиты меди в растворе 3,5% NaCl, моделирующим морскую воду, являются 1-(2,4-дихлорофенил)-4,4-диметил-2-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-пентил-3-ол), т.е. диниконазол ($\log P=4,26\pm 0,64$), а также (1-(4-хлорофенокси-3,3-диметил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2-бутанон, т.е. триадимефон ($\log P=2,77\pm 0,89$) [30].



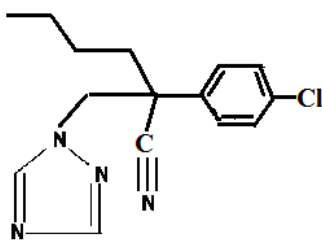
Диниконазол



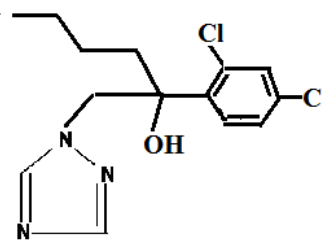
Триадимефон

Оба соединения являются ИК смешанного типа, поскольку замедляют обе электродные реакции. Они вводятся в хлоридный раствор в виде эмульсии, описание которой приводилось выше [30]. Диниконазол заметно превосходит в гидрофобности не только триадимефон, но и униконазол ($\lg P=3,84\pm 0,63$). При $C_{in}=20\text{мг/л}$ в эффективности защиты меди диниконазол превосходит при всех трех методах её измерения: $Z=91,1\%$ (гравиметрическом), $94,9\%$ (поляризационном) и $97,9\%$ (СЭИ) триадимефон (соответственно $Z=88,0\%$; $90,6\%$ и $93,3\%$). Однако он немного уступает униконазолу, превосходя его только по результатам СЭИ ($Z=99,2\%$).

Позднее внимание китайских исследователей [31] привлекли еще два фунгицида для эффективной защиты меди от коррозии в 3,5% растворе NaCl: миклобутанил (2-(4-хлорофенил)-2-(4H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-гексано-нитрил) и гексаконазол (2-(2,4-дихлорофенил)-1-(4H-1,2,4-триазол-4-ил)гексан-2-ол). Особенно интересен гексаконазол, который подвергаясь фотокаталитическим превращениям в исследованиях авторов [32], не только сам, но и устойчивые продукты его реакций, например—циануровая кислота, не обладают острой токсичностью.



Миклобутанил



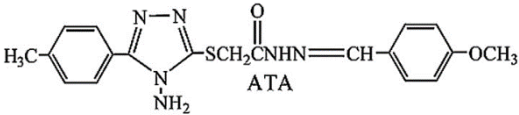
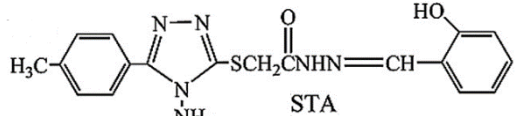
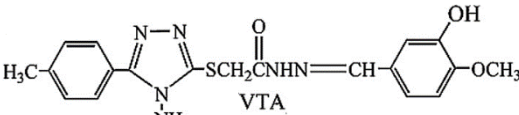
Гексаконазол

Оказалось, что эти соединения являются очень эффективными ИК меди в растворе 3,5% NaCl, особенно гексаконазол ($\log P=3,6\pm 0,56$), который при очень

низкой $C_{ин} = 0,5$ мг/л обеспечивает при измерениях тремя методами скорости коррозии существенную величину Z (гравиметрическим методом – 86,7%, поляризационным – 91,2% и СЭИ – 86,7%). Повышение $C_{ин}$ до 1,5 мг/л позволяет увеличить Z соответственно до (в %): 96,8; 98,7; 98,5. Показано также, что оба ОИК более эффективны в растворах с pH 6,5–7,5, чем даже в слабокислых (pH 5,5) или слабощелочных (pH 8,5) средах. Как и в рассмотренных выше статьях, авторы, оценив тремя методами адсорбцию гексаконазола, нашли, что она адекватно описывается уравнением изотермы Лэнгмюра с величиной $(-ΔG_a^0) = 47,2 \div 48,2$ кДж/моль. Они объяснили это хемосорбцией этого ИК на меди. К сожалению, и для гексаконазола небольшое повышение температуры раствора (на 10°C) отрицательно сказывается на его защитном действии.

Авторы [33] разработали новые ИК, являющиеся производными триазиолилацилгидразона для защиты Cu от коррозии в растворах 1,0 М NaCl (таблица 3).

Таблица 3. Производные триазиолилацилгидразона [33].

Анизальдегид-[5-(<i>p</i>-метил)-фенил-4-амино(1,2,4-триазиол)-2-тиол]-ацилгид-розон:	
Салицилал-[5-(<i>p</i>-метил)-фенил-4-амино(1,2,4-триазиол)-2-тиол] ацилгид-розон:	
Ванилин-[5-(<i>p</i>-метил)-фенил-4-амино(1,2,4-триазиол)-2-тиол]ацилгидразон	

Кроме аминотриазольных фрагментов эти соединения включают группы, позволяющие их отнести к ацилгидразоновым соединениям, которые могут действовать активными лигандами и образовывать полидсорбционные структуры с атомами металлов [34].

Некоторые комплексы переходных металлов с ацилгидразонами проявляют себя как отличные ИК, а группы природных альдегидов, содержащие *p*-электроны и электроотрицательные гетероатомы также обладают сильной адсорбционной способностью на поверхности металла. Авторы [33] сочли очень важным объединить активные адсорбционные центры этих соединений для того, чтобы синтезированные ИК приобрели высокую эффективность защиты меди в жестких коррозионных условиях. Они синтезировали три новых ИК: STA, ATA и VTA, содержащие

многофункциональные группы, такие как аминотриазол, природный альдегид и тиол-ацилгидразон.

Электрохимические и коррозионные исследования проводили на электродах и образцах из чистой меди (99,999% Cu). Эти ИК действительно обеспечивают высокий уровень защиты меди в растворе хлоридов и она не ухудшается после нескольких циклов чередования влажного и сухого режима испытаний образцов. При этом они являются ИК смешанного типа, замедляя обе электродные реакции. Эффективность защиты при одинаковой $C_{ин}$ увеличивается в ряду: VTA > STA > ATA.

В растворах этих ИК поверхность меди покрывается адсорбционной пленкой, обладающей во всех трех случаях гидрофобными свойствами с $\Theta_c = 115^\circ$. Адсорбция ИК адекватно описывается адсорбционной изотермой Лэнгмюра–Фрейндлиха. Авторы пришли к выводу, что на меди одновременно имеет место физическая адсорбция и хемосорбция, которая всё же доминирует. Из трех ИК наибольшей плотностью упаковки молекул в пленке на поверхности меди обладает VTA, а его адсорбционная пленка более однородна, чем у двух других ИК. Хотя ароматическое кольцо и алифатическая углеводородная цепь, содержащиеся в молекулах ИК, не участвуют в хемосорбции на меди, C=N в триазольном кольце, C=S связывается с триазольным кольцом, а валентные колебания C=O и C=N ацилгидразонной группы образуют многодентатные, хемосорбционные связи с поверхностью Cu.

Как и БТА, ТА или его замещенные, можно применять в качестве ИК в суспензиях, используемых в химико-механическом полировании Cu. В [35] показано, что добавление 45 мМ ТА в суспензию 0,1 мас.% коллоидного кремнезема обеспечивает защиту от коррозии поверхности меди, аналогичную по эффективности 2,0 мМ БТА. При этом технологические свойства суспензии лучше, например меньше эрозия металла, чем в случае использования суспензии с 1,0 мМ БТА и 5,0 мас.% кремнезема. Авторы, изучив механизм пассивации меди с помощью ТА, выделили два пути ее реализации. Один из них заключается в росте пассивирующей пленки Cu–ТА на поверхности меди. Толщина такой пленки может достигать 60 нм, что было доказано РФЭС анализом поверхности меди после её обработки раствором 20 мМ ТА с pH 6,0. Другой путь пассивации - осаждение комплекса Cu–ТА на окисленной поверхности меди. Такие комплексы образуются ионами меди, попадающими в суспензию при полировке металла, где они реагируют с ТА. В результате образуются наночастицы комплекса Cu–ТА, которые в виде осадка покрывают окисленную поверхность Cu, формируя слабую пленку, дополняющую первый «прямой» путь роста пассивирующей пленки.

Одним из важных применений меди в промышленности является её использование в качестве конструкционного материала в теплообменниках, в том числе в обессоливающих аппаратах для морской воды. Это объясняется высокой теплопроводностью и хорошими механическими свойствами меди, но ее существенный недостаток невысокая коррозионная стойкость. В связи с этим

заслуживает внимания техника самосборки для получения хорошо упорядоченных органических пленок на поверхности металла, которые весьма перспективны противокоррозионной защиты [36]. Из-за гидрофобного эффекта и межмолекулярных сил между молекулами ИК могут образовываться молекулярные агрегаты, которые влияют на сборку молекулы на поверхности металла и эффективность её защиты от коррозии. Отсюда следует желание исследователей создать контролируемый метод сборки, чтобы облегчить её и этим повысить эффективность защиты.

Примером реакции клик-химии является синтез 1,2,3-триазола, катализируемый катионами Cu(I), из азидов и алкинов. Она представляет собой наилучшую парадигму клик-химии благодаря своим свойствам высокого выхода реакции, простоты реакции и условий очистки [37]. В [38] авторы заметили, что хотя «ингибирующий эффект триазольных соединений сильно зависит от степени их полимеризации, мало внимания уделялось триазольным SAM, собранным *in situ* на поверхности меди». В этой статье они использовали реакцию клик-химии для самосборки пленки (2), основной целью которой было ингибирование коррозии меди:

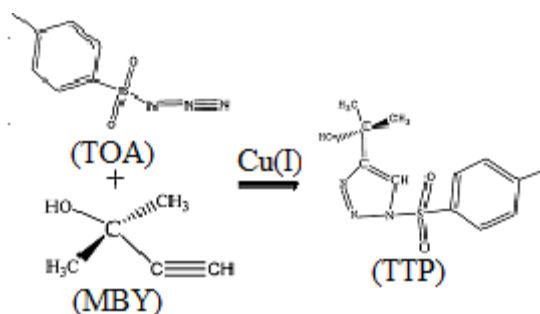


Рисунок 2. Уравнение клик-химической реакции между ТА и МВУ на поверхности Cu.

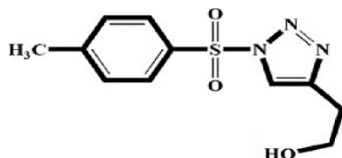
Реактивы тозилазид (ТОА), 2-диметилэтинилкарбинол (МВУ) и их смеси (0,5 мМ ТА+0,5мМ МВУ) использовали в виде этанольных растворов. Электроды из меди (99,99 % Cu) зачищали, обезжиривали этанолом и промывали деионизированной H₂O. Электроды погружали в монтажные растворы (*in assembling solutions*) на 1 ч при комнатной температуре. После сборки их тщательно промывали деионизированной водой, чтобы удалить с поверхности меди физически адсорбированные частицы и сушили N₂. Для подтверждения образования триазола на поверхности Cu проводили эксперименты с аналогично приготовленными медными образцами, изучая их поверхность с помощью FTIR в режиме отражения и сравнивали полученные спектры с ИК-спектрами поглощения самих чистых соединений. Высушенные электроды погружали в 3% растворы NaCl на 1 ч и оценивали защитные свойства пленок с помощью снятых потенциодинамических поляризационных или СЭИ. Результаты электрохимических измерений показали, что монослойная пленка синтезированного (собранного на поверхности меди) соединения 2-(1-тозил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)пропан-2-ола (ТТР), облегчает пассивацию этого металла, достигая в очень

агрессивной среде хлоридов $Z=93,6\%$. ТТР обладает лучшей защитой от коррозии меди, чем исходные для его сборки соединения.

Для изучения микрорельефа поверхности меди авторы использовали растровой электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопы. ИК-Фурье применяли для подтверждения результата сборки ТТР на поверхности меди. Для установления связи эффективности ингибирования с молекулярной его структурой и авторы воспользовались квантово-химическими расчетами и моделирования методом МД. Они показали, что молекулы ТТР хемосорбируются на поверхности Cu_2O в плоской ориентации.

Роль ионов Cu(I) в процессе сборки ТТР продолжали исследовать в [39], добавляя в сборочный раствор 3% NaCl 150 мкл насыщенного раствора CuCl ($\approx 0,009$ мМ) или 0,009 мМ NaCl . Атака хлорид-ионами поверхности медного электрода вызывает появление Cu(I) , которые играют роль катализатора образования на поверхности медного образца компактных триазольных пленок. Это улучшает защиту ею от коррозии меди в 3% растворе NaCl и подавляет анодную реакции.

Позднее К. Жанг с соавт. [40] использовали клик-химическую реакцию между п-толуолсульфонилазида (TSA) с 3-бутин-1-олом (ВТО) и тиацетатом натрия (STG) для сборки на поверхности меди пленки замещенного триазола ТТЕ:



В отличие от рассмотренной выше клик-реакции, где катализатором служили катионы Cu(I) , при сборке ТТЕ эту функцию выполнял тиацетатный комплекс меди STG-Cu(I) . Это позволило избежать реакции сольватации Cu(I) в водном растворе, повысив тем самым эффективность катализа. Кроме того, STG обладает сильной восстановительной способностью, поэтому он реагируя с Cu(II) образует комплекс STG-Cu(I) и защиту от коррозии меди пленкой ТТЕ. Пленка, собранная в растворе 2 мМ STG +40 мМ ТА+40 мМ ВТО, обладает наилучшей эффективностью защиты меди в 3% растворе NaCl с $Z=94,6\%$. Авторы отмечают экологическую чистоту метода сборки и простоту технологии благодаря сочетанию самосборки и клик-химической реакции. Ее оригинальность и новизну они видят в замене катализатора Cu(I) на его комплекс STG-Cu(I) , который удерживает Cu(I) на поверхности меди, что придает технологии преимущества, перечисленные выше.

Растворы кислот

Конечно, ТА и его производные в кислотах не так широко исследованы и применяются, как в нейтральных средах. Авторы [41] нашли, что в 0,5 М HCl добавки ТА очень слабо замедляют коррозию меди в 0,5 М HCl даже при $C_{\text{ин}}=0,01\text{М}$. Однако

такая же концентрация 3-АТА существенно сильнее замедляет катодную реакцию и коррозию меди, хотя и уступает в эффективности 3,5-диамино-1,2,4-триазолу (ДТА). Позднее авторы [42] показали, что ни 3-АТА, ни 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол (АМТА) не являются эффективными ОИК медного сплава (97,35 Cu, 2,57 Zn), на что указывают результаты продолжительных коррозионных испытаний (7 суток) в солянокислом растворе с pH 0,2 (0,1 М HCl+0,1М кислого фталата калия) с pH 0,2 и температурой 30°C, по крайней мере при $C_{ин} \leq 300$ ppm $Z \leq 68,9\%$. Немного лучше защищает сплав в этих условиях 3-амино-5-метилтио-1,2,4-триазол (АМТТ), который при $C_{ин} = 100$ ppm обеспечивает $Z = 78,3\%$. Повысить защиту сплава удалось небольшой добавкой (10 ppm) катионактивного ПАВ - бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) к 100 ppm триазолов: с АТА $Z = 89,7\%$, АМТ – 91,1%, АМТТ – 91,2%), хотя сам ЦТАБ даже при 20 мг/л не достигает $Z > 57\%$.

Анионактивный ПАВ - додецилсульфата натрия (ДСН), обеспечивающий при 2500 мг/л $Z = 66,35\%$ в композиции с 100 мг/л АМТТ достигает $Z = 93,32\%$. Поляризационные кривые сплава показали, что эти кислотные ИК замедляют обе электродные реакции. Авторы также пришли к выводу, что изученные комбинации триазолов с ПАВ демонстрируют синергизм защиты медного сплава.

Мароканские исследователи сравнили ингибирующее действие 0,01 М ТА, АТА и ДТА на коррозию меди в 0,5 М HCl с результатами квантово-химических расчетов с помощью полуэмпирической теории молекулярных орбиталей [43]. Поскольку АТА и ДТА оказались наилучшими ОИК, их исследовали подробнее и провели гравиметрические и электрохимические измерения. Получена корреляция между эффективностью ингибирования коррозии меди и расчетной характеристикой молекул ИК, т.е. энергией высшей заполненной молекулярной орбитали триазолов $E_{НОМО}$, которую часто рассматривают как меру электронодонорной способности ИК. Это позволило авторам сделать вывод, что расчет энергетических уровней молекулярных орбиталей можно использовать для объяснения порядка эффективности ИК.

Для выяснения механизма ингибирования коррозии Cu в 0,5М растворах HCl, содержащих ИК, проведены УФ-спектроскопические измерения растворов до и после коррозионных экспериментов. Они показали, что защита меди сопровождается образованием комплекса Cu(I)-триазола.

Е.М. Шериф [44] также изучал коррозионное поведение меди (99,999% Cu) при её травлении в 0,5 М HCl и ингибирование коррозии 3-АТА и АМТА. В этих исследованиях использовались методы: определения потери массы образцов, потенциодинамическая поляризация, хроноамперометрия, СЭИ и рамановская спектроскопия. Показано, что медь быстро растворяется в солянокислом растворе и потери массы образца увеличивается во времени. 3-АТА и особенно АМТА заметно уменьшают эти потери массы и скорость коррозии меди, при этом ингибирующий эффект триазолов растет с увеличением их концентрации в растворе. Этот вывод

подтвержден и электрохимическими методами. Обнаружение методом рамановской спектроскопии молекул 3-АТА и АМТА на поверхности меди, предварительно выдержанного 48 ч в растворе 0,5М HCl, содержащем 5 ммоль/л триазола, подтвердило, что защита им меди достигается благодаря прочной адсорбции молекул ИК на поверхности образца и её способности препятствовать образованию хлоридов меди и оксихлоридных комплексных соединений.

Авторы [45] исследовали возможность эффективного ингибирования коррозии меди (99,99% Cu) в 0,5М растворе HCl с помощью трех замещенных ТА, которые содержали 4-амино- и 3-меркаптогруппы (рисунок 3):

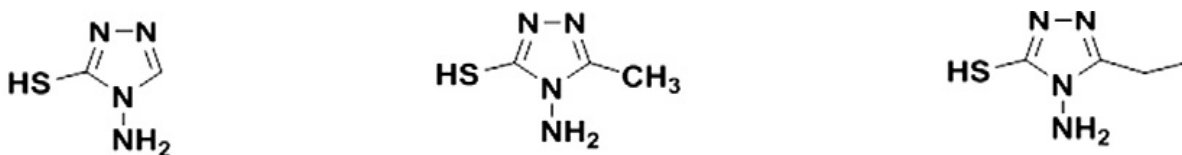


Рисунок 3. Молекулярная структура замещенных ТА 4-амин-1,2,4-амино-5-метил-4Н-1,2,4-амино-5-метил-4Н-1,2,4-3-(АТТ)-триазол-3-тиол (АМТТ) триазол-3-тиол (АЕТТ)

Они также использовали электрохимические и гравиметрический коррозионный методы оценки эффективности ИК, а также квантово-химические расчеты. Оказалось, все исследованные замещенные триазола являются ИК катодного типа, а наиболее эффективным из них является АЕТТ. Квантово-химические расчеты, проводившиеся методом DFT, позволили рассчитать величины энергий высшей занятой молекулярной орбитали E_{HOMO} и низшей незанятой молекулярной орбитали E_{LUMO} молекул исследуемых молекул и выяснить зависимость активности триазолов от их химической структуры. Согласно результатам электрохимических измерений эффективность защиты ими меди увеличивается в ряду: АТТ < АМТТ < АЕТТ. В таком же порядке повышается степень защиты меди от коррозии, рассчитанная по потере массы образцов при $C_{\text{ин}}=2,58$ mM (в%): и уменьшается разность $\Delta=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$. Замечено, что величина дипольного момента молекул этих триазолов также уменьшается в ряду: АТТ(5,46)–АМТТ(5,41)–АЕТТ(5,17), а измеренная при $C_{\text{ин}}=2,58$ mM, к сожалению, в небольшом диапазоне температур (303–318) К энергия активации коррозии меди E_a (в кДж/моль) увеличивается в ряду: без ИК (28,99) – АТТ(51,61)–АМТТ(58,24)–АЕТТ(63,18). Анализ полученных данных привел авторов к заключению, что результаты квантово-химических и экспериментальных исследований хорошо согласуются между собой.

Авторы [46] исследовали ингибирование коррозии меди (99,9 Cu) 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазолом (2-ТАТ) в растворах 1 М HCl и 0,5 М H₂SO₄ при температурах 25–40°C. Потенциодинамические поляризационные кривые меди и измерения СЭИ выполняли в растворах кислот, содержащих различные концентрации 2-ТАТ ($\log P=2,71$):

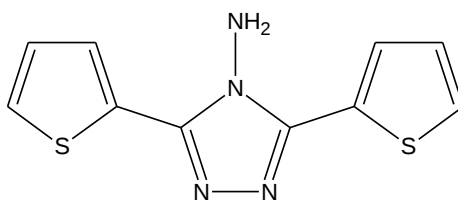


Рисунок 4. 3,5-бис(2-тиенил)-4-амино-1,2,4-триазолом (2-ТАТ)

2-ТАТ более эффективный ОИК в 1,0 М НСl (при $C_{ин}=6$ ммоль/л, $Z=96\%$), чем в 0,5 М Н₂SO₄ (при $C_{ин}=6$ ммоль/л $Z=90,3\%$). В солянокислой среде он является ИК катодного типа в 1,0 М НСl, но в 0,5 М Н₂SO₄ характеризуется как смешанный ИК. Хотя влияние температуры на скорость растворения меди оценивалась при небольшом интервале температур раствора, авторы рассчитали энергию коррозии меди E_a . Оказалось, что E_a увеличилась с 86,6 кДж/моль до 107,1 кДж/моль при введении в раствор 1М НСl 2 ммоль/л 2-ТАТ. В 0,5 М Н₂SO₄ E_a почти не менялась при наличии в кислотном растворе этого ИК (соответственно 45,7 и 46,3 кДж/моль). С помощью измерения СЭИ изучена адсорбция 2-ТАТ, адекватно описанная уравнениями изотермы Лэнгмюра с вычисленными из него величин свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{ads}^0$)=37,9 и 35,8 кДж/моль, соответственно для 1,0 М НСl и 0,5 М Н₂SO₄.

Авторы [47] изучили особенности ингибирования коррозии меди в 1,0 М НСl двумя 3,5-дизамещенными-4-амино-1,2,4-триазолов, а именно: 3,5-бис(4-метилфенил)-4-амино-1,2,4-триазол (МеАТ) (рисунок 5(а) и 3,5-бис(4-метоксифенил)-4-амино-1,2,4-триазол (МхАТ) (рисунок 5(б) на коррозию меди проводили методом СЭИ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ):

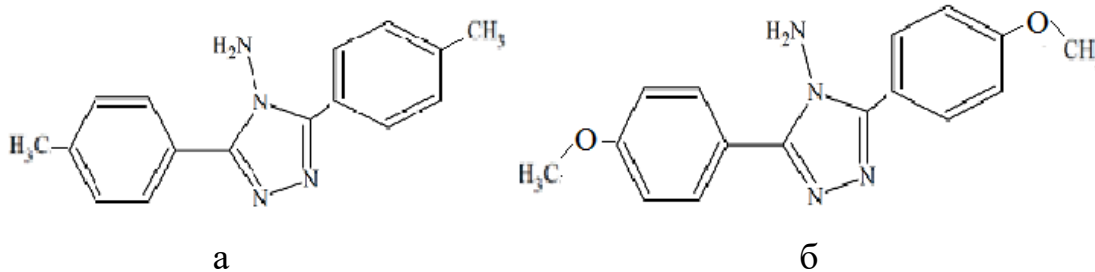


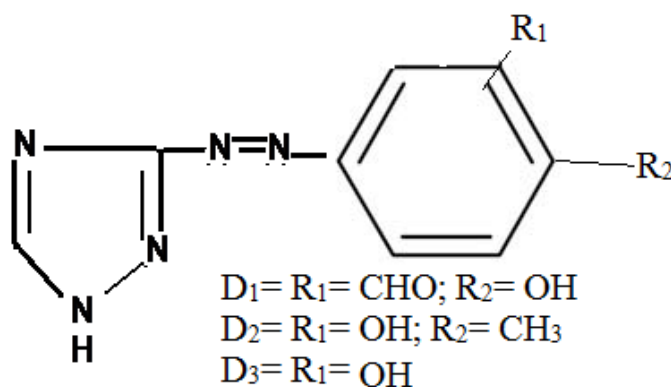
Рисунок 5. 3,5-бис-(4-метилфенил)-4-амино-1,2,4-триазол (МеАТ) (а), 3,5-бис-(4-метоксифенил)-4-амино-1,2,4-триазол (МхАТ) (б),

Проведено сравнительное исследование МеАТ и МхАТ и обсуждалось влияние заместителей на характеристики ингибирования коррозии. Для МхАТ также было проведено моделирование диэлектрических данных, чтобы тщательно отслеживать изменение диэлектрической проницаемости. Показано, ычто изученные производные ТА являются эффективныит ИК для меди в 1,0 М НСl. Например, МхАТ при $t=30^\circ\text{C}$ и $C_{ин}=1,0$ мМ обеспечивает $Z=87,9\%$. Получены и обсуждены термодинамические

данные изотерм адсорбции и энергий активации. Показано, что адсорбция молекул МхАТ хорошо описывается уравнением изотерм Ленгмюра, а соответствующее значение стандартной свободной энергии адсорбции Гиббса ($-\Delta G_{ad}$) = 42,88 кДж/моль дало авторам основание связать противокоррозионную защиту меди с хемосорбцией ИК.

Компьютерные исследования методами DFT и моделирования Монте-Карло (МК) были проведены для поиска корреляций между ингибирующими свойствами и квантово-химическими параметрами изученных ИК. Расчеты DFT были выполнены для непротонированной и протонированной форм МеАТ и МхАТ, что позволило получить хорошую картину взаимодействия ИК с медью и согласованность с экспериментальными результатами. МК-моделирование рассматривается как эффективный инструмент изучения поведения комплексов Cu–ингибитор. Молекулы МеАТ и МхАТ могут напрямую адсорбироваться на подложке за счет донорно-акцепторных взаимодействий ИК с поверхностью меди.

Известно, что производные ТА можно использовать в качестве ИК в растворах азотной кислоты [48–52]. Например, В [48] исследована возможность ингибирования коррозии медной фольги (99,99% Cu), содержащей в качестве примеси 0,001% Pb, в 0,5 М HNO₃ при различных $t=22-73^{\circ}\text{C}$. В качестве ИК использовали три азогетероциклических красителя общей формулы (АГКТ):



Здесь, соединения содержащие заместители D_1-3 – (3-формил-4-гидрокси-1-фенилазо)-1,2,4-триазол; D_2 – (2-гидрокси-5-метилфенилазо)-1,2,4-триазол; D_3 – (4-гидрокси-1-фенилазо)-1,2,4-триазол.

С помощью потенциодинамической поляризации авторы определили изменение электрохимических характеристик Cu в зависимости от температуры, присутствия АТ, его состава и концентрации в растворе. Они обнаружили, что АТ являются хорошими ИК, а их защитное действие обусловлено главным образом ингибированием катодной электрохимической реакции. Интересно, что важную роль в этом процессе играет адсорбция ИК и образование комплексных соединений Cu(II)–АГКТ на поверхности медного электрода.

Исследование влияния температуры на электрохимические характеристики меди в присутствии каждого из трех АТ в азотной кислоте показало, что D_2 является наиболее эффективным из них, а энергия активации коррозии меди при $C_{ин}=0,1$ мМ увеличивается. в сериях: $D_1(65,79 \text{ кДж/моль}) < D_3 (71,75 \text{ кДж/моль}) < D_2(128,64 \text{ кДж/моль})$. Кроме того, D_2 значительно сильнее замедляет анодное растворение меди; так что он- ИК смешанного типа.

Другой пример рассмотрен в статье [49], в которой авторы исследовали эффективность ингибирования коррозии меди (99,5% Cu) в растворе 2 М HNO_3 при 303К с добавкой 4-амино-3-гидразино-5-меркапто-1,2,4-триазол (АГМТ). Защитные свойства нового ИК оценивались результатами испытаний по измерению потери массы образцов Cu, а также методами СЭИ и поляризации электродов постоянным током. Полученные результаты показали, что АГМТ является хорошим ИК, эффективность ингибирования которого возрастает с ростом $C_{ин}$, а степень защиты меди им при $C_{ин}=10$ мМ достигает $Z=91,7\%$.

Сравнивая эти результаты с полученными ранее в аналогичных испытаниях защиты меди 3-АТА ($Z=82,2\%$) и 3,5-диамино-1,2,4-триазолом ($Z=86,5\%$) [50, 51], авторы пришли к выводу, что АГМТ является лучшим ОИК этой группы. По результатам поляризационных исследований АГМТ представляет собой ОИК смешанного типа.

Адсорбцию ИК на меди в системе Cu/АГМТ/2,0 М HNO_3 изучали при различных $T=303\text{--}343$ К. Показано, что при всех изученных температурах оно адекватно описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Оценены и обсуждены кинетические и адсорбционные параметры меди/кислоты в присутствии и в отсутствие АГМТ. Термодинамические параметры адсорбции показали, что АНМТ адсорбируется на поверхности Cu в результате экзотермического самопроизвольного процесса. Рассчитанные значения (ΔG_a^0) и $\Delta H_{ад}$ дало основание полагать, что АГМТ механизм адсорбируется на поверхности меди из 2,0 М раствора HNO_3 главным образом по механизму физической адсорбции.

Список использованных источников

1. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Подгорнова, *Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатными реагентами*, Коррозия и защита от коррозии. Серия: Итоги науки и техники, 1989, с. 132–184
2. M.M. Antonijević and M.B. Petrović, Copper corrosion inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, 3, 1–28
3. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects of metal protection by azoles, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, 77, no. 3, 219–232 doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)

-
4. M.M. Antonijević, S.M. Milić and M.B. Petrović Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, Issue 6, 1128–1137. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
 5. M.M. Antonijević, S.M. Milić and M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, Issue 6, 1128–1137. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
 6. A Kokalj, S. Peljhan and M. Finšgar, *et al*, What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16657–16668. doi: [10.1021/ja107704y](https://doi.org/10.1021/ja107704y)
 7. M.B. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, 1027–1053
 8. N. Kovačević and A. Kokalj, The relation between adsorption bonding and corrosion inhibition of azole molecules on copper, *Corros. Sci.*, 2013, **73**, 7–17. doi: [10.1016/j.corsci.2013.03.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.016)
 9. 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)
 10. N. Phadke Swathi, D.P. Vijaya Alva and S. Seranthimata, A Review on 1,2,4-Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors, *J. Bio Tribo Corros*, 2017, 3–42 doi: [10.1007/s40735-017-0102-3](https://doi.org/10.1007/s40735-017-0102-3)
 11. C. Hanch and A. Leo Substituent, *Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York, 1979, 339 p.
 12. G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. Review, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 2981–2992 doi: [10.1016/j.corsci.2008.08.043](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043)
 13. R.A. Scherrer, S.M. Howard, Use of distribution coefficients in quantitative structure-activity relationships, *J. of Med. Chem.*, 1977, **20**, no. 1, 53–58. doi: [10.1021/jm00211a010](https://doi.org/10.1021/jm00211a010)
 14. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, Kh.S. Shikhaliev, N.P. Andreeva and A.Yu. Potapov, Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2014, **3**, no. 2, 137–148 doi: [2305-6894-2014-3-2-137-](https://doi.org/2305-6894-2014-3-2-137-)
 15. Ž.Z. Tasić, M.B. Petrović Mihajlović, M.B. Radovanović and M.M. Antonijević, New trend in corrosion protection of copper, *Chemical papers*, 2019, **73**, 2103–2132. doi: [10.1007/s11696-019-00774-1](https://doi.org/10.1007/s11696-019-00774-1)
 16. A. Fateh, M. Aliofkhazraei and A.R Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian J. of Chemistry*, 2020, **13**, 481–544. doi: [10.1016/j.arabjc.2017.05.021](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021)
 17. I.Yu. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, 1996, Plenum Press, New York, 283 p.

-
18. Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина and Ю.И. Кузнецов, Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на меди из боратного буферного раствора. *Коррозия: материалы, защита*, 2010, **9**, 7–11
 19. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Inhibition of Copper Dissolution in Water Solutions by Triazoles, *Russ. J. of Phys. Chem. A*, 2014, **88** №4, 702–707 doi: [10.1134/S0036024414040141](https://doi.org/10.1134/S0036024414040141)
 20. B.V. Appa Rao, M. Narsihma Reddy and B. Sreedhar, Self-assembled 1-octadecyl-1H-1,2,4-triazole films on copper for corrosion protection, *Progr. in Org. Coat.*, 2014, **77**, 202–212. doi: [10.1016/j.porgcoat.2013.09.009](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.009)
 21. B.V. Appa Rao, Md. Yakub Iqbal, B. Sreedhar. Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 1441–1452. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.034](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.034)
 22. B.V. Appa Rao and M. N. Reddy, Formation and characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection, *Arabian J. of Chemistry*, 2017, **10**, S3270–S3283. doi: [10.1016/j.arabjc.2013.12.026](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.026)
 23. El-S.M. Sherif, A.M. El Shamy, M.M. Ramla and A.O.H. El Nazhawy, 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, *Materials Chem. and Phys.*, 2007, **102**, 231–239 doi: [10.1016/j.matchemphys.2006.12.009](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.12.009)
 24. A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmounia, A. Srhiri, H. Takenouti and V. Vivier, Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 4654–4662 doi: [10.1016/j.electacta.2007.01.068](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.068)
 25. K. Rahmounia, N. Hajjaji, M. Keddam, A. Srhiri and H. Takenouti, The inhibiting effect of 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione on corrosion of copper in 3% NaCl in presence of sulphide. *Electrochim. Acta* 2007, **52**, 7519–7528
 26. Zoulicka Khiati, A.A. Othman, M. Sanchez-Moreno, Marie-Claude Bernard, Suzanne Joiret, Eliane Sutter and Vincent Vivier, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole. *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 10, 3092–3099. doi: [10.1016/j.corsci.2011.05.042](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042)
 27. S. Ramesh and S. Rajeswari, Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, *Corros. Sci.* 2005, **47**, 151–169 doi: [10.1016/j.corsci.2004.05.013](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.013)
 28. H. Tian, W. Li and B. Hou, Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater, *Corros. Sci.* 2011, **53**, 3435–3445. doi: [10.1016/j.corsci.2011.06.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.025)
 29. 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

-
30. L. Hu, Sh. Zhang, W. Li and B. Hou, Electrochemical and thermodynamic investigation of diniconazole and triadimefon as corrosion inhibitors for copper in synthetic seawater. *Corros Sci*, 2010, **52**, 2891–2896 doi: [10.1016/j.corsci.2010.04.038](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.038)
31. W. Li, L. Hu, Sh. Zhang and B. Hou, Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5% NaCl solution under various conditions, *Corros. Sci.* 2011, **53**, 735–745 doi: [10.1016/j.corsci.2010.11.006](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.006)
32. P. Calza, C Massolino and E. Pelizzetti, Photo-induced transformation of hexaconazole and dimethomorph over TiO₂ suspension, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 2008, **200** 356–363 doi: [/10.1016/j.jphotochem.2008.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.08.018)
33. H. Tian, Y.F. Cheng, W. Li and B. Hou, Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions, *Corros. Sci.* 2015. **100**, 341–352. doi: [10.1016/j.corsci.2015.08.022](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.022)
34. S. Naskar, M. Corbella, A. Blake and S. Chattopadhyay, Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in generating varied molecular architectures: synthesis and structural characterization of a binuclear double helical Zn(II) complex and a Mn(II) coordination polymer, *Dalton Trans.*, 2007, **21**, 1150–1159. doi: [/10.1039/b615004g](https://doi.org/10.1039/b615004g)
35. Liang Jiang, Yongqing Lan, Yongyong He, Yan Li, Yuzhuo Li, Jianbin Luo. 1,2,4-Triazole as a corrosion inhibitor in copper chemical mechanical polishing, *Thin Solid Films* 2014, **556**, 395–404 <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.047>
36. Z. Ghelichkhah, S. Sharifi-Asl, Kh. Farhadi, S. Banisaied, S. Ahmadi and D.D. Macdonald, L-cysteine/polydopamine nanoparticle-coatings for copper corrosion protection *Corros. Sci.*, 2015, **91**, 129–139. doi: [10.1016/j.corsci.2014.11.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.011)
37. L. Liang and D. Astruc, The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) «click» reaction and its applications. An overview, *Coord. Chem. Rev.*, 255 (2011) 2933–2945.
38. Y. Yu, Y. Wang, J. Li, D. Zhang and L. Gao, In situ click-assembling monolayers on Cu with enhanced corrosion resistance., *Corros. Sci.* 2016, **113**, 133–144. doi: [10.1016/j.corsci.2016.10.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.016)
39. Ch. Shi, Y. Wang, Y. Yu, J. Li, D. Zhang and L. Gao, The role of cuprous ions on the click-assembled triazole films against copper corrosion. *Corros Sci.* 2018, **145**, 100–108. doi: [10.1016/j.corsci.2018.09.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.09.019)
40. K. Zhang, J. Lu, J. Li, D. Zhang, L. Gao and H. Zhouc, An improved approach to prepare triazole protective film by click-assembly on copper surface. *Corros Sci.* 2020, **164**, 108–352. doi.org: [10.1016/j.corsci.2019.108352](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108352)
41. S.El Issami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi and S. Kertit, Inhibition of copper corrosion in HCl 0.5 M medium by some triazolic compounds, In *Annales de Chimie, Science des Matériaux*, 2002, **27**, No. 4, p. 63–72

-
42. A. Lalitha, S. Ramesh and S. Rajeswari, Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants. *Electrochim. Acta* 2005, **51**, 47–55. doi:[10.1016/j.electacta.2005.04.003](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.003)
43. S.El Issami, L. Bazzi, M Mihit, B. Hammouti, S. Kertit, E. Ait Addi and R. Salghi, Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Pigment & Resin Technology*, 2007, **36**, Iss. 3, 161–168. doi: [10.1108/03699420710749027](https://doi.org/10.1108/03699420710749027)
44. E.M. Sherif, Corrosion behavior of copper in 0.5 M hydrochloric acid pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole and 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 1884–1897.
45. Sudheer and M.M. Quraishi, Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behaviour of copper in hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.*, 2013, **70**, 161–169. doi: [10.1016/j.corsci.2013.01.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.025)
46. Yong-Ming Tang, Yun Chen, Wen-Zhong Yang, Xiao-Shuang Yin, Ying Liu and Jin-Tang Wang, 3,5-Bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole as a corrosion inhibitor for copper in acidic media, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2010, **5**, 227–233. doi: [10.1108/00035591011075850](https://doi.org/10.1108/00035591011075850)
47. M.E. Belghiti, Y.El Ouadi, S. Echihi, A. Elmelouky, H. Outada, Y. Karzazi, M. Bakasse, C. Jama, F. Bentiss, A. Dafali, A. Dafali and F. Bentiss, Anticorrosive properties of two 3,5-disubstituted-4-amino-1,2,4-triazole derivatives on copper in hydrochloric acid environment: Ac impedance, thermodynamic and computational investigations. *Surfaces and Interfaces* 2020, **21**. doi: [10.1016/j.surfin.2020.100692](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100692)
48. L.H Madkour, M.A. Elmorsi and M.M. Ghoneim, Inhibition of Copper Corrosion by Arylazotriazoles in Nitric Acid Solution, *Monatsh. Chem.*, 1995, **126**, 1087–1095. doi: [10.1016/j.molliq.2018.01.055](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.055)
49. A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Dafali and F. Bentiss, Inhibitive Properties and Adsorption of Purpald as a Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 2560–2568. dx.doi.org: [10.1021/ie301465k](https://doi.org/10.1021/ie301465k)
50. A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, M. Bouachrine, K.F. Khaled and S.S. Al-Deyab, Corrosion inhibition of copper in nitric acid solutions using a new triazole derivative, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 89–105.
51. A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Salghi, H. Zarrok, C. Jama and F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of 3,5-diamino-1,2,4-triazole for protection of copper in nitric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 5997–6011.
52. El. Issami, L. Bazzi, M. Mihit, M. Hilali, R. Salghi and A. Addi, Corrosion inhibition of 70Cu-30Zn alloy in 0.5M HNO₃ by 3-amino-1,2,4-triazole, *J. Phys. IV*, 2005, **123**, 307–311.

INHIBITION OF CORROSION OF COPPER AND COPPER ALLOYS BY 1H-1,2,4-TRIAZOLE AND ITS DERIVATIVES. REVIEW.

Yu.I. Kuznetsov

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

E-mail: kuznetsov@ips.rssi.ru

ABSTRACT

This review article examines research of the protection of copper and some of its alloys from corrosion by organic corrosion inhibitors (CIs) of the triazole class, primarily over the past ten years. In contrast to numerous reviews devoted to the analysis of the corrosion-inhibiting properties of 1,2,3-benzotriazole (BTA) and its derivatives, it is devoted to another large group of CIs class triazoles, the parent of which is 1H-1,2,4-triazole (TA). Much attention in this article is given to the study of adsorption of the studied CIs from neutral aqueous solutions on the surface of copper. It was carried out in situ at a constant electrode potential using the highly sensitive method of reflective ellipsometry. This made it possible to obtain adsorption isotherms of TA and its derivatives and to calculate from them the free energy of adsorption of these compounds on copper.

Keywords: *adsorption, metal corrosion, corrosion inhibitors, copper and its alloys, passivation, 1H-1,2,4-triazole*

УДК 620.197.3

Улучшенная гидрофобность для лучшего контроля коррозии за счет специальных самоорганизующихся молекулярных покрытий

Э.К. Пфайфер¹ и Ю. Телегди^{2,3*}

¹Университет Паннонии, Институт материаловедения и машиностроения, кафедра Функциональных и конструкционных материалов, ул. Эгieteм 10, 8200 Веспрем, Венгрия

²Группа функциональных интерфейсов, Институт химии материалов и окружающей среды, Исследовательский центр естественных наук; 1117 Будапешт, Венгрия

³Университет Обуда, факультет легкой промышленности и экологической инженерии, Будапешт, Венгрия

*E-mail: telegdi.judit@ttk.hu

Аннотация

Целью данной работы было получение защитных пленок алкенилфосфоновой кислоты (АПК) в самоорганизующемся молекулярном слое (SAM) на различных металлах с целью повышения коррозионной стойкости стальных поверхностей. В центре внимания работы было влияние состава сплава, а также условий формирования слоя и его последующей обработки с целью получения компактной нанопленки, способной контролировать коррозию металла в среде хлорид-ионов. Влияние параметров формирования слоя на его компактность и коррозионную стойкость характеризовали значениями угла смачивания водой, методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также параметрами шероховатости. Для повышения компактности слоя АПК–САМ нанопленки подвергались термообработке при различных температурах и интервалах времени. Изменение характеристик слоя, вызванное температурой осаждения и последующей обработкой, было продемонстрировано с помощью углов смачивания влажных материалов и с помощью АСМ. Повышенный антикоррозионный эффект, вызванный правильными условиями подготовки, последующей обработкой, а также составом металла, характеризовался изменением параметров шероховатости, а также морфологии, визуализируемой методом АСМ. Результаты показали, что повышенная антикоррозионная активность компактных нанослоев обусловлена блокировкой активной зоны на поверхности металла за счет формирования барьера между агрессивной средой и поверхностью металла.

Ключевые слова: алкенилфосфоновая кислота, самоорганизующийся слой, сталь, смачивание, шероховатость, атомарность, силовая микроскопия, антикоррозионный эффект.

Поступила в редакцию 9.10.2023 г.; После доработки 9.10.2023 г.; Принята к публикации 9.10.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-63-88](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-63-88)

1. Введение

Среди многочисленных методов защиты поверхности органические покрытия являются очень эффективными. Металлическая поверхность с SAM–покрытием открыла новую возможность модификации поверхности с целью снизить поверхностную энергию подложки, увеличить контактный угол капли влаги для того, чтобы повысить жизненный цикл металлов и сплавов за счет увеличения антикоррозионной активности. Повышенные водоотталкивающие свойства органических слоев обусловлены иерархичностью покрытых поверхностей, что увеличивает срок службы металлов и сплавов за счет усиления коррозионной стойкости; они также могут смягчить биоотложение даже на больших поверхностях [1–9]. Модифицированные поверхности SAM служат моделью для оценки трения, смачивания, адгезии, коррозии и т. д. Интересное и важное применение нанопленки SAM на основе фосфоновой кислоты заключается в том, что этот слой помогает прирастить кость к имплантату [8]. Подготовка слоя SAM – это простой и недорогой метод модификации поверхности. Твердую подложку погружают в раствор молекул/частиц, образующих SAM, в результате чего происходит самопроизвольное образование хорошо упорядоченных слоев. Поверхности с нанопокрывом пригодны для промышленного применения, а также для теоретических исследований адгезии, смачивания и трения, отметим лишь некоторые возможности [9, 10].

Формирование нано–структур происходит, как правило, в один этап, при этом образуются слои SAM толщиной в нанометры и микроны. Самоорганизующиеся нанопленки чувствительны к механическим воздействиям, но гораздо менее чувствительны к химическому воздействию. Это связано с хорошо закрепленными головными группами в нанослое. Возможности применения SAM в водной среде, а также в атмосферных условиях определяются их термической и химической стабильностью.

Нанослои SAM на твердых поверхностях играют важную роль в изготовлении наноструктурированных пленок. Интенсивные исследования SAM начались в 1980-х годах, когда несколько групп сосредоточились на подготовке слоев SAM на металлах с помощью различных молекул, нанопленки были охарактеризованы различными взаимодополняющими методами [11–28].

В первый период исследований в основном алкилтиолаты образовывали нанослой на поверхности золота, меди и серебра. Позднее амфифилы со специальными головными группами (полярными: $-\text{SH}$, амина, $-\text{OH}$ и т. д. или ионными: карбоксильными, сульфоновыми, фосфоновыми и т. д.) образовывали прочные ионные или солеподобные связи с поверхностью металлов; эти связи в основном ответственны за стабильность слоя. В дальнейшем исследования были продолжены с особыми типами амфифилов, способными образовывать сложные структуры на твердых поверхностях [30]. Гидрофобными частями молекулы, играющими важную роль в супрамолекулярном образовании [31, 32], могут быть алкил, алкенил, алкинил, ароматические, алкилароматические и др. Они взаимодействуют посредством различных слабых сил (ван-дер-ваальсовое взаимодействие между соседними метиленовыми группами, водородные связи, π -взаимодействие), которые способствуют стабильности слоя SAM [33]. Длина цепи играет важную роль в характеристиках слоя; в цепочке должно быть не менее 10 атомов углерода, чтобы на твердой поверхности образовался стабильный, компактный, хорошо упорядоченный слой SAM с барьерными свойствами. Молекулы в слоях SAM либо перпендикулярны поверхности, либо наклонены.

Плотность слоя является важным фактором с точки зрения применения, поскольку она контролирует диффузию агрессивных атомов и молекул к поверхности металла и может уменьшить растворение металла. SAM (2D-сборка амфифильных молекулярных слоев) играют важную роль в межфазной химии [16, 19].

С точки зрения защиты железа и его сплавов наиболее эффективными амфифилами, нанесенными в нанослоях, являются фосфоновые кислоты. Эти амфифильные молекулы широко изучаются, поскольку они образуют очень прочную связь металл-кислород-фосфор, устойчивую к гидролизу. Это гарантирует повышенную антикоррозионную эффективность, что было продемонстрировано в ряде публикаций [25–27, 29, 34–39].

Функциональные группы $-\text{PO}_3\text{H}_2$ связываются с частично гидратированными слоями оксидов металлов посредством кислотно-основной катализируемой реакции конденсации, которая происходит в три этапа:

1. образуется водородная связь между головной группой и поверхностью металла;
2. в кислотно-основном катализируемом в результате реакции образуются моно- и бидентатные связи, соль и вода;
3. между фосфорильным кислородом и поверхностными гидроксильными группами образуются водородные связи, в результате которых образуются тридентатные связи; все эти шаги способствуют процессу самосборки [40–43].

Наличие в углеродной цепочке особых атомов (например, фтора) увеличивает не только гидрофобность, но и повышает антикоррозионную эффективность нанослоев [26]. Амфифилы фосфоновой кислоты образуют нанослой не только на

поверхности железа, но и на других поверхностях металла, например алюминии, титане, меди и их сплавах [44–46].

Коррозионная стойкость этих пленок SAM зависит от компактности слоя. Заместители или ненасыщенные связи в углеродной цепи могут нарушить правильное прилегание гидрофобных цепей. Когда в нанослое присутствуют двойные связи, есть возможности улучшить плотные характеристики SAM, например, путем облучения, рентгеновскими лучами, УФ–излучением, ионным лучом, лазерным светом и т. д. [47–49]. УФ–свет и облучение слоев SAM алкенилфосфоновой кислоты могут повысить гидрофобность, а также антикоррозионную эффективность [28, 50].

Термическая обработка является еще одной возможностью повысить компактность слоя SAM алкилфосфоновой кислоты. В этом случае термообработка должна преследовать три цели:

1. Когда головные группы амфифилов закрепляются на поверхности в три этапа, на втором этапе высвобождаются молекулы воды; нагревание может поддержать процесс дегидратации и улучшить интенсивность связи между фосфорильным кислородом и гидроксильными группами на поверхности металла [33, 34];
2. Термическая обработка помогает удалить остатки молекул растворителя и улучшает силы Ван–дер–Ваальса и силы связывания водорода среди гидрофобных цепей;
3. Третья возможность повышения компактности амфифилов с ненасыщенными связями заключается в частичной или полной полимеризации двойных слоев. Конечно, в объемном виде для этого нужны катализаторы, но когда эти связи в нанослое расположены очень близко друг к другу, полимеризация может идти гораздо легче, например без катализаторов.

В условиях отжига также были исследованы амфифильные молекулы фосфоновой кислоты, участвующие в слоях SAM; повышенная стабильность якорной группы, а также молекулярной структуры доказана до 500°C [51]. Другие авторы наблюдали влияние нагрева на формирование слоя SAM алкилкарбоновых кислот (на сплаве Cu/Ni), а также на процесс сушки [52]. Когда функциональные группы чувствительны к температуре, необходимо применять другие методы для улучшения качества слоев SAM [53].

Исследование, представленное в настоящей статье, является продолжением наших предыдущих экспериментов, в которых компактность слоя SAM ундеценилфосфоновой кислоты увеличивалась УФ–светом и γ –облучением [28]. В данных экспериментах с целью снижения содержания воды и растворителя в нанослое и повышения стабильности/гидрофобности слоя, а также антикоррозионной активности были проведены следующие эксперименты:

1. Исследование теплового влияния на компактность нанослоев SAM ундеценилфосфоновой кислоты, образующихся на двух типах сталей при

систематическом изменении условий приготовления (времени, температуры), с целью доказательства важности условий нанесения слоев, условия после нагрева, а также анализировать влияние состава металла на характеристики нанослоев;

2. Анализ корреляции между изменением гидрофобности, а также шероховатости и антикоррозионной активностью в хлоридной среде.

2. Методика эксперимента

2.1. Материалы

Металлы. В экспериментах по осаждению SAM использовались два типа сталей:

- 1,4541 (APERAM, Генк, Бельгия) (состав [%]: C: 0,042; Mn: 1,07; Si: 0,50; S: 0,001; P: 0,028; N: 0,01; Cr: 17,08; Ni: 9,00; Ti: 0,351; остальное – Fe) – аустенитная сталь, часто используемая в пищевой промышленности и производстве напитков;
- DC01 (1,033) (ISDN Dunafer, Венгрия) (состав [%]: C: 0,05; Mn: 0,22; Si: 0,009; S: 0,01; P: 0,012; N: 0,004; Cr: 0,12; Ni: 0,036; Ti: 0,001; остальное – Fe) – низкоуглеродистая, нелегированная сталь, применяемая для общей обработки и обработки бытовой техники, стальной мебели, нефтяных бочек.

Металлические образцы (10×10×1 мм) полировались сначала наждачной бумагой (200, 400, 800 и 1200 меш), затем алмазными пастами (зернистость 15–12–9–6–3 мкм). После всех обработок металлические купоны подвергались ультразвуковой обработке в воде и, наконец, в метаноле, чтобы удалить остатки частиц с поверхности.

Амфифил. во всех экспериментах для приготовления слоя SAM использовалась одна амфифильная молекула, то есть ундеценилфосфоновая кислота ($\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_9-\text{PO}(\text{OH})_2$, молекулярная масса: 234) (Specific Polymers, Кастри, Франция). Амфифил растворяли в метаноле при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ М.

2.2. Подготовка слоя SAM

Металлические купоны погружали в раствор амфифила на различное время. После окунания купонов удаляли, а избыток раствора смывали метанолом; металлические образцы сушили на воздухе. Чтобы увидеть влияние температуры амфифильного раствора на свойства нанослоев, в одних экспериментах слои проявляли при 23°C, в других - при 35°C (всегда указываются конкретные значения). Постотермическую обработку металлических купонов с SAM–покрытием проводили в печи на воздухе, в некоторых случаях при 50°C в течение 3 и 5 часов, в других случаях при 80°C в течение 5 часов.

2.3. Коррозионные эксперименты

Купоны без покрытия и купоны с SAM–покрытием погружали в раствор NaCl (3%; pH 6,8) на 1 и 5 дней. После погружения купоны вынимали, промывали водой MilliQ и сушили на воздухе. Изменение морфологии поверхности, вызванное агрессивной средой, визуализировали с помощью АСМ.

2.4. Характеристика слоев SAM

2.4.1. Измерения смачиваемости водой

Образцы металла без покрытия и с покрытием характеризовались значениями статического угла смачивания, измеренными с помощью сидячей капли воды MilliQ при 20°C с использованием моторизованного шприца [67]. Все измерения повторялись трижды; погрешность измерения составила менее 1%.

2.4.2. Визуализация морфологии поверхности с помощью АСМ

Металлические купоны со слоями SAM и без них до и после посттермической обработки и погружения в раствор хлорида натрия визуализировались с помощью АСМ (NanoScope III, Digital Instrument, в режиме контакта, высоты и отклонения, наконечник: Si₃N₄). Морфологическое изменение поверхностей представлено в 2D и 3D; параметры шероховатости получаются из изображений АСМ. Шероховатость поверхности проверялась не менее чем в трех разных местах, взятых с одинаковым размером x и y (погрешность: менее 1%).

3. Результаты и их обсуждение

Влияние экспериментальных условий (т.е. времени формирования, температуры раствора амфифила и последующей термической обработки), влияющих на компактность слоя SAM ундеценилфосфоновой кислоты, развивалось на двух сталях (DC01 и 1,4541), а также на эффективность нанослоев. Ниже приведены краткие сведения о возможностях работы в агрессивной среде.

3.1. Результаты и обсуждение измерений смачиваемости

Слои SAM ундеценилфосфоновой кислоты проявлялись в различных условиях: при комнатной и при более высокой температуре; они были модифицированы путем посттермической обработки с целью улучшения качества органических слоев и поиска наиболее экономичных условий формирования слоев. Изменение температуры может сообщить нам о термической стабильности нанослоя, которая зависит от головных групп, которые прикрепляют амфифилы к твердой поверхности; с другой стороны, увеличение тепла (либо в процессе подготовки слоя, либо в ходе последующей обработки) может улучшить межмолекулярные связи между гидрофобными цепями.

Твердые поверхности сначала анализировались путем измерения изменения смачиваемости, вызванного нанесенными слоями SAM на две стальные поверхности. Результаты угла контакта суммируются в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Статические данные смачиваемости, измеренные на металлических поверхностях DC01 без и с кислотными слоями SAM с ундеценилфосфоновой кислотой, до и после термообработки, а также когда нанослой были развиты при более высоких температурах.

Поверхность стали DC01	Обработка	Контактный угол капли воды (°)
	—	70,35
4 ч SAM (23°C)	—	89,56
4 ч SAM (23°C)	50°C, 5 ч	93,06
24 ч SAM (23°C)	—	98,6
24 ч SAM (23°C)	50°C, 5 ч	101,3
CAM (35°C) 1 ч	—	87,1
CAM (35°C) 2 ч	—	95,2
CAM (35°C) 3 ч	—	96,3

Таблица 2. Статические данные смачиваемости, измеренные на металлических поверхностях 1,4541 без и с кислотными слоями SAM ундеценилфосфоновой кислотой, до и после термообработки, а также когда нанослой были развиты при более высоких температурах.

Поверхность стали 1,4541	Обработка	Контактный угол капли воды (°)
	—	72,2
4 ч SAM (23°C)	—	85,8
4 ч SAM (23°C)	50°C, 5 ч	89,4
24 ч SAM (23°C)	—	90,3
24 ч SAM (23°C)	50°C, 5 ч	100,8
24 ч SAM (23°C)	80°C, 3 ч	102,8
24 ч SAM (23°C)	80°C, 5	103,5
SAM (35°C)1ч	—	93,9
SAM (35°C) 2 ч	—	96,2
SAM (35°C) 3 ч	—	103,0

Судя по значениям угла смачивания, при более коротком времени осаждения (4 часа) эта амфифильная молекула не может полностью занять поверхность металла и слой не компактен. Эта причина в том, что последующая термическая обработка не смогла значительно улучшить поверхность.

Более длительное время формирования слоя SAM (24 ч) привело к более высокой гидрофобности поверхности, которая усиливалась за счет последующей термообработки, т.е. во время более длительного процесса погружения поверхность металла более плотно покрывается амфифильными молекулами; нанослойная структура более компактна. При повышении температуры после термообработки (с 50°C до 80°C) угол смачивания водой изменялся незначительно. Можно также заметить, что более длительное время последующей термообработки слоя SAM (24 ч) не приводит к значительному повышению гидрофобности: после 3-часовой обработки и нагревании при 80°C угол смачивания сравним с углом, измеренным при 5-часовом последующем нагреве при 80°C. Повышенная гидрофобность, вызванная нагревом, является следствием удаления остатков растворителя из нанослоя, что улучшило компактность нано пленки. С другой стороны, причиной может быть образование полимерных связей между группами $\text{CH}_2=\text{CH}-$ на концах углеродных цепей, что приводит к более компактному поверхностному слою. Наличие и отсутствие двойных связей контролировали инфракрасным методом спектроскопическими измерениями. Эти предварительные эксперименты продолжаются.

В остальных случаях раствор амфифила наносили при более высокой температуре. Вопрос заключался в том, можем ли мы значительно увеличить скорость формирования слоя SAM при более высокой температуре и улучшить качество нанослоя за счет уменьшения времени погружения или нет? Данные о смачиваемости доказывают, что плавное повышение температуры погружения (с 23°C до 35°C) параллельно с гораздо более коротким временем погружения приводит почти к той же гидрофобности, что и более длительное (24 ч) образование SAM, и дополнительная термическая обработка. Важно подчеркнуть, что повышенная плотность слоя была достигнута за гораздо более короткое время погружения. Это можно объяснить более легким образованием связи между поверхностным слоем оксида металла и кислородом в группах $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

Влияние легирующих компонентов стали на присоединение фосфоновой головной группы также отражается на величине смачиваемости. На поверхности менее легированной стали (DC01) гидрофобность увеличивалась только при более длительном времени погружения; Последующий нагрев увеличивал гидрофобность как при формировании более короткого, так и при более длинном слое SAM. Покрытие SAM, полученное на поверхностях из стали 1,4541, демонстрирует более высокие углы контакта после более длительного времени погружения, нанесенного вместе с последующей термообработкой, чем образцы после более короткого времени

погружения при более высокой температуре. Мы можем убедиться, что более короткое время формирования нанослоя, применяемое в присутствии раствора амфифила, температура которого немного превышает комнатную, приведет к процедуре более экономичной. В случае стали DC01 более высокая температура осаждения не приводит к такой же гидрофобности, как погружение при более низкой температуре в течение более длительного времени (Таблица 1 и Таблица 2).

В случае стали DC01 более высокая температура осаждения не приводит к такой же гидрофобности, как погружение при более низкой температуре в течение более длительного времени (Таблица 1 и Таблица 2). Хорошо известно, что поверхностный состав оксидов сплавов отличается от их объема. На поверхности DC01 присутствуют преимущественно оксиды железа. Когда мы рассматриваем стальной сплав 1,4541, он содержит хром и никель в более высокой концентрации и небольшое количество Mn и Ti. Судя по составу оксидов поверхности, измеренному методом РФЭС, в основном поверхность покрыта оксидами железа и хрома; никель появляется в металлической форме. Это причина того, что фосфонатные группы не могут связываться с поверхностью. Различия в составе поверхностного оксида между двумя сплавами, проанализированными в этих экспериментах, ответственны за различное поведение.

3.2. Визуализация поверхности с помощью AFM

Смачиваемость металлических поверхностей, покрытых нанослоями, влияет на поведение сталей в присутствии агрессивной среды. Компактность нанослоев визуализировали методом АСМ и характеризовали параметрами шероховатости (Таблица 1). Устойчивость слоев ЗРК к коррозионной среде также контролировалась с помощью атомно–силового микроскопа. Обе металлические поверхности с нанопокрывтиями и без них до и после термообработки и коррозионных испытаний были визуализированы с помощью АСМ. Целью изображения было показать морфологические изменения, вызванные осаждением слоев, последующей термообработкой и коррозионной средой.

Морфология слоя зависела как от времени осаждения, так и от состава металла. Во всех случаях нанослой имеет характерную структуру и различаются в разных сталях. На Рисунках 1 и 2 обе металлические поверхности показаны после более короткого и длительного времени формирования пленки SAM. Очевидно, что узоры SAM на двух сплавах похожи, но не одинаковы. Это обусловлено различиями в слое оксида металла. Анализ сечения на Рисунке 1(с) доказывает гладкость стальной поверхности DC01, покрытой SAM.

Питтинговая коррозия, которая является типичной формой локализованной коррозии, может возникать на нержавеющей стали в присутствии ионов хлорида (например, в морской воде) в нейтральном или кислом растворе, когда пассивный (оксидный) слой несовершенен. Ионы хлорида могут разрушить пассивный слой за

короткое время, хотя легирующие металлы нержавеющей стали, такие как Cr, Mo или N, оказывают ингибирующее влияние на этот процесс.

Различное поведение двух образцов стали без какого-либо нанопокрытия в растворе хлорида очевидно: до тех пор, пока образцы металла 1,4541 даже через 5 дней не показали значительного образования ямок (Рисунок 3), образец DC01 подвергся серьезному коррозионному повреждению уже через 1 сутки (Рисунок 4).

Изображения, сделанные в режиме отклонения, дают подробную информацию о 2D-поверхности; с другой стороны, на 3D-изображении видны перепады высот выступающих частей и ямок/впадин. На поверхностях стали 1,4541, даже после длительного коррозионного воздействия, наибольшая разница между высотой и впадиной, продемонстрированная на изображении сечения, составляет 7,3 нм. Металл DC01 подвергся серьезному коррозионному воздействию за гораздо более короткое время (1 день), ионы хлорида образовали ямки глубиной 732 нм. Различное поведение двух сталей в присутствии хлорид-ионов обусловлено различиями в поверхностном оксидном слое. В одном случае (DC01) он состоит в основном из оксидов железа, но поверхность стали 1,4541 покрывают оксиды не только железа, но и главным образом оксиды хрома.

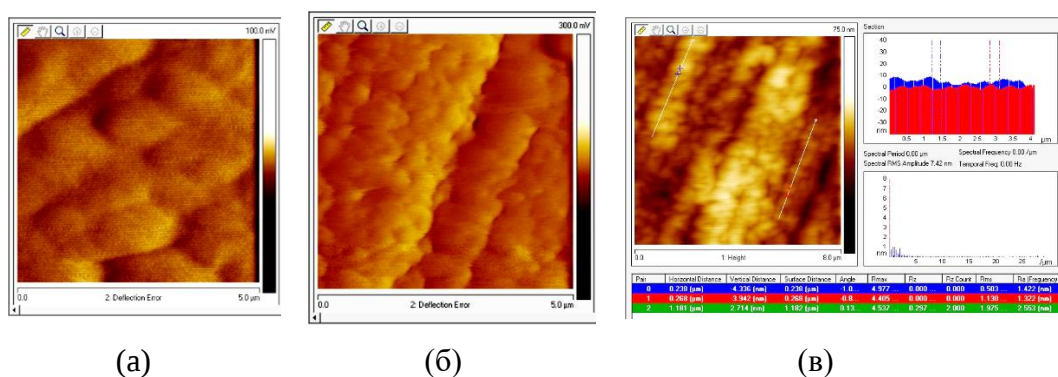
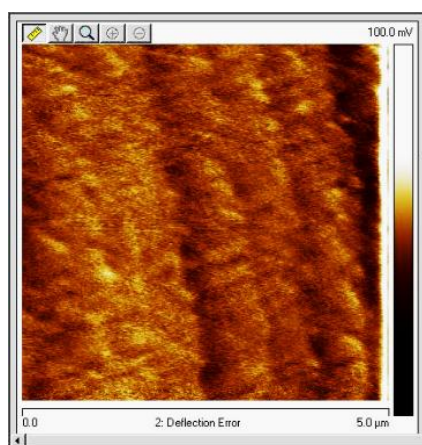
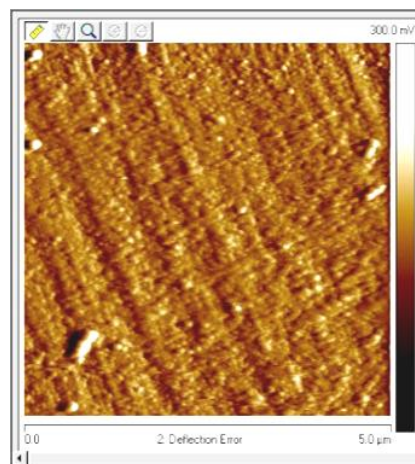


Рисунок 1. Металл DC01; (а) – SAM образовалась за 4 ч; (б) – SAM, сформированная за 24 ч; (в) – разрез хорошо упорядоченный нанослой, показанный на (б) АСМ–изображения (а) и (б) были получены при отклонении режиме, (в) в режиме высоты и разрезе).

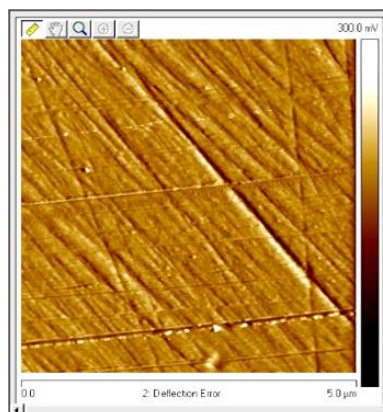


(a)

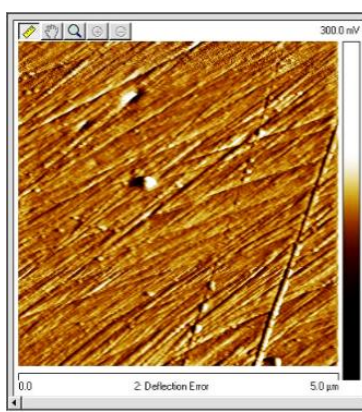


(б)

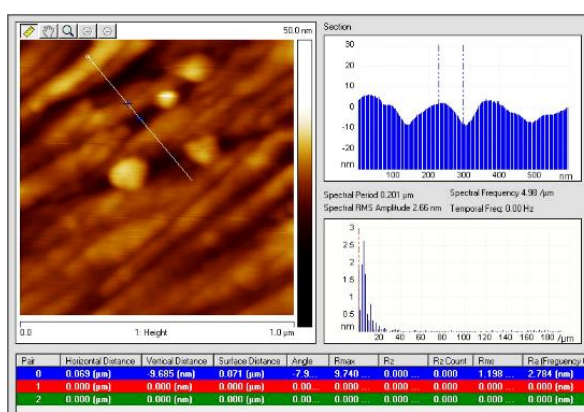
Рисунок 2. Металл 1,4541; (а) – SAM образовалась за 4 ч; (б) – SAM сформировалась за 24 ч (снимки сделаны в режиме отклонения).



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3. Металл: 1,4541; (а) – образец полированного металла; (б) – образец (а), погруженный в 3% раствор NaCl – 5 суток; (в) – участок корродированной поверхности (АСМ–изображения: (а) и (б), полученные в режиме отклонения, (в) в режиме высоты и разрезе).

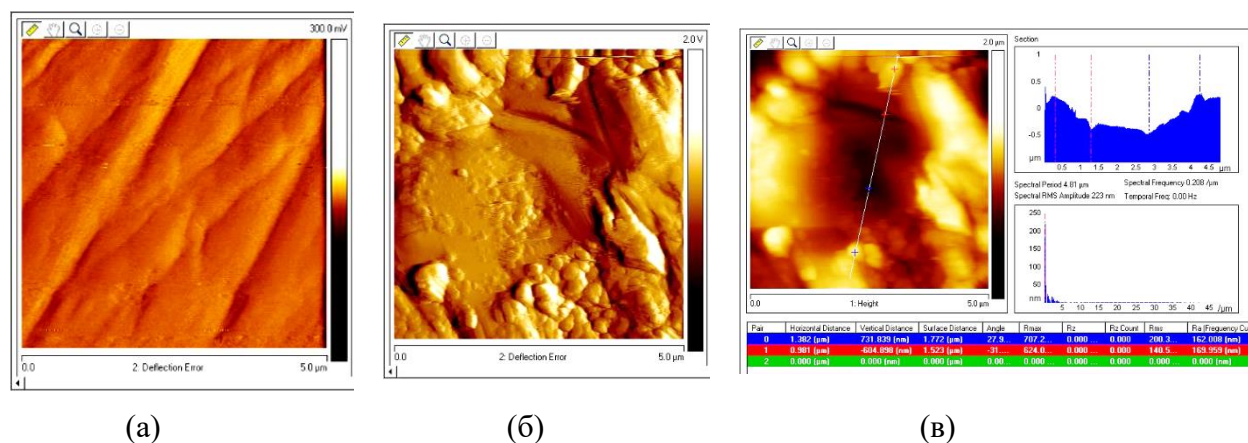


Рисунок 4. Металл: DC01; (а) – образец полированного металла; (б) – образец (а), погруженный в 3% раствор NaCl на 1 день; (в) – 3D и разрез прокорродированной поверхности (АСМ-изображения; (а) и (б) снято в режиме прогиба, (в) в режиме высоты и разрезе.

На Рисунке 5 показаны оксидные поверхности сплавов железа различного состава. Очевидно, что в покрытии металлических поверхностей оксидный слой зависит от легирующих элементов. Углеродистая сталь покрыта рыхлым оксидным слоем; с увеличением легирующих компонентов увеличивается состав и плотность поверхностного оксидного слоя, что способствует защите от агрессивной среды, способной разрушить пассивный слой и усилить растворение металла.

Когда два стальных образца, покрытых слоем SAM, были погружены в раствор хлорида, они вели себя по-разному (Рисунок 6 и Рисунок 7).

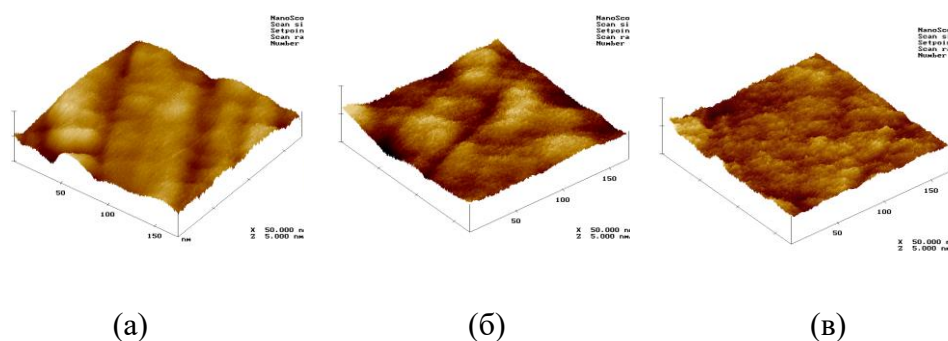


Рисунок 5. Различия в оксидных поверхностях сплавов железа; а) углеродистая сталь; (б) Cr/Ni: 18%/8%; (в) Cr/Ni/Mo: 20%/2%/2% [68].

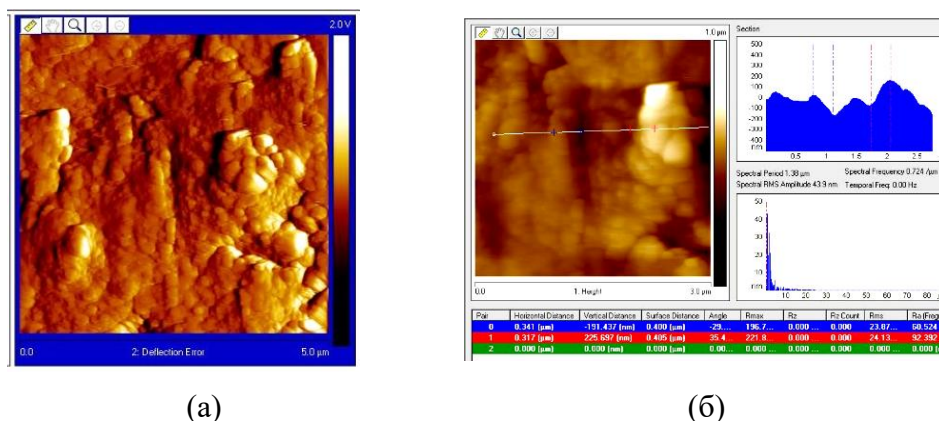


Рисунок 6. Металл: DC01; (а) – металл, покрытый слоем SAM, сформированным за 4 ч, затем погруженным в 3%-ный раствор NaCl на 1 сутки; (б) – разрез корродированной поверхности (АСМ–изображения, (а) – в прогибном режиме, (б) – в высотном режиме и разрезе).

Судя по изображениям АСМ, образовавшийся за короткое время на стали DC01 не защищает металл должным образом от питтинговой коррозии, поверхность очень неровная; но следует помнить, что без нанопокрывтия наибольшая разница по высоте составила 732 нм (показано на Рисунке 4). Это значение на поверхности DC01 с кратковременным покрытием составляет всего 191 нм. Это означает, что нанопокрывтие может частично сохранить пассивный слой, затормозить образование ямок. Поверхность не полностью покрыта слоем SAM.

После пятидневного коррозионного воздействия сталь 1,4541, покрытая 4-часовым слоем SAM, не имеет ямок. На Рисунке 7 показано, что в результате термообработки получается более компактная структура SAM, которая не допускает проникновения хлорид-ионов на поверхность металла. Различное поведение двух стальных образцов, покрытых слоями SAM, можно объяснить разной компактностью слоя оксида металла, которая определяет плотность амфифильных молекул, адсорбированных на слое оксида металла, как показали результаты смачиваемости.

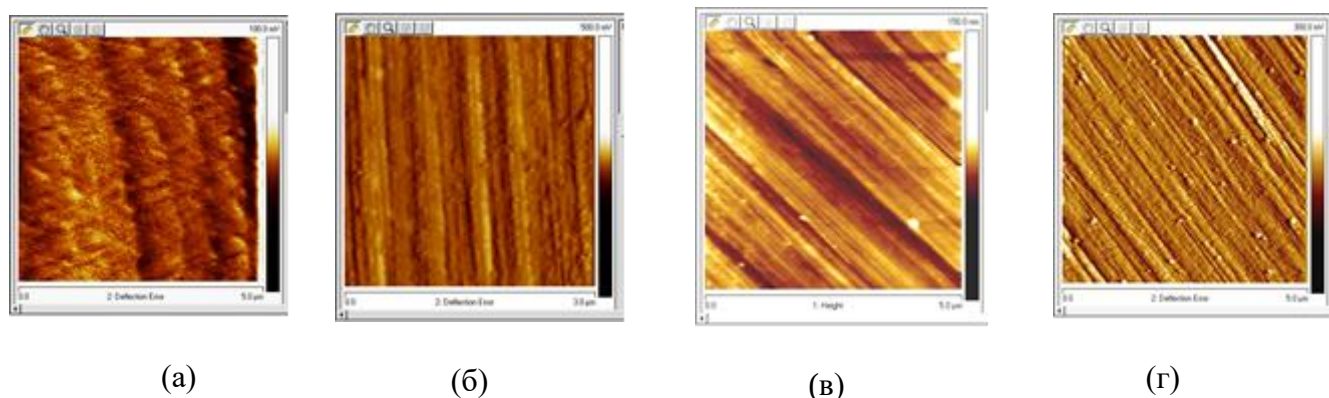


Рисунок 7. Металл: 1,4541; (а) – металл со слоем SAM, развитым за 4 ч; (б) – образец (а), погруженный в NaCl на 5 суток; (в) – образец (а) после термообработки (50°C в течение 5 ч) (г) – образец (в), погруженный в NaCl на 5 суток (АСМ–изображения, снятые в режиме отклонения).

3.3. Параметры шероховатости, измеренные на голых поверхностях и поверхностях с покрытием до и после испытания на коррозию.

Значения шероховатости использовались для характеристики поверхностей с нанопокрытием. Три параметра шероховатости были рассчитаны на основе атомно-силовых изображений.

R_a обозначает среднеарифметический параметр высоты, который является наиболее универсальным параметром шероховатости, применимым для общего контроля качества поверхностей. Он показывает абсолютное отклонение неровностей шероховатости и описывает изменение высоты.

R_q означает среднеквадратическую шероховатость, которая является важным параметром, представляющим собой стандартное отклонение распределения высот поверхности и описывает шероховатость поверхности статистическим методом.

R_{max} отражает чувствительность к высоте выступов и глубине царапин. Он определяет расстояние по вертикали между самой высокой вершиной и самой низкой впадиной профиля [69].

Параметры шероховатости сведены в Таблицах 3 и 4. Все значения рассчитаны путем анализа 3D–изображений.

Коррозионное воздействие раствора NaCl на непокрытую поверхность металла 1,4541 приводит к значительному увеличению всех показателей шероховатости, что является следствием интенсивного разрушения/растворения металла. Нанесение слоя SAM, а также последующая термообработка практически во всех случаях незначительно увеличивают значения шероховатости. Но самое важное наблюдение заключается в том, что покрытия SAM с термообработкой и без нее предохраняют поверхность металла от интенсивного коррозионного воздействия ионов хлорида и вызывают очень небольшое увеличение шероховатости, показывая, что более плотно

покрытая поверхность может защитить металл от растворения путем блокировки активных центров на металлических поверхностях. Это особенно справедливо для слоя SAM после термической обработки, формирующегося за более длительное время (24 ч).

Таблица 3. Параметры шероховатости, измеренные на непокрытых поверхностях и поверхностях с покрытием SAM из сплава 1,4541 с коррозионным воздействием и без него (NaCl: водный раствор в 3%; R_a – среднеарифметическая высота; R_q – среднее значение квадратной шероховатости; R_{max} – максимальная высота профиля).

SAM (230)	Последующая обработка	R_q (нм)	R_a (нм)	R_{max} (нм)
-	—	3,15	2,47	31,3
+NaCl 5 суток	—	4,52	3,57	77,9
4 ч SAM	—	2,84	2,18	25,9
4 ч SAM+NaCl 1 сутки	—	5,76	4,65	45,0
4 ч 50°C, 5 ч	50°C, 5 ч	3,67	3,32	27,1
4 ч SAM+NaCl 5 суток	50°C, 5 ч	3,97	3,17	35,5
24 ч SAM	—	4,34	3,51	33,7
24 ч SAM+NaCl 1 сутки	—	4,46	3,54	46,8
24 ч SAM+NaCl 5 суток	—	4,52	3,57	47,9
24 ч SAM	50°C; 5 ч	4,59	3,51	42,8
24 ч SAM+NaCl 5 суток	50°C; 5 ч	4,98	3,60	43,8
35°C	1	4,16	3,30	32,2
35°C	2	4,33	3,41	32,7
35°C	3	4,43	3,36	34,4
35°C+NaCl 1 сутки	3	3,39	3,20	37,1
35°C+NaCl 5 суток	3	4,66	3,38	39,8

При осаждении нанослоя при температуре 35°C после погружения образцов в раствор хлорида на более короткое время (1 сутки) или более длительное (5 суток) шероховатость поверхности менее интенсивна, чем у нанослоев, сформированных за 24 ч, и подвергается такому же длительному коррозионному воздействию. Это наблюдение подтверждается значениями угла смачивания водой: более высокая гидрофобность означает, что покрытие поверхности амфифилами более совершенное. Аналогичные эксперименты были проведены на образцах металла DC01. Эти экспериментальные данные по шероховатости обобщены в Таблице 4.

Понятно, что тот же самый слой SAM, созданный на поверхности металла DC01, не может защитить металл на том же уровне, что и в случае сплава 1.4541. Даже более длительное время формирования ПАВ с последующей термообработкой не смогло уменьшить шероховатость поверхности после более длительного погружения в раствор хлорида (что свидетельствует о более интенсивном растворении металла). Хотя данные по гидрофобности подтвердили наличие нанослоя на металле DC01, значительная разница в морфологии оксидного слоя с более высокой пористостью позволяет проникновение хлорид-ионов на поверхность металла и повышенное образование ямок.

Таблица 4. Параметры шероховатости, измеренные на непокрытых и покрытых слоем SAM поверхностях сплава DC01, с и без коррозионного воздействия (NaCl: водный раствор в 3%; R_a – средняя арифметическая высота; R_q – среднее значение квадратная шероховатость; R_{max} – максимальная высота профиля).

SAM (23°)	Последующая обработка	R_q (нм)	R_a (нм)	R_{max} (нм)
–	–	4,06	3,24	36,2
+NaCl 5 суток	–	169	165	1175
4 ч SAM	–	4,36	3,26	30,3
4 ч SAM+NaCl 1 сутки	–	170,1	152,3	813,1
4 ч	4 ч 50°C, 5 ч	6,25	5,11	26,2
4 ч+NaCl 5 суток	50°C, 5 h	122	91,3	1057
24 ч	–	5,22	4,31	30,8
24 ч ; NaCl 1 сутки	–	101,3	23,6	198,2
24 ч SAM+NaCl 5 суток	–	255,6	143,7	1325,2
24 ч	50°C; 5 ч	6,11	3,89	41,1
24 ч SAM+NaCl 5 суток	50°C; 3 ч	168	125	678,1

Точный ответ на это различное поведение можно дать, проанализировав тип смачиваемости поверхности, который может соответствовать двум различным моделям. Модель Венцеля дает изменение значения угла смачивания (УС) в зависимости от шероховатости смоченной твердой поверхности; шероховатость может либо способствовать смачиваемости, либо несмачиваемости; это зависит от химической природы твердого субстрата. Когда увеличивается шероховатость, увеличивается и гидрофобность.

Модель Кэсси–Бакстера описывает изменение УС в зависимости от шероховатости, когда часть поверхности заполнена воздухом, т.е. поверхность не полностью покрыта жидкостью, карманы содержат воздух. Площадь контакта между

твердой поверхностью и жидкостью уменьшается, что приводит к повышению ее гидрофобности. Согласно этой модели, УС возрастает с увеличением шероховатости поверхности [70, 71].

Анализ результатов наших экспериментов не позволяет решить, соответствуют ли наши образцы требованиям модели Венцеля или модели Кэсси–Бакстера. Видно, что с увеличением шероховатости смачиваемость наблюдаемых образцов увеличивается, но это справедливо для обеих моделей. С другой стороны, если за короткое время наплавки не удастся полностью покрыть поверхность металла, непокрытые поверхности могут быть заняты пузырьками воздуха. Дальнейший анализ позволит выяснить, какой тип модели мы можем описать для наших образцов и дает ли это объяснение различия в морфологии поверхности оксидного слоя, ответственного за повышенную чувствительность к коррозии. На основании численных данных, приведенных в Таблице 5, на Рисунке 8 показан состав оксидов металлов поверхностного оксидного слоя.

Таблица 5. Состав объемных и поверхностных оксидов металлов.

Состав поверхности [в атом %] → Образец	Fe	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti
DC01 (1,033)	98,2	–	<1,0	–	–	0,8	–	–	–
1,4541	74,6	1,6	–	–	0,5	19,2	–	3,8	–
Твердый металл состав									
DC01 (1,033)	масса	0,009	0,22	0,012	0,01	0,12	–	0,036	0,001
1,4541	масса	0,50	1,07	0,028	0,001	17,08	–	9,00	0,351

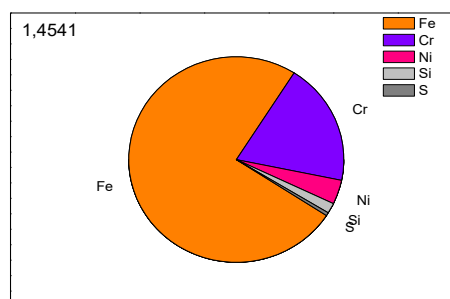
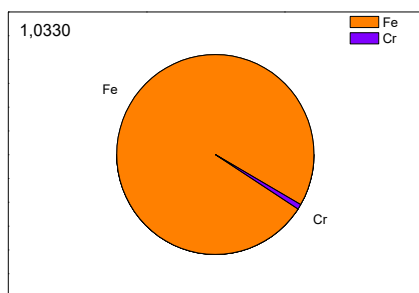


Рисунок 8. Состав поверхности металла, измеренный методом РФЭС.

Что касается влияния различий в составе металла в стали и поверхностном оксидном слое, то хорошо известно, что никель не нарушает поверхностного оксидного покрытия, поскольку остается преимущественно в форме чистого металла. В составе поверхностного оксидного слоя хром представлен в большей концентрации, чем в объеме стали. Существенные различия в антикоррозионных свойствах DC01 с SAM-покрытием и 1,4541 образцы металлов однозначно доказывают роль оксида хрома в присоединении головных фосфоногрупп и его роль в формировании более компактного и менее пористого поверхностного слоя.

Влияние нагревания на слой SAM можно объяснить следующим: как уже упоминалось во введении, функциональная группа $-P(O)(OH)_2$ может связываться только с оксидами металлов, образуя моно-, би- и тридентатные связи. Во время этого процесса, среди прочего, образуется вода, а за счет других сил увеличивается покрытие поверхности. Термическая обработка усиливает образование воды и выход ее из слоя, процесс обезвоживания, т. е. усиливает прикрепление молекул к поверхности и образование более компактного нанослоя.

4. Выводы

Две стали (DC01, 1,4541) с покрытием SAM из ундеценилфосфоновой кислоты и без него были исследованы различными методами. Вопросы, требующие ответа, заключались в том, как время нанесения слоя SAM, температура нанесения и последующая термическая обработка, а также состав металла влияют на характеристики поверхности и их антикоррозионную эффективность. Повышенные значения гидрофобности доказали успешность нанесения поверхностного покрытия. На обоих сплавах железа смачиваемость нанослоя зависела от времени осаждения: более короткое время формирования слоя (4 ч) приводило к менее высоким значениям угла смачивания, чем более длительное (24 ч). Посттермическая обработка слоев SAM увеличила гидрофобность поверхности. Более высокая температура раствора, формировавшего SAM привела к получению почти такой же высокой гидрофобности поверхности за более короткое время, чем более длительное осаждение нанослоев при более низкой температуре.

Плотность поверхностного оксидного слоя, на котором адсорбируются головные группы ундеценилфосфоновой кислоты, определяется оксидным покрытием легирующих элементов. В случае DC01 поверхностный оксидный слой покрывает металл гораздо рыхлее, чем слой Fe/Cr оксида на 1,4541. По этой причине образцы DC01, покрытые SAM, могут менее эффективно противостоять воздействию ионов хлорида в коррозионных экспериментах.

Значения смачиваемости слоев SAM, сформированных на стали 1,4541 с легирующими компонентами Cr и Ni, выше, чем измеренные в аналогичных условиях на образце DC01 с SAM-покрытием. Увеличенные значения угла смачивания доказали формирование более компактных поверхностных слоев, которые могли

эффективно контролировать коррозионное воздействие ионов хлорида. Последующая термообработка за счет улучшения обезвоживания процесса анкерного кольца увеличила гидрофобность поверхности, что привело к увеличению антикоррозионной активности стали 1,4541. Формирование нанослоя при более высокой температуре и более коротком времени обеспечило такую же защиту сплава 1,4541, как и более длительное время осаждения при более низкой температуре.

Другими словами: полученные результаты подтверждают вывод о том, что слой SAM ундеценилфосфоновой кислоты является лучшим изолятором и барьером для коррозии при повышении температуры осаждения и когда слой SAM подвергается последующей обработке нагреванием. Это может быть связано с более быстрым прикреплением головных групп к оксидному слою и усиленному водоотделению.

Различия в поведении двух сталей в коррозионных экспериментах были продемонстрированы с помощью атомно–силовой микроскопии. Этот метод позволяет не только визуализировать изменение морфологии поверхности, вызванное наложением слоев и термообработкой, но также показать разрушенные поверхности в присутствии ионов хлорида. Кроме того, изменения поверхности в агрессивной среде были численно оценены путем анализа срезов АСМ–изображений: без какого-либо нанослоя ионы хлорида вызывают очень серьезное ухудшение состояния/придание шероховатости обоим металлам. Наличие нанослоев SAM на обеих сталях могло бы уменьшить растворение металла, но существуют различия в интенсивности ингибирования: металл 1,4541, покрытый SAM (приготовленный всеми методами), во всех случаях был более эффективен, чем те же нанослои на металле DC01.

Другим параметром, характеризующим металлические поверхности с нанопокрывом и без него, полученными в различных условиях и под воздействием агрессивных хлорид-ионов, была шероховатость. Самая важная информация, которую предоставили значения шероховатости, заключается в том, что они численно характеризуют влияние образования нанослоев, последующей обработки и коррозионного воздействия. Три различных параметра шероховатости последовательно продемонстрировали, что осаждение нанослоев слегка меняет шероховатость поверхности; присутствие хлорид–ионов разрушает непокрытые металлы. Слои SAM могут ингибировать растворение металла, но с разной интенсивностью: нанопокрывы на 1,4541 могут гораздо эффективнее снижать коррозию, чем те же нанопокрывы на металле DC01. Существенные различия проявляются в очень разных значениях шероховатости.

5. Благодарность

Эта работа была поддержана проектом ТКР2020–НКА–10, финансируемым в рамках программы тематического совершенствования 2020–4.1.1–ТКР2020 Национальным

фондом исследований, разработок и инноваций Венгрии. Авторы выражают благодарность доктору Золтану Пасти за измерения XPS.

4. Список литературы

1. K. Marusic, Z. Hajdari and H. Otmacic Curkovic, Optimizing the Preparation Procedure of Self-assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy, *Acta Chim. Slov.*, 2014, **61**, 328–339.
2. A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah and N.A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, *The Arabian Journal of Chemistry*, 2014, **8**, 749–765. doi: [10.1016/j.arabjc.2014.03.006](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006).
3. J.T. Simpson, S.R. Hunter and T. Aytug, Superhydrophobic materials and coatings: a review, *Rep. Prog. Phys.*, 2015, **78**, no. 8, 086501. doi: [10.1088/0034-4885/78/8/086501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/8/086501).
4. A. Fihri, E. Bovero, A. Al-Shahrani, A. Al-Ghamdi and G. Alabedi, Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: A review, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **520**, 378–390. doi: [10.1016/j.colsurfa.2016.12.057](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.057).
5. G. Mageshwaran, Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, **15**, 231–250.
6. J. Telegdi, T. Rigó, J. Beczner and E. Kálmán, Influence of Langmuir–Blodgett nanolayers on microbial adhesion, *Surf. Eng.*, 2005, **21**, no. 2, 107–112. doi: [10.1179/174329305X23245](https://doi.org/10.1179/174329305X23245).
7. L. Románszki, I. Datsenko, J. Telegdi, L. Nyikos and W. Sand, Self-assembled and dipcoated nanolayers as anti-biofouling protective coatings on copper, copper alloys, and stainless steel, *Proc. Int. Congr. Mar. Corros. Fouling*, Toulon, France, 19–24 June 2016, 252.
8. T. Abohalkuma, A. Shaban and J. Telegdi, Corrosion Processes Controlled by Phosphonic Acid Nano-layers, *Period. Polytech., Chem. Eng.*, 2016, **60**, 165. doi: [10.3311/PPch.8260](https://doi.org/10.3311/PPch.8260).
9. J. Deng, P. Pang, Ch. Wang and T. Ren, Biotribological properties of Ti–6Al–4V alloy treated with self-assembly multi-walled carbon nanotube coating, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, **382**, 125169. doi: [10.1016/j.surfcoat.2019.125169](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125169).
10. A. Heijink, J. Schwartz, M.E. Zobitz, K.N. Crowder, G.E. Lutz and J.D. Sibonga, Selfassembled Monolayer Films of Phosphonates for Bonding RGD to Titanium, *Clin. Orthop. Relat. Res.*, 2008, **466**, 977–984. doi: [10.1007/s11999-008-0117-7](https://doi.org/10.1007/s11999-008-0117-7).
11. R.P. Zhao, S. Rupper and S. Gaan, Recent Development in Phosphonic Acid Based Organic Coatings on Aluminum, *Coatings*, 2017, **7**, no. 89, 133. doi: [10.3390/coatings7090133](https://doi.org/10.3390/coatings7090133).

-
12. W. Zhao, M. Göthelid, S. Hosseinpour, M. Johansson, G. Li, C. Leygraf and C.M. Johnson, The nature of self-assembled octadecylphosphonic acid (ODPA) layers on copper substrates, *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, **581**, 816–825. doi: [10.1016/j.jcis.2020.07.058](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.058).
 13. R.W. Murray, Chemically modified electrodes, *Acc. Chem. Res.*, 1980, **13**, 135–141. doi: [10.1021/ar50149a002](https://doi.org/10.1021/ar50149a002).
 14. R. Nuzzo, D. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4481–4483 doi: [10.1021/ja00351a063](https://doi.org/10.1021/ja00351a063).
 15. G.K. Jennings, P.E. Laibinis, Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, **116**, 105–114. doi: [10.1016/0927-7757\(96\)03626-6](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03626-6).
 16. A. Ulman, *Part four—Modeling of Monolayers*, in: *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, 1991, 305–338. doi: [10.1016/B978-0-08-092631-5.50011-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092631-5.50011-7).
 17. A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1533–1554. doi: [10.1021/cr9502357](https://doi.org/10.1021/cr9502357).
 18. J.J. Gooding, F. Mearns, W. Yang and J. Liu, Self-assembled monolayers into the 21st Century: recent advances and applications, *Electroanalysis*, 2003, **15**, 81–96. doi: [10.1002/elan.200390017](https://doi.org/10.1002/elan.200390017).
 19. C. Love, L. Estroff, J. Kriebel, R.G. Nuzzo and G.M. Whitesides, Self-assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1103–1170. doi: [10.1021/cr0300789](https://doi.org/10.1021/cr0300789).
 20. J. Telegdi, T. Rigó and E. Kálmán, Molecular layers of hydroxamic acids in copper corrosion inhibition, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **582**, 191–201. doi: [10.1016/j.jelechem.2005.03.045](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.03.045).
 21. G.M. Whitesides, J.K. Kriebel and B.T. Mayers, Self-assembly and nanostructured materials, *Nanostructure Science and Technology*, W.T.S. Huck (Ed.), Springer US, 2005, 217–239. doi: [10.1007/0-387-25656-3](https://doi.org/10.1007/0-387-25656-3).
 22. J. Telegdi, H. Otmačić, K. Tadic, F. Al-Taher, E. Stupnišek-Lisac and E. Kálmán, Inhibition of copper corrosion by self-assembled amphiphiles, *Chem. and Biochem. Eng. Q.*, 2007, **21**, 77–82.
 23. J. Telegdi, T. Rigó, É. Pfeifer, T. Keszthelyi and E. Kálmán, Nanolayer coatings, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 2008, **135**, 77–86. doi: [10.1007/28822008098](https://doi.org/10.1007/28822008098).
 24. C. Vericat, M.E. Vela, G. Corthey, E. Pensa, E. Cortés, M.H. Fonticelli, F. Ibanez, G.E. Benitez, P. Carro and R.C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiolates on metals: a review article on sulfur-metal chemistry and surface structures, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 27730–27754. doi: [10.1039/C4RA04659E](https://doi.org/10.1039/C4RA04659E).
 25. T. Abohalkuma, F. Shawish and J. Telegdi, Phosphonic acid derivatives in self assembled layers against metal corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, 151–159. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-3-151-159](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-3-151-159).

-
26. T. Abohalkuma, J. Telegdi, Corrosion protection of carbon steel by special phosphonic acid nano-layers, *Mater. Corros.*, 2015, **66**, no. 12, 1382–1390. doi: [10.1002/maco.201508792](https://doi.org/10.1002/maco.201508792).
 27. J. Telegdi, G. Luciano, S. Mahantray and T. Abohalkuma, Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self-assembled fluorophosphonic acid molecular layer, *Mater. Corros.*, 2016, **67**, no. 10, 1027–1033.
 28. J. Telegdi, T. Abohalkuma, Influence of the nanolayer post-treatment on the anticorrosion activity, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 352–365. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-6).
 29. J. Telegdi, Formation of self-assembled anticorrosion films on different metals, *Materials*, 2020, **13**, no. 5089, 1–25. doi: [10.3390/ma13225089](https://doi.org/10.3390/ma13225089).
 30. É. Kocsisné Pfeifer, J. Telegdi and I.G. Gyurika, The effect of heating on the anticorrosive self-assembled phosphonic acid nanolayers, *Proceedings of the 6th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'20) Prague, Czech Republic Virtual Conference*, August, 2020, no. MMME 123, 1–6. doi: [10.11159/mmme20.123](https://doi.org/10.11159/mmme20.123).
 31. D. Geldof, M. Tassi, R. Carleer, P. Adriaenssens, A. Roevens, V. Meynen and F. Blockhuys, Binding modes of phosphonic acid derivatives adsorbed on TiO₂ surfaces: Assignments of experimental IR and NMR spectra based on DFT/PBC calculations, *Surf. Sci.*, 2017, **655**, 31–38. doi: [10.1016/j.susc.2016.09.001](https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.09.001).
 32. J.D. Hartgerink, E. Beniash and S. Stupp, Self-assembly and Mineralization of Peptide-Amphiphile Nanofibers, *Science*, 2001, **294**, 1684–1688. doi: [10.1126/science.1063187](https://doi.org/10.1126/science.1063187).
 33. T. Nakamoto, M. Katada, K. Endo, H. Sano, Structure of Fe₃O complexes with long alkyl chain fatty acid, [Fe₃O(O₂CC_nH_{2n+1})₆L₃]NO₃ (L=H₂O, n=11, 13, 15, 17; L=py, n=13, 15, 17); crystal structure of [Fe₃O(O₂CC₁₃H₂₇)₆(py)₃]NO, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3507–3514.
 34. S. Valiyaveetil, V. Enkelmann and K. Müllen. Supramolecular structures formed from hydrogen-bonded networks of 5-alkoxyisophthalic acid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, **18**, 2097. doi: [10.1039/c39940002097](https://doi.org/10.1039/c39940002097).
 35. K.J.M. Bishop, C.E. Wilmer, S. Soh and B.A. Grzybowski, Nanoscale forces and their uses in self-assembly, *Small*, 2009, **5**, 1600–1630. doi: [10.1002/smll.200900358](https://doi.org/10.1002/smll.200900358).
 36. E. Hoque, J.A. DeRose, B. Bhushan and K.W. Hipps, Low adhesion, non-wetting phosphonate self-assembled monolayer films formed on copper oxide surfaces, *Ultramicroscopy*, 2009, **109**, 1015–1022. doi: [10.1016/j.ultramic.2009.03.033](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.03.033).
 37. A. Raman, R. Quiñones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi and E.S. Gawalt, Understanding organic film behavior on alloy and metal oxides, *Langmuir*, 2010, **26**, 1747–1754. doi: [10.1021/la904120s](https://doi.org/10.1021/la904120s).

-
38. T. Abohalkuma, A. Shaban and J. Telegdi, Corrosion Processes Controlled by Phosphonic Acid Nano-layers, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2018, **60**, no. 3, 165–168. doi: [10.3311/PPch.8260](https://doi.org/10.3311/PPch.8260).
39. J. Telegdi, T. Szabó, L. Románszki and M. Pávai, Chapter 7(20): The use of nano-microlayers, self-healing and slow-release coatings to prevent corrosion and biofouling, in Mekhlou ASH (szerk.), Handbook of smart coatings for materials protection. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2014, **64**, 135–182. doi: [10.15331/9780857096883.2.135](https://doi.org/10.15331/9780857096883.2.135).
40. S.C. D'Andrea, A.Y. Fadeev, Covalent surface modification of calcium hydroxyapatite usingn alkyl and fluoroalkylphosphonic acids, *Langmuir*, 2003, **19**, 7904–7910. doi: [10.1021/LA027000S](https://doi.org/10.1021/LA027000S).
41. R. Luschtinetz, A.F. Oliveira, J. Frenzel, J.O. Joswig, G. Seifert and H.A. Duarte, Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces, *Surf. Sci.*, 2008, **602**, 1347–1359. doi: [10.1016/J.SUSC.2008.01.035](https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2008.01.035).
42. R. Quiñones, A. Raman and E.S. Gawalt, Functionalization of nickel oxide using alkyl phosphonic acid self-assembled monolayers, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 8774–8781. doi: [10.1016/J.TSF.2008.06.055](https://doi.org/10.1016/J.TSF.2008.06.055).
43. T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer and H. Hoffmann, Control of structural order in selfassembled zirconium alkyl phosphonate films, *Langmuir*, 1998, **14**, 5826–5833. doi: [10.1021/LA980462E](https://doi.org/10.1021/LA980462E).
44. T.T. Foster, M.R. Alexander, G.J. Leggett and E. McAlpine, Friction force microscopy of alkyl phosphonic acid and carboxylic acids adsorbed on the native oxide of aluminum, *Langmuir*, 2006, **22**, 9254–9259. doi: [10.1021/LA061082T](https://doi.org/10.1021/LA061082T).
45. E.S. Gawalt, M.J. Avaltroni, N. Koch and J. Schwartz, Self-assembly and bonding of alkanephosphonic acids on the native oxide surface of titanium, *Langmuir*, 2001, **17**, 5736–5738. doi: [10.1021/LA010649X](https://doi.org/10.1021/LA010649X).
46. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsuji, Supe-Water-Repellent Fractal Surfaces, *Langmuir*, 1996, **12**, 2125–2127. doi: [10.1021/LA950418O](https://doi.org/10.1021/LA950418O).
47. Y.L. Jeyachandran, M.A. Zharnikov, Comprehensive analysis of the effect of electron irradiation on oligo (ethylene glycol) terminated self-assembled monolayers applicable for specific and non-specific patterning of proteins, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 14950–14959. doi: [10.1021/jp303764h](https://doi.org/10.1021/jp303764h).
48. Y. Tai, A. Shaporenko, H. Noda, M. Grunze and M. Zharnikov, Fabrication of a stable metal film on the surface of self-assembled monolayers, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1745–1749. doi: [10.1002/adma.200500464](https://doi.org/10.1002/adma.200500464).
49. F. Chesneau, A. Terfort and M. Zharnikov, Nickel deposition on fluorinated, aromatic self-assembled monolayers: chemically induced cross-linking as a tool for the preparation of well-defined top metal films, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 11763–11773. doi: [10.1021/JP5025334](https://doi.org/10.1021/JP5025334).

-
50. K. Marušić, N. Matijaković Mlinarić and F. Mihaljevic, Influence of gamma irradiation on a fatty acid self-assembling coating of copper, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, no. 16, 973–979. doi: [10.1149/2.1301814jes](https://doi.org/10.1149/2.1301814jes).
51. X. Wan, I. Lieberman, A. Asyuda, S. Resch, H. Seim, P. Kirsch and M. Zharnikov, Thermal stability of phosphonic acid self-assembled monolayers on alumina substrates, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 2531–2542. doi: [10.1021/acs.jpcc.9b10628](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10628).
52. E.K. Mioč, Z.H. Gretić and H.O. Ćurković, Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance, *Corros. Sci.*, 2018, **134**, 189–198. doi: [10.1016/j.corsci.2018.02.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.021).
53. B. Arrotin, J. Delhalle, P. Dubois, L. Mespouille and Z. Mekhalif, Electroassisted functionalization of nitinol surface, a powerful strategy for polymer coating through controlled radical surface initiation, *Langmuir*, 2017, **33**, 2977–2985. doi: [10.1021/acs.langmuir.6b04536](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04536).
54. P. Marcus (Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd ed., 2017; CRC Press: Boca Raton, FL, USA; ISBN209781138073630
55. A. Shaban, Gy. Vastag and J. Telegdi, *Corrosion Inhibitors, Ch. 2. Metal corrosion and its inhibition mechanisms: an overview*. doi: [10.52305/PYBG4044](https://doi.org/10.52305/PYBG4044).
56. Y. Tsutsumi, A. Nishikata and T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solution, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, 1394–1407. doi: [10.1016/j.corsci.2006.08.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.016).
57. Y.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: Where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2017, **6**, no. 4, 384–427. doi: [10.17675/2305-6894-2017-6-4-3](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-4-3).
58. P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei and A.A. Rahim, Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View, *Chem. Eng. Commun.*, 2016, **203**, no. 9, 1145–1156. doi: [10.1080/00986445.2016.1172485](https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1172485).
59. E. Kálmán, I. Felhősi, F.H. Kármán, I. Lukovits, J. Telegdi and G. Pálincás, Environmentally friendly corrosion inhibitors, *Mater. Sci. Technol.*; A Comprehensive Treatment, Corrosion and Environmental Degradation, Wiley-VCH (Edited by R.W. Chan, P. Haasen, E.J. Kramer), 2000, **1**, 471–537. doi: [10.1002/9783527619306.ch9](https://doi.org/10.1002/9783527619306.ch9).
60. H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp and E. Stupniše-Lisac, Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, **34**, no. 5, 545–550. doi: [10.1023/B:JACH.0000021873.30314.eb](https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000021873.30314.eb).
61. J. Telegdi, J. Beczner, N-Substituted amino acids as multifunctional additives used in cooling water. Part I: N-Hydroxymethyl amino acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 3, 167–176. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-3-167-17](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-3-167-17).
62. J. Telegdi, N-Substituted amino acids as multifunctional additives used in cooling water. Part II: N-Carboxymethyl and phosphonomethyl amino acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 2, 183–189. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-2-7).

-
63. J. Telegdi, N–Substituted amino acids as anticorrosion additives. Part III: N–Acyl amino acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, 5, no. 3, 263–272. doi: [0.17675/2305-6894-2016-5-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-3-6).
 64. J. Telegdi, N–Substituted unusual amino acids as corrosion inhibitors. Part IV: N–Acyl derivatives of unnatural amino acids with double bond, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, 5, no. 4, 360–366. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-6).
 65. C. Monticelli, Corrosion Inhibitors; in Surface Science and Electrochemistry, *Encycl. Interfacial Chem.*, 2018, 164–171.
 66. B.N. Popov, Corrosion Engineering; Principles and Solved Problems, *Corros. Inhib.*, 2015, 14, 581–597. doi: [10.1016/B978-0-444-62722-3.00014-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00014-8).
 67. L. Románszki, M. Mohos, J. Telegdi, Zs. Keresztes and L. Nyikos, A comparison of contact angle measurement results obtained on bare, treated, and coated alloy samples by both dynamic sessile drop and Wilhelmy method, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2014, 58, 53–59. doi: [10.3311/PPch.7188](https://doi.org/10.3311/PPch.7188), [link](#).
 68. J. Telegdi, *Inhibition of microbiologically influenced corrosion by dissolved additives, and by specific nanolayers*, DSc Thesis, 2009.
 69. E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa and H.H. Soliman, Roughness parameters, *J. Mater. Process. Technol.*, 2002, 123, 133–145.
 70. J. Genzer, K. Efimenko, Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling; a review, *Biofouling*, 2006, 22, 339. doi: [10.1080/08927010600980223](https://doi.org/10.1080/08927010600980223).
 71. N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton and M.I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, 161, 124. doi: [10.1016/j.cis.2009.11.001](https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001).

Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self-assembled molecular coatings

É.K. Pfeifer¹ and J. Telegdi^{2,3}

¹*University of Pannonia, Institute of Material and Mechanical Engineering 8200
Veszprém, Egyetem Str 10, Veszprém, Hungary*

²*Department of Functional and Structural Materials, Institute of Materials and
Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences; 1117 Budapest, Magyar
tudósok körútja 2, Hungary*

³*Óbuda University, Faculty of Light Industry and Environmental Engineering, Budapest,
Hungary*

Abstract: The aim of this work was to prepare protective films of alkenyl phosphonic acid (APC) in self-assembled molecular layer (SAM) on different metals in order to improve the corrosion resistance of steels surfaces. The influence of the alloy composition as well as the condition of layer formation and its post-treatment was in the focus of the work in order to prepare compact nanofilm that can control the metal corrosion in chloride ion environment. The influence of layer formation parameters on the layer compactness and on the corrosion resistance were characterized by water contact angle values, by atomic force microscopy (AFM) as well as by roughness parameters. In order to increase the compactness of the APC-SAM layer the nanofilms were heat treated at different temperatures and time intervals. The change in the layer characteristics caused by deposition temperature and by the post-treatments was demonstrated by wet contact angles and by AFM. The increased anticorrosion effect caused by the proper preparation conditions, by post-treatments as well as by the metal composition was characterized by the change in the roughness parameters as well as in the morphology visualized by AFM. The results showed that the increased anticorrosion activity of the compact nanolayers is due to blocking the active area on the metal surface by forming barrier between the aggressive environment and the metal surface.

Keywords: *alkenyl phosphonic acid, self-assembled layer, steel, wetting, roughness, atomic force microscopy, anticorrosion effect.*

УДК 620.197.3

АДСОРБЦИОННОЕ И ПАССИВАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДНОГО СПЛАВА КОМПЛЕКСАМИ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ВОДНОМ ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ

Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина*

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)», 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

E-mail: agafonkina@inbox.ru

Аннотация

В работе исследованы адсорбционные и защитные свойства терафтал-натриевой соли 4,5-октакарбоксифталоцианина на поверхности медного сплава МНЖ5–1 в нейтральном боратном буферном растворе. Терафтал подавляет активное анодное растворение сплава МНЖ5–1 в 0,01 М хлоридном буфере pH 7,40. Защитный эффект увеличивается при $C_{\text{ин}} = 1,2$ мкмоль/л с 0,18 В до 0,35 В при 25 мкмоль/л. Энергия адсорбции ($-\Delta G_{a,\text{max}}^0$) терафтал на поверхности сплава МНЖ5–1 при $E=0,0$ В равна 78,8 кДж/моль. Такое значение указывает на хемосорбцию ингибитора на поверхности электрод, которая происходит за счет атомов кислорода карбоксильных групп. Толщины адсорбированного слоя, определенные методами эллипсометрии $\approx 0,3$ нм, что указывает на плоское расположение терафтал на поверхности.

Ключевые слова: медный сплав, МНЖ5–1, натриевая соль 4,5 - октакарбоксифталоцианина, адсорбция, изотерма Тёмкина, эллипсометрия

Поступила в редакцию 16.10.2023 г. После доработки 16.10.2023 г.; Принята к публикации 16.10.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-89-100](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-89-100)

Введение

В настоящее время нет такой области современной науки, в которой возможности применения свойств фталоцианинов (ФЦ) не были бы исследованы. Об этом свидетельствует огромное количество публикаций и обзоров [1–3].

ФЦ—это структурные производные порфиринов, широко распространённые в природе пигментов (гемин крови, хлорофилл растений и др.). Молекула ФЦ имеет пять контуров сопряжения, при этом конденсированные бензольные кольца усиливают делокализацию π -электронов внутреннего тетразапорфинового

макроцикла, что обуславливает их интенсивную окраску в видимой области спектра. Благодаря чему эти гетероциклические ароматические соединения используются в качестве красящих материалов и пигментов [4–5].

В последнее время область применения ФЦ сильно расширилась в связи с открытием у них оптических и электрических свойств, а также термической устойчивости [6]. Для улучшения электрической, оптической и термической стабильности более 70 различных ионов металлов могут быть введены в центральную полость ФЦ [4, 7]. ФЦ могут применяться не только как датчики газа и солнечные элементы [8], но и как фотокатализаторы и фотосенсибилизаторы [9].

Возможность применения макроциклических соединений в качестве ингибиторов коррозии (ИК) металлов за последние десятилетия также многократно подтверждалась [10–27]. Благодаря объемному размеру молекулы ФЦ их комплексы с катионами металла могут эффективно препятствовать доступу агрессивных ионов и кислорода к поверхности металла. В большинстве случаев молекулы ФЦ адсорбируются параллельно плоскости подложки [28–30].

Например, cobalt (II) octaethylporphyrin и 2H-octaethylporphyrin адсорбируются плоско на поверхности Ag (111) [28]. Методами РФЭС и сканирующей туннельной микроскопии выявили изменения степени окисления иона Co и появление нового валентного состояния при его адсорбции. Эти эффекты были объяснены ковалентным взаимодействием иона Co с серебряной подложкой.

Хемосорбционное взаимодействие порфирина Co(II) с медью происходит за счет сильной связи π -электронов в ароматической структуре порфирина и перекрывании d -орбиталей иона Co(II) с поверхностными ионами [13]. Благодаря этому процессу безметалльные порфирины и их металлокомплексы находят применение в качестве ИК металлов в кислых [10, 11] и нейтральных [12–17, 19, 31] средах.

Ранее нами изучался 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-дейтеропорфирин IX натриевая соль (депоколин) [19]. На меди и медном сплаве в хлоридном растворе были изучены его пассивирующие и защитные свойства в боратном буфере pH 7,40 с содержанием 0,01 M NaCl. Потенциал локальной депассивации ($E_{\text{пр}}$) определяли по резкому возрастанию тока на поляризационной кривой с дальнейшим визуальным выявлением питтинга на электроде. Погрешность в определении $E_{\text{пр}}$ составляет не более 0,02 В.

Показано, что уже при концентрации $C_{\text{инг}}=0,25$ ммоль/л плотность тока пассивации меди уменьшается в 90 раз по сравнению с фоновым раствором. Значения защитного эффекта ΔE описываются уравнением

$$\Delta E = E_{\text{пр}}^{\text{инг}} - E_{\text{пр}}^{\text{фон}},$$

где верхние индексы относятся к раствору с ингибитором и без него. Для $C_{\text{инг}}=2$ ммоль/л ΔE меди в хлоридном растворе достигает 0,16 В.

Для защиты сплава необходимы еще меньшие концентрации: при $C_{\text{инг}}=2,5$ ммоль/л первый максимум плотности тока пассивации уменьшается. Самопроизвольный переход в пассивное состояние наблюдается при $C_{\text{инг}} \geq 0,15$ ммоль/л. Изучение адсорбции депоколина на окисленной поверхности меди и сплаве МНЖ5–1 доказало хемосорбционный характер его взаимодействия с металлической подложкой. Методом РФЭС выявлено, что его связь с поверхностью меди или сплава происходит через карбоксильные группы депоколина, а порфириновый цикл не участвует в этом взаимодействии.

Эти исследования продолжаются в настоящей работе. В качестве ИК медного сплава МНЖ5–1 в нейтральном растворе исследовался терафтал - натриевая соль 4,5-октакарбоксифталоцианина.

Методика эксперимента

Работа проводилась на электродах из сплава МНЖ5–1 (ГОСТ 492–2006). В состав этого материала входит до 93,7% меди, железо (1,4%), мышьяк (0,01%), никель и кобальт (6,5%), сера (0,01%), свинец (0,005%), висмут (0,002%), цинк (0,5%), углерод (0,03%), олово (0,1%), кремний (0,15%), марганец (0,8%).

Строение молекулы терафтала представлено на рисунке 1.

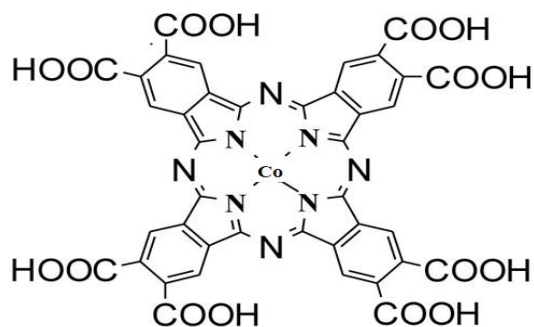


Рисунок 1. Структурная формула терафтала.

Поляризационные кривые сплава МНЖ5–1 снимали со скоростью сканирования потенциала 0,2 мВ/с в боратном буферном растворе pH 7,4, содержащем 0,01 М NaCl в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате “IPC-PRO MF” (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 360–1000 и обезжиривали ацетоном. Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, а затем пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

После удаления воздушно образованной плёнки оксидов меди выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E=0,60$ В потенциостат

отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$ и вводили ИК. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося после адсорбции на электроде, снимали поляризационные кривые. Определялся потенциал локальной депассивации медного сплава $E_{\text{пр}}$.

В адсорбционных измерениях использовали очень разбавленные растворы терафала с $C_{\text{инг}}=10^{-4}...10^{-9}$ М, а для электрохимических и коррозионных исследований был приготовлен концентрат $C_{\text{инг}}=0,001$ М.

Эллипсометрические исследования на окисленной поверхности МНЖ5–1 проводили на ручном эллипсометре “RR 2000” в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный потенциостатом потенциал электрода E и проводить измерения углов Δ и Ψ . Также, как и для электрохимических исследований при $E=-0,60$ В удаляли воздушно образованный оксид. А затем потенциал скачком смешали к $E=0,0$ В. Через 1,5–2 часа углы Δ и Ψ перестают меняться. Считаем, что оксид сформирован и на этой поверхности исследуем адсорбцию терафала.

Угол Δ пропорционален толщине адсорбционной пленки d . Для $d \leq 10$ нм справедливо соотношение:

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

где α –коэффициент пропорциональности, Δ_0 –относится к поверхности до добавления в раствор адсорбата и Δ –текущее значение этого угла. Обычно $\Delta_0 > \Delta$. Точность в определении угла сдвига фаз $\pm 0,05^\circ$.

Изотерму адсорбции терафала при $E=0,0$ В получали следующим образом. В ячейку с боратным буфером pH 7,4 добавляли порциями его концентрат. Таким образом, получали зависимость $(-\delta\Delta)$ от $\lg C_{\text{инг}}$. Для каждой концентрации угол Δ уменьшается во времени и через 60–90 мин перестает меняться. Определяли разность углов $(-\delta\Delta)$ по уравнению (1) для построения его зависимости от $C_{\text{инг}}$. Величина $C_{\text{инг}}$, при которой угол Δ перестает меняться после введения в раствор очередной порции терафала, соответствует формированию монослойного заполнения им поверхности электрода и $\Theta \rightarrow 1$. Экспериментальная зависимость изменения угла $(-\delta\Delta)$ от $\lg C_{\text{инг}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\Theta = f(\lg C)$ и рассчитывается стандартная свободная энергия адсорбции $(-\Delta G_a^0)$.

Адсорбция на окисленной поверхности меди замещенными БТА [32] и депоколина [19, 31] адекватно описывалась полным уравнением Темкина:

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

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

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

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

При определении ($-\Delta G_{a, \max}^0$), ($-\Delta G_{a, \min}^0$) коэффициента f , $B_{\max}$ и $B_{\min}$ использовали методику из работы [32]. Величину $\ln B$ определяли графически из пересечения касательной в области степени заполнения $\Theta = 0,50$ с осью $\ln C$. Из этой величины рассчитывали ($-\Delta G_{a, \max, \min}^0$) используя соотношение (3) [32]. Уравнение (2) адекватно описывает адсорбцию депоколина на сплаве МНЖ5–1 [19] или никеле [33], поэтому логично ожидать, что оно будет описывать адсорбцию на этих металлах и терафтала.

Результаты и обсуждение

Согласно результатам электрохимических измерений, на анодной поляризационной кривой сплава МНЖ5–1 в нейтральном хлоридном буфере без добавления ИК наблюдается два пика анодного растворения, что согласуется с поведением меди в хлоридном растворе и объясняется образованием хлорида Cu(I) CuCl и куприта меди Cu_2O при $E = 0,15$ В и дальнейшим окислением этих состояний до оксида и гидроксида меди при достижении $E = 0,30$ В (рисунок 2). Плотности токов активного растворения составляют 23 и 4 мкА/см^2 , соответственно.

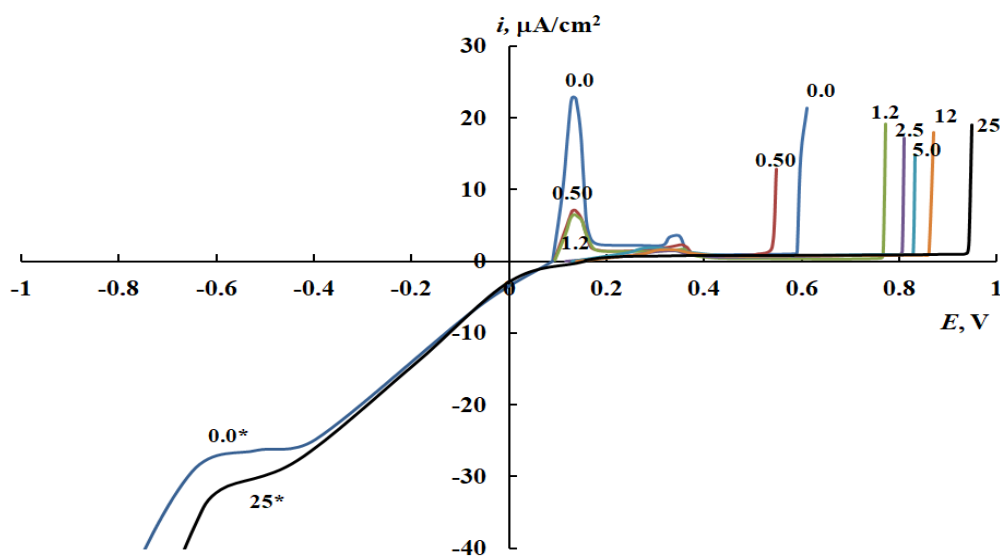


Рисунок 2. Анодные и катодные поляризационные кривые сплава МНЖ5–1 в боратном буферном растворе pH 7,4, содержащем 0,01 М NaCl и терафтал, концентрация которого приведена рядом с каждой кривой в мкмоль/л.

Введение терафтала в рабочий раствор с достижением $C_{\text{инт}} = 0,5$ мкмоль/л снижает плотность тока первого пика в 3 раза, а второго пика в 2 раза, однако, влияния

на $E_{пр}$ относительно образца в растворе без добавления ИК не наблюдается. Дальнейшее увеличение $C_{инг}$ до 1,2 мкмоль/л сдвигает $E_{пр}$ на 0,18 В. $C_{инг} > 2,5$ мкмоль/л переводит сплав в устойчивое пассивное состояние, вероятно, за счет образования труднорастворимых комплексов на поверхности образца, а также экранирования поверхности большими по размеру макроциклическими молекулами. Максимальный защитный эффект $E = 0,35$ В наблюдается при $C_{инг} = 25$ мкмоль/л. Необходимо заметить, что при увеличении добавки терафтала происходит облагораживание $E_{кор}$. Этот потенциал сдвигается от 0,09 В, характерного для фона и низких $C_{инг}$ (до 1,2 мкмоль/л) до 0,16 В для $C_{инг} = 25$ мкмоль/л.

Как известно скорость любого электрохимического коррозионного процесса определяется скоростями двух сопряжённых реакций, идущих на поверхности металла: анодной и катодной. Согласно катодным поляризационным кривым введение в рабочий раствор терафтала в исследуемых концентрациях не оказывает значительного влияния на катодное поведение сплава в растворе. Исходя из полученных данных терафтал можно отнести к ингибиторам анодного типа, оказывающем влияние именно на анодное растворение сплава и вызывающего самопроизвольную его пассивацию в нейтральных растворах.

Как показано ранее в [32, 36], эффективность защиты поверхности медного электрода от действия хлорид-ионов напрямую связана с адсорбцией соединений класса азолов и карбоксилатов на нем. В связи с этим проводили исследование адсорбции терафтала на окисленной поверхности сплава МНЖ5–1 в нейтральном буферном растворе рН 7,4 в отсутствие хлорид-ионов.

На стабильной окисленной поверхности МНЖ5–1 при $E = 0,0$ В при $\lg C = -12,45$ начинается адсорбция терафтала (рисунок 3(а)). При постепенном добавлении в ячейку соединения получаем изотерму его адсорбции.

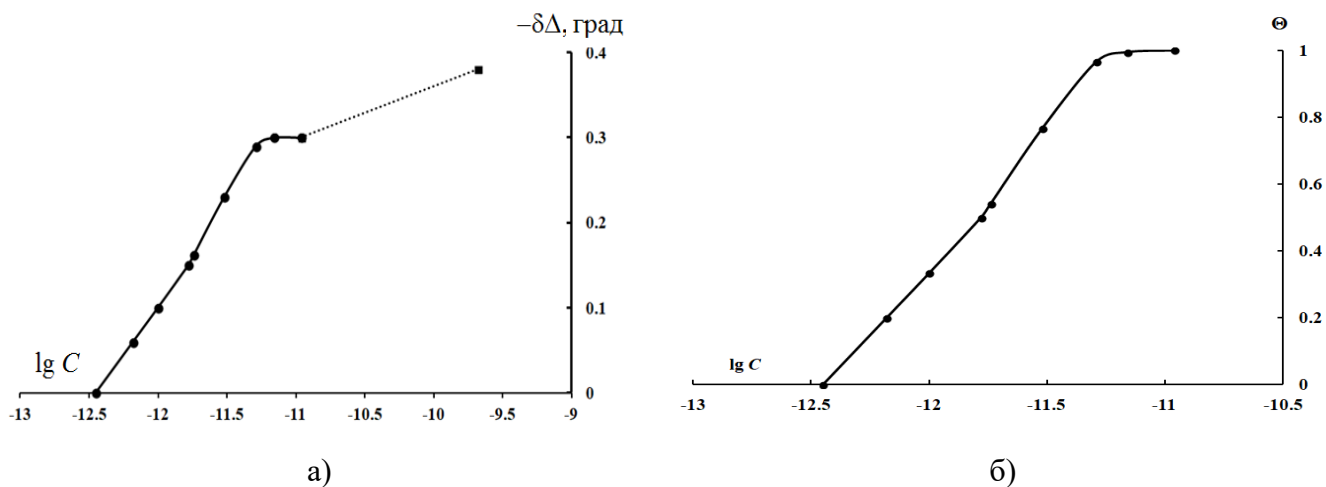


Рисунок 3. Зависимость изменения эллипсометрического угла Δ (а) и степени заполнения поверхности Θ (б) от $C_{инг}$ для терафтала на сплаве МНЖ5–1 при $E = 0,0$ В в боратном буфере рН 7,40. Пунктиром указан рост комплексных соединений.

Для терафталата в интервале $\lg C = -11,3 \dots -9,68$ наблюдается устойчивое плато с постоянством угла сдвига фаз Δ . Это указывает на то, что поверхность электрода предельно заполнена ионами соединения и наблюдается формирование условного монослоя. При введении новой порции терафталата в раствор происходит рост величины $(-\delta\Delta)$. Этот участок кривой на рисунке 3 обозначен пунктирной линией. По-видимому, здесь происходит образование в приэлектродном слое комплексов Cu(I) с анионами терафталата, осаждающихся на электроде.

Расчет изотермы адсорбции терафталата на окисленной поверхности МНЖ5–1 (рисунок 3(б)) проводили по полной изотерме Темкина (уравнение (2)) и оказалось, что стандартная свободная энергия адсорбции $(-\Delta G_{a,max}^0) = 78,8$ кДж/моль и коэффициент $f = 2,2$. Существенно, что для адсорбции изученного ранее на этом сплаве депоколина – производного порфирина с двумя карбоксильными группами [19] величина $(-\Delta G_{a,max}^0) = 78$ кДж/моль весьма близка к таковой для терафталата. В обоих случаях такие высокие величины $(-\Delta G_{a,max}^0)$ указывают на хемосорбционное взаимодействие кислорода карбоксильных групп с поверхностными катионами металла.

Из изменений Δ при адсорбции вещества (рисунок 3(а)) можно определить толщины образующегося монослоя терафталата на поверхности МНЖ5–1. При $E = 0,0$ В на электроде образуется оксидная пленка. Для монослоя терафталата на оксиде коэффициент $\alpha = 0,77$ нм/град. Из уравнения (1) получаем, что на окисленной поверхности МНЖ5–1 $d \approx 0,23 \pm 0,05$ нм. Сравнивая толщину формирующегося монослоя d и длину молекулы терафталата $l \approx 1,7$ нм, рассчитанную через длины связей их составляющих (рисунок 1), можно предположить, что терафталат адсорбируется плоско на поверхности сплава. Согласно “HyperChem” размер молекулы в плоском положении равен 0,2 нм

Выводы

1. Терафталат подавляет активное анодное растворение сплава МНЖ5–1 в нейтральном боратном буфере с добавкой 10 ммоль NaCl . При $C_{\text{инг}} \geq 2$ ммоль/л подавляются оба пика плотности анодного тока. Терафталат начинает замедлять локальную депассивацию сплава хлоридами лишь при $C_{\text{инг}} \geq 1,2$ ммоль/л. При повышении $C_{\text{инг}}$ значительно расширяется пассивная область потенциалов сплава. Защитный эффект увеличивается при $C_{\text{инг}} = 1,2$ ммоль/л с 0,18 В до 0,35 В при 25 ммоль/л.
2. Терафталат адсорбируется на окисленной поверхности сплава МНЖ5–1 при $E = 0,0$ В с высоким значением стандартной свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_{a,max}^0) = 78,8$ кДж/моль, указывающей на хемосорбцию ИК на поверхности.
3. Толщина адсорбированного слоя, определенная методом эллипсометрии равна $\approx 0,3$ нм, что указывает на плоское расположение терафталата на поверхности.

Список использованных источников

1. D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. Makarov, A. Kazarin and O. Suvorova, Practical Applications of Phthalocyanines—from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices, *Macroheterocycles*, 2012, **5**, 191–202. doi: [10.6060/mhc2012.120990w](https://doi.org/10.6060/mhc2012.120990w)
2. D. Dini and M. Hanack, Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2004, **8**, 915–933. doi: [10.1142/S1088424604000301](https://doi.org/10.1142/S1088424604000301)
3. O. Ostroverkhova, Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications, *Chem. Rev.* 2016, **116**, 13279–13412. doi: [10.1021/acs.chemrev.6b00127](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00127)
4. R.P. Linstead, Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, *J. Chem. Soc.*, 1934, **1**, 1016–1017.
5. K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, 1952, **1**, ACADEMIC PRESS INC. PUBLISHERS, NEW YORK.
6. K. Esra, G. Nurcan, A. Ahmet, S. Bekir and B. Özer, Synthesis, characterization and VOCs adsorption kinetics of diethylstilbestrol-substituted metallo phthalocyanines, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2019, **23**, 166–174. doi: [10.1142/S1088424619500196](https://doi.org/10.1142/S1088424619500196)
7. E.M. Nasir, M.T. Hussein and A.I. Aarajiy, Impact Thickness Structural and Electrical Characterization of Nickel Phthalocyanine Thin Films, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2019; **9**, 123–132. doi: [10.4236/ampc.2019.97010](https://doi.org/10.4236/ampc.2019.97010)
8. Z.J. Guo, B. Wang, X. Wang, Y. Li, S. Gai and Y. Wu, A high-sensitive room temperature gas sensor based on cobalt phthalocyanines and reduced graphene oxide nanohybrids for the ppb-levels of ammonia detection, *Royal Society of Chemistry Adv.*, RSC Advances, 2019, **9**, 37518–37525. doi: [10.1039/C9RA8065A](https://doi.org/10.1039/C9RA8065A)
9. E.M. Nasir, M.T. Hussein and A.H. Al-Aarajiy, Investigation of Nickel Phthalocyanine Thin Films for Solar Cell Applications. *Advances in Mater. Phys. and Chem.* 2019, **9**, 158–173. doi: [10.4236/ampc.2019.97010](https://doi.org/10.4236/ampc.2019.97010)
10. I.V. Aoki, I.C. Guedes and S.L.A. Maranhão, Copper phthalocyanine as corrosion inhibitor for ASTM A606-4 steel in 16% hydrochloric acid, *J. of Applied Electrochem.*, 2002, **32**, no., 8, 915–919. doi: [10.1023/A:1020506432003](https://doi.org/10.1023/A:1020506432003)
11. Y. Feng, Sh. Chen, W. Guo, Y. Zhang and G. Liu, Inhibition of iron corrosion by 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrin adlayers in 0.5 M H₂SO₄ solutions, *J. Electroanal. Chem.* 2007, **602**, 115–122. doi: [10.1016/j.jelechem.2006.12.016](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.12.016)
12. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, M.O. Agafonkina and A.B. Colov'eva, Modification of Iron Surface by Dimegin and Adsorption of 1,2,3-Benzotriazole, *Protect. of Metals and Phys. Chem. of Surf.*, 2010, **46**, 743–747. doi: [10.1134/S2070205110070014](https://doi.org/10.1134/S2070205110070014)

-
13. K.S. Lokesh, M. De Keersmaecker, A. Elia, D. Depla, P. Dubruel, P. Vandenabeele, S. Van Vlierberghe and A. Adriaens, Adsorption of cobalt (II) 5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)-porphyrin onto copper substrates: Characterization and impedance studies for corrosion inhibition, *Corros. Sci.*, 2012, **62**, 73–82. doi: [10.1016/j.corsci.2012.04.037](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.037)
 14. Junying Hu, Daobing Huang, Guoan Zhang, Guang-Ling Song and Xingpeng Guo, A Study on Tetraphenylporphyrin as a Corrosion Inhibitor for Pure Magnesium, *Electroch. Solid-State Letters*, 2012, **15**, C13-C15. doi: [10.1149/2.021206esl](https://doi.org/10.1149/2.021206esl)
 15. Junying Hu, Daobing Huang, Guoan Zhang, Guang-Ling Song and Xingpeng Guo, Research on the inhibition mechanism of tetraphenylporphyrin on AZ91D magnesium alloy, *Corros. Sci.*, 2012, **62**, 73–82. doi: [10.1016/j.corsci.2012.06.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.021)
 16. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and A.B. Solov'eva, Adsorption of dimegin on iron and low-carbon steel from a neutral aqueous solution, *Corrosion: materials, protection (Korroziya: materialy, zashchita)*, 2013, **8**, 19–25 (In Russian).
 17. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky, Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2015, **100**, 535–543. doi: [10.1016/j.corsci.2015.08.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.028)
 18. N.P. Andreeva, A.V. Larionov, O.Yu. Grafov, O.A. Golubchikov, L.P. Kazanskii and Yu.I. Kuznetsov, The Adsorption of 5,10,15,20-Tetrakis(N-methylpyridyl-4')porphine Tetratosylate on the Surface of Nickel from an Aqueous Solution, *Protect. of Metals and Phys. Chem. of Surf.*, 2018, **54**, 1276–1283. doi: [10.1134/S2070205118070031](https://doi.org/10.1134/S2070205118070031)
 19. M.O. Agafonkina, O.Yu. Grafov, N.P. Andreeva, L.P. Kazanskii and Yu.I. Kuznetsov, Modifying Copper and Copper Alloy Surface with Depocolin and 5-Chloro-1,2,3-Benzotriazole from a Neutral Aqueous Solution, *Russian J. of Phys. Chem.* 2021, **95**, 2295–2303. doi: [10.1134/S0036024421110029](https://doi.org/10.1134/S0036024421110029)
 20. M.A. Quraishi, J. Rawat and M. Ajmal, Macrocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 1998, **54**, 996–1002. doi: [10.5006/1.3284822](https://doi.org/10.5006/1.3284822)
 21. S. Hettiarachchi, Y.W. Chan, R.B. Wilson, and V.S. Agarwala, Macrocyclic Corrosion Inhibitors for Steel in Acid Chloride Environments, *Corrosion*, 1989, **45**, 30–34. doi: [10.5006/1.3577884](https://doi.org/10.5006/1.3577884)
 22. F.R. Longo, J.J. DeLuccia and V.S. Agarwala, *Proc. 6th European Symp. Corrosion Inhibitors*, Univ. of Ferrara, 1985, 155–166.
 23. F.M. Mahgoub and A.M. Hefnawy, Inhibition Mechanism of Pitting Corrosion of Nickel in Aqueous Medium by Some Macrocyclic Compounds, *Open Journal of Physical Chemistry*, 2012, **2**, 221–227. doi: [10.4236/ojpc.2012.24030](https://doi.org/10.4236/ojpc.2012.24030)
 24. M.A. Quraishi and J. Rawat, A review on macrocyclics as corrosion inhibitors, *Corrosion Reviews*, 2001, **19**, 273–299. doi: [10.1515/correv.2001.19.3-4](https://doi.org/10.1515/correv.2001.19.3-4)

-
25. K.R. Ansari, S. Ramkumar, D.S. Chauhan, Md. Salman, D. Nalini, V. Srivastava and M.A. Quraishi, Macrocyclic compounds as green corrosion inhibitors for aluminium: electrochemical, surface and quantum chemical studies, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, 443–459. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-13)
26. H.U. Nwankwo, C.N. Ateba, L.O. Olasunkanmi, A.S. Adekunle, D.A. Isabirye, D.C. Onwudiwe and E.E. Ebenso, Synthesis, Characterization, Antimicrobial Studies and Corrosion Inhibition Potential of 1,8-dimethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane: Experimental and Quantum Chemical Studies, *Materials*, 2016, **9**, 107. doi: [10.3390/ma9020107](https://doi.org/10.3390/ma9020107)
27. M. Dibetsoe, L.O. Olasunkanmi, O.E. Fayemi, S. Yesudass, B. Ramaganthan, I. Bahadur, A.S. Adekunle, M.M. Kabanda and E.E. Ebenso, Some Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Aluminium in Acidic Medium: Experimental, Quantum Chemical Calculations, QSAR Studies and Synergistic Effect of Iodide Ions, *Molecules*. 2015, **20**, 15701–15734. doi: [10.3390/molecules200915701](https://doi.org/10.3390/molecules200915701)
28. F. Buchner, I. Kellner, M. Schmid, F. Vollnhals, H.P. Steinrück, H. Marbach and J.M. Gottfried, Adsorption of cobalt (II) octaethylporphyrin and 2H-octaethylporphyrin on Ag(111): new insight into the surface coordinative bond, *New J. Phys.*, 2009, **11**. doi: [10.1088/1367-2630/11/12/125004](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/12/125004)
29. J.M Gottfried and H. Marbach, Surface-Confined Coordination Chemistry with Porphyrins and Phthalocyanines: Aspects of Formation, Electronic Structure, and Reactivity, *Z. Phys. Chem.*, 2009, **223**, 53–74. doi: [10.1524/zpch.2009.0024](https://doi.org/10.1524/zpch.2009.0024)
30. W. Auwärter, A. Schiffrin, A. Weber-Bargioni, Y. Pennec, A. Riemann and J.V. Barth, Molecular nanoscience and engineering on surfaces, *Int. J. Nanotechnol.* 2008, **5**, 1171–1193. doi: [10.1504/IJNT.2008.019836](https://doi.org/10.1504/IJNT.2008.019836)
31. O.Yu. Grafov, L.P. Kazansky, S.V. Dubinskaya and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of depocolin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, 549–559. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-6)
32. 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)
33. O.Yu. Grafov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazanskii and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of Depocolin and Dimegin on Nickel from Neutral Aqueous Solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, 1304–1310. doi: [10.1134/S2070205119070074](https://doi.org/10.1134/S2070205119070074)
34. D.A Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev. B.*, 1972, **5**, 4709–4713 doi: [10.1103/PhysRevB.5.4709](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709)
35. H. Scotfield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.*, 1976, **8**, 129–137. doi: [10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)

-
36. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva. Inhibitor properties of carboxylates and their adsorption on copper from aqueous solutions, *Russ. J. of Phys. Chemis. A*, 2015, **89**, 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)

ADSORPTION AND PASSIVATION BEHAVIOR OF COPPER ALLOY BY PHTHALOCYANINE COMPLEXES IN AN AQUEOUS CHLORIDE SOLUTION

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

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

E-mail: agafonkina@inbox.ru

Abstract

The adsorption and protective properties of teraphthal, the sodium salt of 4,5-octacarboxyphthalocyanine, on the surface of the copper alloy MNZh5-1 in a neutral borate buffer solution were studied. Teraphthal suppresses active anodic dissolution of the MNZh5-1 alloy in 0.01 M chloride buffer pH 7.40. The protective effect increases at $C_{inh} = 1.2 \mu\text{mol/l}$ from 0.18 V to 0.35 V at $25 \mu\text{mol/l}$. The adsorption energy ($-\Delta G_{a, \max}^0$) of teraphthal on the surface of the MNZh5-1 alloy at $E = 0.0$ V is 78.8 kJ/mol. This value indicates chemisorption of the inhibitor on the electrode surface, which occurs due to the oxygen atoms of carboxyl groups. The thickness of the adsorbed layer, determined by ellipsometry methods, is ≈ 0.3 nm, which indicates a flat arrangement of teraphthal on the surface.

Keywords: copper alloy, the sodium salt of 4,5-octacarboxyphthalocyanine, adsorption, neutral chloride solution, ellipsometry, Temkin isotherm, monolayer thickness.

УДК 620.197.3

Лазерная обработка поверхности алюминиевого сплава АД31 и его супергидрофобизация растворами органических кислот¹

А.М. Семилетов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071,
Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: semal1990@mail.ru

Аннотация

В результате лазерной обработки на поверхности алюминиевого сплава АД31 формируется равномерно неоднородная шероховатость. Дальнейшая обработка сплава этанольными растворами октадецилфосфоновой (ОДФК) и стеариновой (СК) кислот приводит к его супергидрофобизации. Результаты кинетики деградации супергидрофобных покрытий в воде и условиях нейтрального солевого тумана свидетельствуют о высокой стабильности пленок ОДФК, полученных на лазеротекстурированной поверхности с высотой неровностей 9,82 мкм. Увеличить устойчивость пленок СК возможно при их послойном формировании с винилтриметоксисилоном. Защитная способность покрытий оценена поляризационными измерениями и коррозионными испытаниями.

Ключевые слова: коррозия, алюминий и его сплавы, супергидрофобизация, фосфоновые и карбоновые кислоты.

Поступила в редакцию 7.11.2023 г.; После доработки 8.11.2023 г.; Принята к публикации 8.11.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-101-113](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-101-113)

Введение

Супергидрофобные (СГФ) поверхности часто встречаются в природе и характеризуются высоким значением угла смачивания водой $\Theta_c \geq 150^\circ$. Листья некоторых растений, таких как лотос, обладают сильным водоотталкивающим действием, так называемый «эффект лотоса». Благодаря наличию на поверхности микроскопических структур и гидрофобности, вода с листьев легко скатывается и способна удалять частицы пыли и загрязнений [1].

В последнее время СГФ поверхности привлекают широкий интерес исследователей благодаря различным возможностям их применения: для получения самоочищающихся коррозионностойких материалов [2–4], покрытий с

¹Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления».

противобактериальными [5] и антиобледенительными свойствами [6, 7]. Как правило, для достижения СГФ состояния на первом этапе получают поверхность с многомодальной шероховатостью, которую впоследствии модифицируют соединениями с низкой поверхностной энергией, имеющих алкильные и перфторированные цепи [4, 5].

Сплавы алюминия являются важнейшими конструкционными материалами, которые нашли широкое применение в авиа-, автомобиле- и судостроении. Благодаря высокому сродству алюминия к кислороду, его сплавы всегда покрыты тонкой защитной оксидной пленкой, обуславливающей их коррозионную устойчивость. Однако во влажной атмосфере стойкость алюминиевых сплавов снижается, и во многих случаях имеет место локальная коррозия, например, при воздействии хлоридов.

В виду ужесточения экологических требований использование хроматсодержащих ингибиторов коррозии (ИК) ограничивается [8], происходит их замена неорганическими ИК: перманганатами, молибдатами [9] и органическими ИК [10, 11]. Способность органических молекул к самоорганизации на поверхности алюминиевых сплавов часто приводит к их гидрофобизации (ГФ), которая способствует увеличению коррозионной стойкости [13].

Поверхность металлов, в том числе и алюминия, по своей природе гидрофильна, и поэтому для её супергидрофобизации необходимо учитывать шероховатость поверхности. Доступным методом получения многомодальной шероховатости является химическое травление в растворах кислот [13] и щелочей [14]. Однако, несмотря на свою простоту и низкую стоимость, при травлении достаточно сложно контролировать формирование упорядоченных структур на поверхности металла.

На практике эффективным методом получения микроструктур является фемтосекундная лазерная абляция [15–17]. Получаемые микроструктуры могут варьироваться путем регулировки параметров лазерной обработки: мощности лазера, частоты, длительности импульса и скорости обработки.

Альтернативой использованию фторсодержащих соединений для достижения СГФ состояния могут быть нетоксичные высшие карбоновые кислоты, например стеариновая (СК) [14, 18] или фосфоновые кислоты [19]. Поскольку алкилфосфоновые кислоты $R-P(O)(OH)_2$ являются двухосновными, они способны образовывать хелатные комплексы с катионами металлов. В [20, 21] показано, что они самопроизвольно адсорбируются на окисленной поверхности металлов посредством образования тридентатных комплексов с поверхностными гидроксидами.

В работах [22, 23] для получения самоорганизующихся монослоев на окисленной металлической поверхности успешно использована н-октадецилфосфоновая кислота (ОДФК). Её эффективность обусловлена тем, что она может образовывать прочные ковалентные связи с оксидами металлов, а также компактные адсорбционные пленки благодаря Ван-дер-Ваальсову взаимодействию между длинными алкилами её молекул. Кроме того, имея длину

молекулы $\approx 2,2$ нм, ОДФК может упаковываться в самоорганизующиеся бислои [24].

В настоящей работе приведены результаты исследования получения СГФ слоев октадецилфосфоновой и стеариновой кислот на текстурированной лазером поверхности алюминиевого сплава АД31 для его защиты от атмосферной коррозии.

Методика эксперимента

Исследования проводили на алюминиевом сплаве АД31, состава (масс. %): $\text{Fe} \leq 0,35$, $\text{Si} - 0,2 \div 0,6$, $\text{Mn} \leq 0,1$, $\text{Cr} \leq 0,1$, $\text{Ti} \leq 0,10$, $\text{Cu} \leq 0,1$, $\text{Mg} - 0,45 \div 0,9$, $\text{Zn} \leq 0,1$, Al – основа. Образцы, представляющие собой прямоугольные пластины размерами $30 \times 40 \times 2$ мм, зачищали наждачной бумагой различной зернистости (до 1500), далее их обезжиривали ацетоном, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

После предварительной подготовки образцы обрабатывали короткоимпульсным лазерным излучением с использованием оптоволоконного иттербиевого импульсного лазера модели ХМ-30 с длиной волны 1,064 мкм. Лазерную обработку (ЛО) проводили при единичном проходе лазера, т.е. с получением линейной «грядочной» структуры. Мощность лазера W – составляла 9 Вт, скорость перемещения лазерного луча ($v = 300$ (ЛО-1) и 500 (ЛО-2) мм/с). Обработку проводили в атмосфере воздуха. Далее, для удаления металлической пыли, образующейся в процессе ЛО, образцы промывали этанолом и сушили на воздухе при $t = 65^\circ\text{C}$.

Для оценки параметров неровности поверхности использовали профилометр Модели-130 и рассчитывали показатель - шероховатость поверхности по системе средних линий. Принцип работы профилометра заключается в последовательном трассировании образца алмазной иглой, расположенной перпендикулярно к исследуемой поверхности, и преобразовании её колебаний в цифровой сигнал с его дальнейшей обработкой в компьютере. Длина трассы измерения составляла 12,5 мм, для каждого образца проводили не менее 5 измерений профиля поверхности. Класс шероховатости определяли согласно ISO 1302:2002 и рассчитывали средние значения параметра R_z , мкм – высота неровности профиля.

В качестве ГФ агентов использовали этанольные растворы стеариновой (СК, 98,5%, Sigma Aldrich) и октадецилфосфоновой (ОДФК, 97%, Sigma Aldrich) кислот и винилтриметоксисилана (ВС, 98%, Пента-91). ГФ обработку проводили при комнатной температуре $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, далее образцы 30 мин сушили воздухом при 65°C и промывали дистиллированной водой для удаления физически адсорбированных слоев.

Для измерения краевого угла статическим методом образцы помещали в лабораторную установку с встроенной фотокамерой DCM 300 и наносили на исследуемую поверхность каплю дистиллированной воды (объемом 3–5 мкл). Определение значений Θ_c проводили из фотоизображений капли с помощью графического редактора «Inkscape 1.3». Для получения достоверной

характеристики смачивания, начальные значения Θ_c измеряли через 5–10 с после посадки капли на 5 различных участках поверхности каждого образца. Среднее значение угла определялось для 10 последовательных изображений капли.

При исследовании кинетики деградации получаемых СГФ покрытий оценивали изменение Θ_c во времени при экспозиции образцов в дистиллированной воде. При испытаниях образцов, продолжавшихся до 70 сут, измерения Θ_c проводили через каждые 7 сут. Образцы извлекали из раствора, сушили при 65°C, определяли Θ_c и далее возвращали в раствор для продолжения испытаний.

Поляризационные кривые сплава АД31 снимали в стеклянной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro. Фоновым раствором служил боратный буферный раствор с pH 7,4, содержащий 1 ммоль/л NaCl. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно насыщенного хлорид серебряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – платина. Во избежание нарушения сформированной на поверхности СГФ пленки, выдержку электрода в растворе до установления $E_{кор}$ не проводили. Защитные свойства СГФ слоев оценивались по увеличению потенциала локальной депассивации $E_{пт}$ в сравнении с аналогичной величиной, измеренной в отсутствии СГФ обработки электрода.

Защитная способность сформированных СГФ слоев определялась испытаниями образцов в камере солевого тумана (КСТ) Weiss SC/KWT 450. В качестве солевого раствора в КСТ использовали 5% NaCl (pH 6,9). Камера работала непрерывно в циклическом режиме (один цикл – 15 мин распыления солевого раствора, затем 45 мин камера отключена, далее повторение цикла). Испытания проводили при $t=35^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $H=95\text{--}100\%$, а осмотр образцов 3 раза в сутки для установления времени до появления первых признаков коррозии $\tau_{кор}$. Измерения Θ_c при испытаниях в КСТ проводили через каждые 7 сут, образцы промывали дистиллированной водой, сушили при 65°C, определяли Θ_c и далее возвращали в КСТ для продолжения испытаний.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Лазерная обработка сплава АД31 приводит к формированию на поверхности структур «грядочного» типа (рисунок 1). После лазерного текстурирования поверхность сплава становится гидрофильной, капля воды растекается по поверхности, а $\Theta_c < 5^\circ$.

Согласно данным профилометрических измерений, высота неровности профиля механически полированных образцов не превышает 0,46 мкм, что соответствует 2 классу шероховатости. При ЛО поверхности сплава неоднородность поверхности значительно возрастает по сравнению с механически полированными образцами. Так, для режима ЛО-1 ($v=300$ мм/с) значение $R_z=14,70$ мкм (9 класс шероховатости). Увеличение скорости перемещения луча лазера до 500 мм/с (режим ЛО-2) ведет к снижению значения

параметра R_z до 9,82 соответственно (8 класс шероховатости).

Режим ЛО-1



Режим ЛО-2

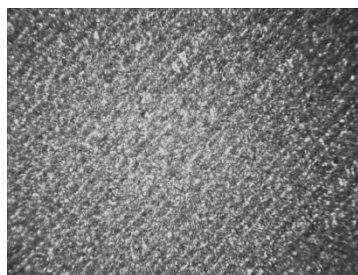


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности сплава АД31 после ЛО (увеличение $\times 100$).

Ранее нами показано [14, 22], что в качестве гидрофобизаторов поверхности сплава АД31 после её предварительного травления в 10% NaOH могут быть использованы СК и ОДФК. При выдержке в течение 60 мин образца сплава в этанольном растворе СК $C = 10$ mM его поверхность приобретает СГФ состояние, независимо от использованных режимов предварительной ЛО, а $\Theta_c = 153 \pm 1^\circ$. Аналогичная обработка образца в этанольном растворе, с содержащем 1,0 mM ОДФК, также придаёт его поверхности СГФ состояние, а величина $\Theta_c = 161 \pm 1^\circ$. Ранее [22] РФЭС исследования показали, что молекулы ОДФК адсорбируются на слое $AlOOH$, образуя на поверхности сплава АД31 защитный мономолекулярный слой толщиной $\approx 1,66 \pm 0,4$ нм.

Согласно [25], ГФ свойства исследуемого соединения можно оценить, используя логарифм коэффициента распределения в системе октанол-вода двух несмешивающихся жидкостей – $\lg P$. Несмотря на то, что рассчитанные величины $\lg P$ показали, что ОДФК ($\lg P = 7,01$) менее гидрофобна, чем СК ($\lg P = 8,23$), согласно [26] адсорбция ОДФК дает на окисленной поверхности алюминия гидрофобный самоорганизующийся монослой, который оказывается более устойчивым, чем слой высшей карбоновой кислоты. По-видимому, это связано с более сильным взаимодействием фосфоновой группы с поверхностью, по сравнению с карбоксильной, за счет большей полярности. Это может иметь существенное влияние на скорость деградации получаемых СГФ покрытий в водном растворе.

Действительно, после погружения в воду образцов сплава АД31 предварительно подвергнутых ЛО, а затем модифицированных в растворе 10 mM СК, СГФ состояние сохраняется в течение 7 сут испытаний. С увеличением длительности испытаний значение Θ_c продолжает снижаться, но не более чем на

3–5° от каждого последующего измерения за первые 42 сут испытаний (Рисунок 2а). Далее, разрушение покрытия СК в водном растворе происходит интенсивнее и по истечении 70 сут испытаний только для режима ЛО-2 покрытие СК сохраняет свои ГФ свойства, а $\Theta_c = 96^\circ$. Возможно, это объясняется тем, что при ЛО-2 на поверхности формируется шероховатость на которой располагается большее количество активных центров для адсорбции СК.

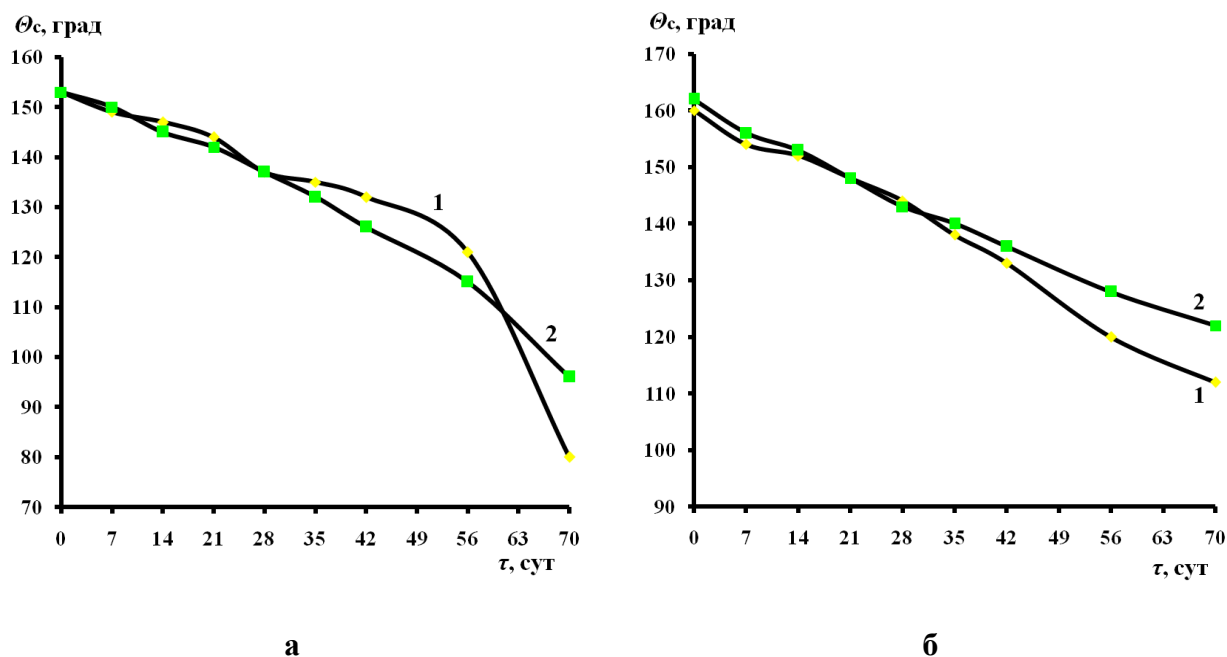


Рисунок 2. Изменение краевого угла Θ_c на образцах сплава АД31 от времени выдержки образцов в дистиллированной воде предварительно подвергнутых ЛО, а затем модифицированных в этанольных растворах, содержащих 10 ммоль/л СК (а) и 1 ммоль/л ОДФК (б): 1 – ЛО-1; 2 – ЛО-2.

Для образцов, подвергнутых ЛО, а далее модифицированных в растворе 1,0 мМ ОДФК СГФ состояние сохраняется в течение 14 сут для режимов ЛО-1 и ЛО-2 (Рисунок 2б). Дальнейшая выдержка образцов в H_2O , хотя и сопровождается снижением угла Θ_c , но даже через 70 сут испытаний их поверхность сохраняет ГФ свойства. Для образцов, подвергавшихся ЛО-2 и затем обработанных в растворе ОДФК $\Theta_c = 122^\circ$. Существенно, что очаги коррозии на всех образцах с покрытиями СК и ОДФК за все время испытаний не появляются. На необработанных образцах сплава АД31 первые очаги коррозии (потемнение поверхности) наблюдаются уже через 24 ч. Из проведенных опытов можно сделать вывод, что наиболее эффективен режим ЛО-2. Вероятно, что в связи с большей скоростью обработки ЛО-2 приводит к более полному формированию равномерно-неоднородной поверхности, которая обеспечивает лучшие условия для формирования СГФ-слоев после адсорбции анионоактивных соединений с гидрофобной алкильной цепью.

Высокая защитная способность СГФ покрытий в течение длительного времени в водном растворе позволяет предположить, что они могут быть эффективны и при депассивации сплава хлорид анионами. На рисунке 3 показаны

анодные поляризационные кривые сплава АД31 в боратном буферном растворе (рН 7,4), содержащем 1 мМ NaCl без и с ЛО-2. При погружении электрода в исследуемый раствор его начальный потенциал $E_n = -0,72$ В, а при наложении анодной поляризации происходит небольшое увеличение плотности тока $i_a = 2-3$ мкА/см², но далее при $E \approx -0,3$ В наблюдается быстрый рост i_a , свидетельствующий о образовании питтинга на поверхности электрода.

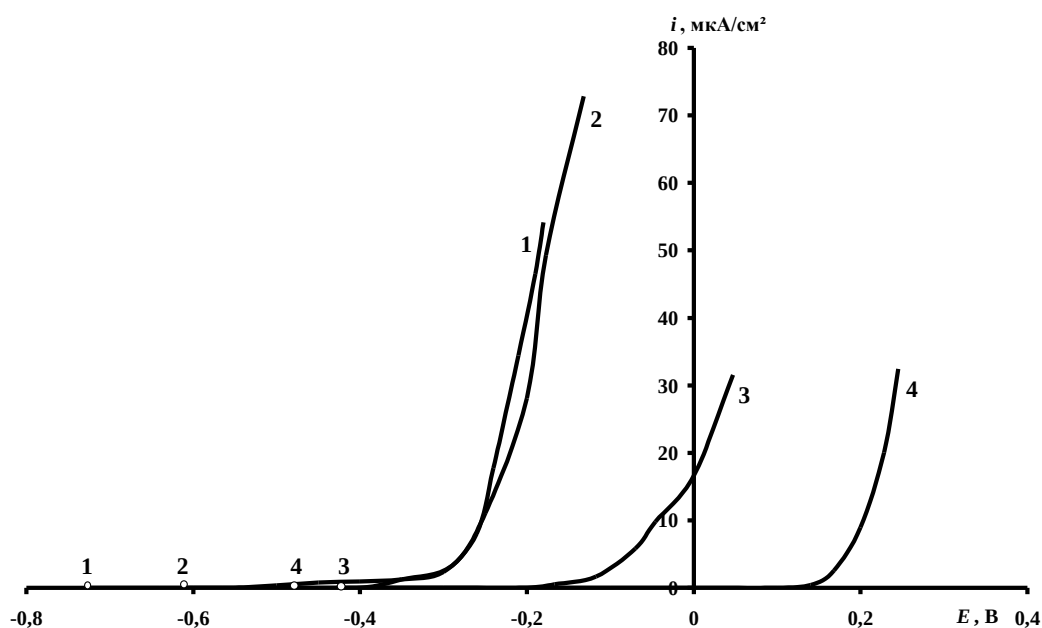


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые сплава АД31 в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 1 ммоль/л NaCl, без (1) и предварительно подвергнутого ЛО-2 (2–4) и затем СГФ в растворах ингибиторов (С, ммоль/л): 3 – 10 СК; 4 – 1 ОДФК.

Предварительная обработка электрода по режиму ЛО-2 приводит к небольшому увеличению $E_n = -0,61$ В, но потенциал локальной депассивации не меняется $E_{пт} \approx -0,3$ В. Однако, если такой электрод после ЛО-2, выдержать 1 ч в этанольном растворе 10 мМ СК, то его E_n увеличится до $-0,42$ В, а $E_{пт}$ до $-0,11$ В. Как и следовало ожидать, наибольшее увеличение $E_{пт}$ наблюдается после модификации поверхности сплава в растворе 1 мМ ОДФК, при этом $E_{пт} = 0,14$ В, а $\Delta E = E_{пт}^{СГФ} - E_{пт}^{ЛО-2} = 0,44$ В. Следовательно, о сохранении СГФ состояния поверхности сплава может быть обнаружено по способности электрода быть более устойчивым к локальной депассивации хлоридами при снятии анодных поляризационных кривых.

Результаты коррозионных испытаний образцов в условиях КСТ подтверждают высокую защитную способность СГФ пленок. На образцах поверхности сплава АД31 подвергнутых ЛО-1 первые коррозионные поражения наблюдаются через 1,5 сут испытаний (Рисунок 4).

Последующая модификация поверхности этанольным раствором, содержащем 10 мМ СК, увеличивает $\tau_{кор} = 15$ сут. Ранее нами показано [14], что послойная обработка этого сплава (сначала в этанольном растворе 10 мМ ВС, а

затем в – 10 мМ СК) позволяет повысить устойчивость СГФ свойств СК на предварительно протравленной поверхности. Такая двухстадийная обработка повышает и защитную способность СГФ пленок СК на поверхности, предварительно подвергавшейся ЛО-2, что видно из результатов испытаний в КСТ: $\tau_{\text{кор}} = 19$ сут. Однако лучшей защитной способностью обладают пленки, сформированные из растворов ОДФК: $\tau_{\text{кор}} = 23$ сут.

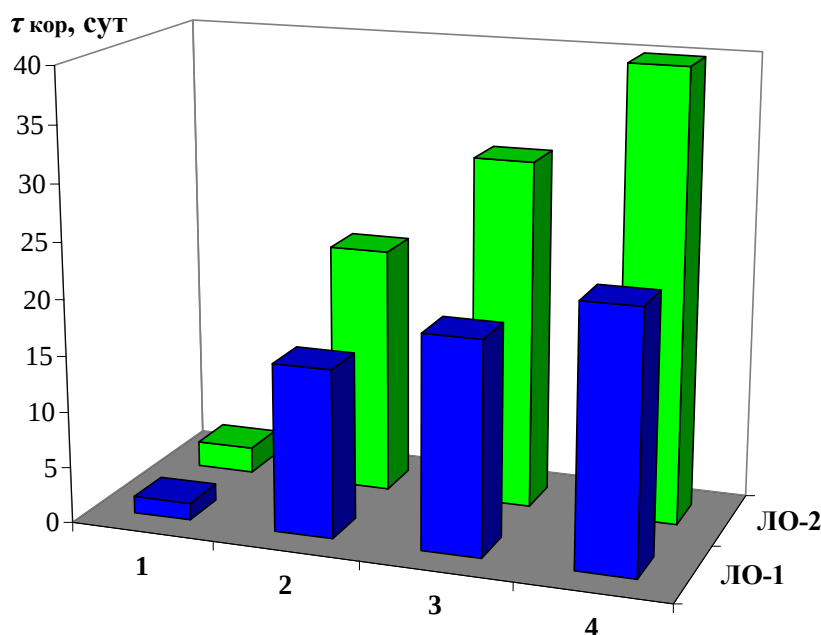
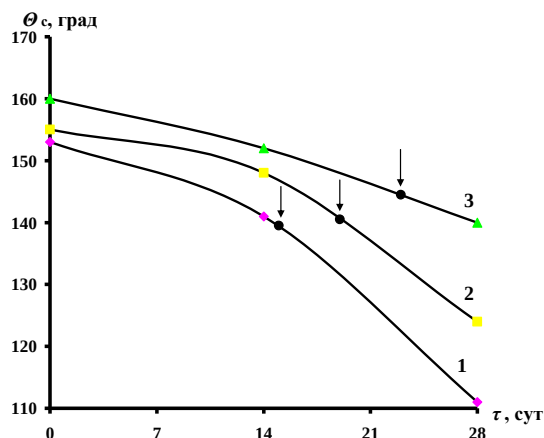


Рисунок 4. Время до появления первого коррозионного поражения ($\tau_{\text{кор}}$) на образцах сплава АД31, помещенных в камеру солевого тумана предварительно подвергнутых ЛО (1) и последующей СГФ модификации поверхности в этанольных растворах, содержащих (2–4) [С (ммоль/л)]: 2 – 10 СК; 3 – послойно 10 ВС и 10 СК; 4 – 1 ОДФК.

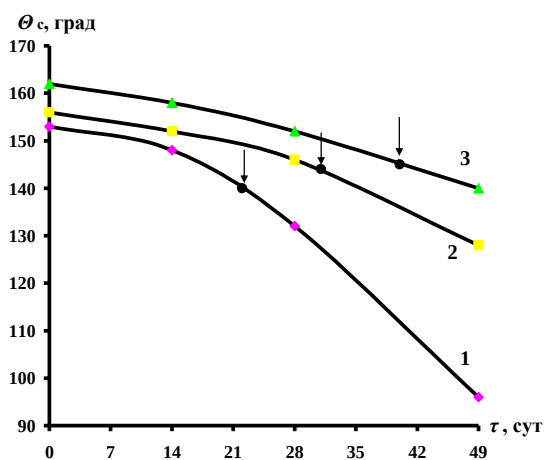
Предварительная ЛО-2, а затем последующая СГФ в растворах СК и ОДФК оказывается эффективнее не только согласно результатам измерения кинетики деградации покрытий в водном растворе, но и в жестких условиях КСТ. На образцах, подвергнутых ЛО-2, очаги коррозионных поражений возникают через 2,3 сут. Последующая модификация поверхности в этанольном растворе 10 мМ СК увеличивает $\tau_{\text{кор}}$ до 22 сут, при послойной модификации 10 мМ ВС и 10 мМ СК $\tau_{\text{кор}}$ возрастает до 31 сут. При модификации поверхности сплава АД31 1 мм ОДФК предварительно подвергнутого ЛО-2 $\tau_{\text{кор}}$ оказывается ещё выше, т.е. 40 сут.

Результаты измерения Θ_c на образцах со сформированными покрытиями во времени при их испытаниях в КСТ указывают на важную роль их СГФ свойств. Для образцов, подвергнутых ЛО-1 и модифицированных 10 мМ СК, СГФ состояние сохраняется лишь в течение 5–7 сут испытаний, но при послойной обработке 10 мМ ВС и 10 мМ СК оно сохраняется в течение 14 сут (Рисунок 5а). Для образцов, модифицированных 1 мМ ОДФК, СГФ свойства сохраняются в течение 19 сут.

Для режима ЛО-2, тенденция по деградации СГФ свойств покрытий сохраняется (Рисунок 5б). Для образцов, модифицированных СК потеря СГФ свойств наблюдается через 10 сут, а при послойной модификации ВС и СК через 22 сут соответственно. Для покрытия, сформированного в 1 мМ ОДФК, устойчивость СГФ слоев превышает 35 сут.



а



б

Рисунок 5. Изменение краевого угла Θ_c на образцах сплава АД31 от времени выдержки образцов в КСТ предварительно подвергнутых ЛО-1 (а) и ЛО-2 (б), а затем модифицированных в этанольных растворах, содержащих: 1 – 10 мМ СК; 2 – послойно 10 мМ ВС и 10 мМ СК; 3 – 1 мМ ОДФК. Стрелка на диаграммах время появления первого коррозионного поражения на образцах.

Из Рисунка 5а и 5б, нетрудно заметить, что появление первого коррозионного поражения наблюдается при падении Θ_c в интервале 140–150°, однако они носят локальный характер (питтинг). Например, для образцов сплава АД31 подвергнутых ЛО-2 и затем модифицированных 1 мМ ОДФК развитие коррозионных поражений по всей поверхности образца наблюдается только через 65 сут испытаний в КСТ.

Выводы

1. Лазерное текстурирование поверхности алюминиевого сплава АД31, а затем последующая модификация в растворах СК и ОДФК приводит к его супергидрофобизации. Согласно результатам кинетики деградации СГФ состояния, наиболее оптимальным режимом лазерного текстурирования сплава является ЛО-2, при котором на поверхности формируется шероховатость со средней высотой неровностей 9,82 мкм.
2. В условиях воздействия воды происходит постепенная деградация СГФ свойств покрытий, но даже через 70 сут испытаний, пленки, сформированные из растворов ОДФК, остаются гидрофобными, и существенно более устойчивыми, чем слои, полученные в растворе СК.
3. Электрохимические испытания образцов сплава АД31 в хлоридсодержащем боратном буфере показали, что сформированные СГФ слои СК и ОДФК эффективно препятствуют его локальной депассивации хлоридами.
4. Результаты коррозионных испытаний в жестких условиях КСТ свидетельствуют о высоких защитных свойствах получаемых СГФ покрытий. Для покрытия, полученного при предварительной ЛО-2 и затем модификации 1 мМ ОДФК, время до появления первого коррозионного поражения превышает 40 сут. Существенно, что СГФ состояние сформированного покрытия сохраняется в течение 35 сут испытаний.

Литература

1. W. Barthlott and C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, 1997, 202, 1–8. doi: [10.1007/s004250050096](https://doi.org/10.1007/s004250050096)
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, 11–29. doi: [10.1007/s11998-015-9744-6](https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6)
3. J.T. Simpson, S.R. Hunter and T. Aytug, Superhydrophobic materials and coatings: a review, *Rep. Prog. Phys.*, 2015, 78, 086501. doi: [10.1088/0034-4885/78/8/086501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/8/086501)
4. Z. Lu, P. Wang and D. Zhang, Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment, *Corr. Sci.*, 2015, 91, 287–296. doi: [10.1016/j.corsci.2014.11.029](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.029)
5. L.B. Boinovich, E.B. Modin, A.V. Aleshkin, K.A. Emelyanenko, E.R. Zulkarneev, I.A. Kiseleva, A.L. Vasiliev and A.M. Emelyanenko, Effective antibacterial nanotextured surfaces based on extreme wettability and bacteriophage seeding, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1, 1348–1359. doi: [10.1021/acsanm.8b00090](https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00090)
6. T. Kako, A. Nakajima, H. Irie, Z. Kato and K. Uematsu, Adhesion and sliding of wet snow on a super-hydrophobic surface with hydrophilic channels, *J. Mater. Sci.*, 2004, 39, 547–555. doi: [10.1023/B:JMSC.0000011510.92644.3f](https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000011510.92644.3f)

-
7. M.A. Sarshar, C. Swartz, S. Hunter, J. Simpson and C.-H. Choi, Effects of contact angle hysteresis on ice adhesion and growth on superhydrophobic surfaces under dynamic flow conditions, *Colloid. Polym. Sci.*, 2013, 291, 427–435. doi: [10.1007/s00396-012-2753-4](https://doi.org/10.1007/s00396-012-2753-4)
 8. M.W. Kendig and R.G. Buchheit, Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, *Corrosion*, 2003, 59, 379–400. doi: [10.5006/1.3277570](https://doi.org/10.5006/1.3277570)
 9. V. Moutarlier, M.P. Gigandet, B. Normand, and J. Pagetti, EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species, *Corr. Sci.*, 2005, 47, 937–951. doi: [10.1016/j.corsci.2004.06.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.019)
 10. A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov and Yu.I. Kuznetsov, Protection of D16 Alloy against corrosion in neutral aqueous solutions and in an aggressive atmosphere using organic inhibitors, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, 56, 1285–1292. doi: [10.1134/S2070205120070163](https://doi.org/10.1134/S2070205120070163)
 11. Kl. Khanari and M. Finsgar, Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review, *Arab. J. Chem.*, 2019, 12, 4646–4663. doi: [10.1016/j.arabjc.2016.08.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009)
 12. J. Telegdi, G. Luciano, S. Mahanty and T. Abohalkuma, Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self-assembled fluorophosphonic acid molecular layer, *Mat. and Corr.*, 2016, 67, 1027–1033. doi: [10.1002/maco.201508792](https://doi.org/10.1002/maco.201508792)
 13. X. Li, Q. Zhang, Z. Guo, T. Shi, J. Yu, M. Tang and X. Huang, Fabrication of superhydrophobic surface with improved corrosioninhibition on 6061 aluminum alloy substrate, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 342, 76–83. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.03.040](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.040)
 14. A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov and Yu.I. Kuznetsov, Protection of aluminum alloy AD31 from corrosion by adsorption layers of trialkoxysilanes and stearic acid, *Mat. and Corr.*, 2020, 71, 77–85. doi: [10.1002/maco.201911000](https://doi.org/10.1002/maco.201911000)
 15. K. Yin, J. Duan, X. Sun, C. Wang and Z. Luo, Formation of superwetting surface with line-patterned nanostructure on sapphire induced by femtosecond laser, *Appl. Phys. A-Mater.*, 2015, 119, 69–74. doi: [10.1007/s00339-014-8957-3](https://doi.org/10.1007/s00339-014-8957-3)
 16. A.Y. Vorobyev and C. Guo, Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications, *Laser & Photon. Rev.*, 2013, 7, 385–407. doi: [10.1002/lpor.201200017](https://doi.org/10.1002/lpor.201200017)
 17. L.B. Boinovich, E.B. Modin, A.R. Sayfutdinova, K.A. Emelyanenko, A.L. Vasiliev and A.M. Emelyanenko, Combination of Functional Nanoengineering and Nanosecond Laser Texturing for Design of Superhydrophobic Aluminum Alloy with Exceptional Mechanical and Chemical Properties, *ACS Nano*, 2017, 11, 10113–10123. doi: [10.1021/acsnano.7b04634](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04634)
 18. D. Zang, R. Zhu, W. Zhang, J. Wu, X. Yu and Y. Zhang, Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance, *Corr. Sci.*, 2014, 83, 86–93. doi: [10.1016/j.corsci.2014.02.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.003)

-
19. R. Luschtinetz, A.F. Oliveira, H.A. Duarte and G. Seifert, Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on aluminum oxide surfaces – A theoretical study, *J. Inorg. Gen. Chem.*, 2010, 636, 1506–1512. doi:[10.1002/zaac.201000016](https://doi.org/10.1002/zaac.201000016)
 20. P.J. Hotchkiss, M. Malicki, A.J. Giordano, N.R. Armstrong and S.R. Marder, Characterization of phosphonic acid binding to zinc oxide, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3107–3112. doi: [10.1039/c0jm02829k](https://doi.org/10.1039/c0jm02829k)
 21. P.J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N.R. Armstrong and S.R. Marder, The modification of indium tin oxide with phosphonic acids: mechanism of binding, tuning of surface properties, and potential for use in organic electronic applications, *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45, 337–346. doi: [10.1021/ar200119g](https://doi.org/10.1021/ar200119g)
 22. А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов, И.А. Архипушкин и Л.П. Казанский, Модификация поверхности сплава АД31 октадецилфосфоновой кислотой для его защиты от атмосферной коррозии, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, 5, 13–20. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-5-13-20](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-5-13-20)
 23. C. Dai, N. Liu, Y. Cao, Y. Chen, F. Lua and L. Feng, Fast formation of superhydrophobic octadecylphosphonic acid (ODPA) coating for selfcleaning and oil/water separation, *Soft Matter*, 2014, 10, 8116–8121. doi: [10.1039/c4sm01616e](https://doi.org/10.1039/c4sm01616e)
 24. G.N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, and B.R.A. Neves, Structural investigations of octadecylphosphonic acid multilayers, *Langmuir*, 2003, 19, 3345–3349. doi:[10.1021/la0267847](https://doi.org/10.1021/la0267847)
 25. C. Hansch and A. Leo, Correlation Analysis in Chemistry and Biology. 1981. New York: J.Wiley, 339 p.
 26. T.T. Foster, M.R. Alexander, G.J. Leggett and E. McAlpine, Friction force microscopy of alkylphosphonic acid and carboxylic acids adsorbed on the native oxide of aluminum, *Langmuir*, 2006, 22, 9254–9259. doi: [10.1021/la061082t](https://doi.org/10.1021/la061082t)

The laser treatment of aluminum alloy AD31 and its superhydrophobization with solutions of organic acids

A.M. Semiletov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky av. 31/4, 119071 Moscow, Russian Federation
e-mail: semal1990@mail.ru

Abstract

A uniformly inhomogeneous roughness is formed on the surface of the AD31 aluminum alloy after a laser treatment. Further treatment of the alloy with ethanol solutions of octadecylphosphonic (ODPA) and stearic (SA) acids leads to superhydrophobization of the surface. The results of the kinetics of degradation of superhydrophobic (SHP) state in water and a neutral salt spray chamber indicate the high stability of ODPA films. The stability of SA films can be increased by a layer-by-layer forming with vinyltrimethoxysilane. The protective ability of the SHP coatings was estimated by polarization measurements and corrosion tests.

Key words: corrosion, aluminum and its alloys, superhydrophobization, phosphonic and carboxylic acids.

УДК 620.197.3

Защита меди и сплава МНЖ5-1 от коррозии солями янтарной и алкенилянтарных кислот в хлоридном растворе

Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071,
Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*

E-mail: anarenen@gmail.com

Аннотация

Изучено адсорбционное, защитное и пассивирующее действие натриевых солей янтарной, итаконовой и композиции алкенилянтарных кислот на окисленной поверхности меди и медно-никелевого сплава МНЖ5-1 в нейтральном хлоридном растворе. Величины ($-\Delta G_a^0$) на меди для сукцината и итаконата натрия, а также смесей натриевых солей КАП-25, соответственно, составляют 77,4 и 65,4 кДж/моль. На сплаве для сукцината и итаконата натрия величины свободных энергий адсорбции ($-\Delta G_a^0$) = 89,3 и 58,3 кДж/моль, соответственно. Такие значения ($-\Delta G_a^0$) предполагают хемосорбционное взаимодействие этих органических анионов с окисленной поверхностью меди и сплава. Коррозионные испытания в хлоридном растворе меди и сплава в течение 7 суток показали, что лучшим ингибитором коррозии является композиция КАП-25 с натриевой солью меркаптобензтиазола.

Ключевые слова: медь, медный сплав, дикарбоксилаты, адсорбция, нейтральный хлоридный раствор, эллипсометрия, изотерма Темкина, коррозия.

Поступила в редакцию 3.11.2023 г.; После доработки 3.11.2023 г.; Принята к публикации 3.11.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130)

Введение

Медь и сплавы на ее основе относятся к конструкционным материалам и активно используются во многих отраслях промышленности. Благодаря высокой теплопроводности и электрической проводимости медь в настоящее время применяется в системах возобновляемых источников энергии. Широкое применение сплавов меди можно отметить в ювелирных изделиях, в качестве материалов для памятников, электротехнических изделиях и теплообменных аппаратах. Несмотря на относительно высокую коррозионную стойкость меди во многих средах, в том числе во влажной атмосфере, она корродирует, покрываясь патиной.

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

Кроме азолов и их производных, в качестве ИК меди и её сплавов широко известны соли карбоновых кислот [11–14]. В сравнении с азолами эти соединения более экономически выгодны и менее токсичны.

Ранее нами исследованы адсорбционные и защитные свойства ряда карбоксилатов [14] и показано, что наиболее эффективны олеат и олеилсаркозинат натрия. На окисленной меди при $E = 0,0$ В величины их свободных энергий адсорбции ($-\Delta G_a^0$) = 62 и 57 кДж/моль, соответственно.

Вместе с тем, дикарбоновые кислоты и их соли изучены относительно слабо, хотя интерес к ним, как к ИК различных металлов в нейтральных средах и при защите от атмосферной коррозии периодически возникает [13–16]. Это вызвано предположением, что при наличии двух реакционноспособных карбоксильных групп в их молекулах, величина энергии адсорбции дикарбоксилатов может быть выше, чем у монокарбоксилатов. Следовательно, они способны показывать более высокие защитные и пассивирующие свойства.

Дикарбоксилаты подробно изучались для защиты низкоуглеродистой стали и гораздо реже для других металлов [12–21]. А. Мерсер [22] показал, что дикарбоксилаты могут быть эффективней алкилмонокарбоксилатов. Однако позже немецкие исследователи [18], изучая влияние моно- и дикарбоксилатов на пассивацию мягкой стали в 0,01 М растворе нитрата калия при рН 7,5 заметили, что её переход в пассивное состояние происходит через разное время. Так, в растворе себагината натрия или его смеси с капринатом, пассивное состояние устанавливается через 10–15 мин после погружения в него электрода. В растворе азелата или его смеси с пеларгонатом, пассивация мягкой стали достигается не ранее, чем 25 мин. По результатам измерений спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), сопротивление адсорбционного слоя $R_{ад}$ для дикарбоксилатов ниже, чем для монокарбоксилатов, что связано с более низкой адсорбционной способностью дикарбоксилатов.

К. Арамаки [17] предположил, что α,ω -дикарбоксилаты с углеродными атомами в алкиле $n_C = 7$ и 8, адсорбируются на поверхности оксида железа за счет двух карбоксильных групп, образуя тем самым петлю. Такое их положение является невыгодным для образования плотно упакованного слоя, тогда как монокарбоксилаты с их длинным алкилом могут создавать его, располагая при адсорбции свои алкилы почти перпендикулярно к поверхности. В результате такой адсорбционный слой действует как барьер для агрессивных компонентов среды.

Сравнивая результаты измерения СЭИ, можно прийти к выводу, что чем выше значение $R_{ад}$, тем плотнее упакован адсорбционный слой.

Авторы [19] изучали не только сами дикарбоксилаты, но и их смеси с БТА на мягкой стали в водном растворе 0,02 М NaCl. Они нашли, что нетоксичные дикарбоксилаты с $n_C < 4$ самопроизвольно пассивируют мягкую сталь в хлоридном растворе. Эти ИК эффективно подавляют анодную реакцию, но практически не изменяют катодную реакцию. Эффективность дикарбоксилатов с ($n_C > 4$) увеличивается, если использовать их смеси с БТА, например, высокой степени ингибирования коррозии стали можно наблюдать для смеси себацината с БТА.

В нашей работе изучены соли дикарбоксилатов, являющиеся производными янтарной кислоты: итаконат натрия содержит $=CH_2$ -группу, а КАП-25 относительно длинную углеводородную цепь ($n_C = 12–15$). Эти заместители расположены не между карбоксильными группами в углеводородной цепи, а присоединены к одной из связывающих их метильных групп.

В настоящей работе изучали адсорбционные, пассивирующие и защитные свойства сукцината, итаконата натрия и натриевых солей кислот, содержащихся в продукте известном под торговой маркой КАП-25 [24], на меди и сплаве МНЖ5-1 в нейтральном хлоридном растворе.

Методика эксперимента

Рабочие электроды изготовлены из меди марки М1 и сплава МНЖ5-1, содержащего в %: $Cu \approx 90,6–93,7$; $Ni+Co \approx 5,0–6,5$; $Fe \approx 1,0–1,4$; $Mn \approx 0,3–0,8$; $Zn \leq 0,5$; $Si \leq 0,15$; $Sn \leq 0,1$; $P \leq 0,04$; $S \leq 0,01$ [25].

В исследованиях использовали коммерческие соединения – янтарную (CAS Number 110-15-6, Sigma Aldrich) и итаконовую (CAS Number 97-65-4 Acros Organics) кислоты, а также КАП-25 (ТУ 2499-080-05015207-2003 Присадка антиржавейная КАП-25 от 20.05.2003 г., ОАО ПО ТОС)

Натриевые соли янтарной и итаконовой кислот готовили реакцией нейтрализации раствором гидроксида натрия. Точный состав антиржавейной присадки КАП-25 неизвестен, поэтому количество щелочи, необходимой для перевода кислот из его состава в соли бралось из кислотного числа, указанного в паспорте продукта, а именно 382 мг/г гидроксида калия. Из-за неизвестного нам состава КАП-25, в данной статье продукт, получающийся после его нейтрализации мы обозначаем как КАП-25, а его концентрацию выражаем в г/л. Концентрация вещества в рабочем растворе получалась 33,7 г/л. Значения рН рабочих растворов КАП-25 поддерживались в пределах 6,7–7,4.

Для эллипсометрических измерений использовали растворы с концентрацией $C_{ин} = 10^{-8}–10^{-10}$ М, для электрохимических и коррозионных исследований – концентраты 0,05 М.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности меди и сплава проводили на ручном эллипсометре RR 2000 в электрохимической ячейке, которая

одновременно позволяет поддерживать заданный от потенциостата потенциал электрода E и измерять эллипсометрический угол сдвига фаз Δ . Точность в определении угла $\pm 0,05^\circ$. Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Потенциал окисленной поверхности электрода для меди и сплава $E = 0,0$ В (н.в.э.).

При толщине однородной пленки $d \leq 10$ нм справедливо уравнение, которое позволяет перейти от изменений Δ к степени заполнения поверхности Θ [26]:

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

где α – коэффициент пропорциональности, Δ_0 – значение угла для исходной поверхности, Δ – значение угла во время эксперимента. При адсорбции $\delta \Delta = (\Delta - \Delta_0) < 0$.

Чтобы получить изотерму адсорбции соединений, в ячейку с боратным буферным раствором рН 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого ИК. Для каждой $C_{\text{ин}}$ угол Δ уменьшается во времени и через 60–90 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу углов ($-\delta \Delta$) для построения его зависимости от $C_{\text{ин}}$. Величина $C_{\text{ин}}$, при которой изменение угла Δ прекращается, соответствует определенной степени заполнения Θ . $C_{\text{ин}}$, при которой перестает меняться величина ($-\delta \Delta$), соответствует концентрации формирования первого монослоя, т.е. $\Theta \rightarrow 1$ [27, 28]. Экспериментальная зависимость изменения угла Δ от $\log C_{\text{ин}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\Theta = f(\ln C)$ и рассчитывается свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0$).

Адсорбция этих соединений адекватно описывается полным уравнением Темкина:

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

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

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

При определении ($-\Delta G_{a, \max}^0$), ($-\Delta G_{a, \min}^0$), коэффициента f , $B_{\max}$ и $B_{\min}$ использовали методику, описанную ранее в [29].

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с добавлением 0,01 М NaCl

и определенных концентраций ИК. Их получали на электродах из изучаемых металлов 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 на меди и сплаве (выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E = -0,60$ В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор органических молекул ИК, снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с.

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

Коррозионные исследования меди и сплава проводили в дистиллированной воде, содержащей 0,01 М NaCl или 3,5% NaCl и разной $C_{\text{ин}}$. Пластины металлов размерами 50×30×3 мм перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 240 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Погрешность при взвешивании составляла 0,0005 г. Затем образцы помещали в хлоридные растворы с добавками дикарбоксилатов различной $C_{\text{ин}}$ при комнатной температуре $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ и естественной аэрации раствора. По истечении 7 суток пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии и снова взвешивали. По разнице масс пластины до и после испытаний рассчитывали скорости коррозии в фоновом (K_0) и ингибированном растворе ($K_{\text{ин}}$) и определяли степень защиты металла Z по формуле:

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

Для проведения коррозионных испытаний металлов со смесью КАП-25 и натриевой соли МБТ была приготовлена смесь этих веществ с концентрациями 0,2157 г/л и 0,0302 г/л, соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Адсорбция сукцината натрия на предварительно восстановленной ($E = -0,60$ В) и окисленной ($E = 0,0$ В) поверхности меди изучалась нами ранее в чистом боратном буфере pH 7,4 [30]. Эти исследования проводили эллипсометрическим методом, получали изотерму адсорбции и из нее определяли величину ($-\Delta G_{\text{а, max}}^0$), отвечающую

за адсорбционную способность соединений. Адсорбция сукцината натрия на окисленной поверхности меди протекает в области очень низких $C_{\text{ин}}$ и описывается уравнением (2) со значением $(-\Delta G_{\text{a, max}}^0) = 77,4$ кДж/моль, что на 30 кДж/моль выше, чем для его низшего гомолога – малоната натрия. Интересно, что на медном электроде, свободном от оксидной пленки при $E = -0,60$ В величины $(-\Delta G_{\text{a, max}}^0)$ для этих соединений значительно меньше (соответственно 53,1 и 38,3 кДж/моль), но адсорбция сукцината остается достаточно прочной, чтобы считать его взаимодействие с поверхностью хемосорбционным.

Действительно, поляризационные измерения на меди при $C_{\text{ин}} = 3$ ммоль/л указанных выше натриевых солей дикарбоновых кислот на анодное растворение металла в боратном буфере, содержащем 0,01 М агрессивного NaCl, показали, что защитная способность сукцината выше, чем малоната натрия.

Добавки сукцината натрия в боратно-хлоридный раствор при $C_{\text{ин}} = 0,5$ ммоль/л снижают плотность тока анодной пассивации меди $i_{\text{п}}$ и увеличивают $E_{\text{пт}}$ меди почти на 0,30 В [23]. Однако возрастание $C_{\text{ин}}$ до 1,0 ммоль/л повышает $i_{\text{п}}$, а дальнейший рост $C_{\text{ин}}$ до 5,0 ммоль/л, хотя и улучшает способность сукцината натрия стабилизировать пассивное состояние меди, но $i_{\text{п}}$ достигает 120 мкА/см², что свидетельствует об образовании его анионами растворимых комплексов с Cu(I), препятствующих пассивации электрода.

В отличие от сукцината натрия итаконат ведет себя по-другому (Рисунок 1). При содержании в рабочем растворе 0,25 ммоль/л этого ингибитора не происходит подавления пика анодного растворения меди и $E_{\text{пт}}$ смещается в более отрицательную область. При повышении $C_{\text{ин}}$ до 2 ммоль/л $E_{\text{пт}}$ увеличивается, но при этом растет и $i_{\text{п}}$, из чего можно сделать вывод об образовании растворимых комплексов с Cu(I). Похожая ситуация наблюдалась и при увеличении $C_{\text{ин}}$ сукцината натрия до 5 ммоль/л.

Однако дальнейшее увеличение $C_{\text{ин}}$ итаконата натрия приводит практически к полному подавлению пика анодного растворения и небольшому увеличению как $E_{\text{кор}}$, так и $E_{\text{пт}}$ по сравнению с $C_{\text{ин}} = 2$ ммоль/л. Разницу в поведении сукцината натрия и итаконата при одинаковой $C_{\text{ин}}$ можно объяснить наличием метиленовой группы и двойной связи в структуре последнего.

В отличие от меди, на сплаве МНЖ5-1 при $C_{\text{ин}} = 0,25$ ммоль/л происходит его самопроизвольная пассивация в присутствии сукцината натрия, т.е. подавление первого пика $i_{\text{п}}$ и увеличение $E_{\text{пт}}$ (Рисунок 2а). При увеличении $C_{\text{ин}}$ вплоть до 1,5 ммоль/л величина $E_{\text{пт}}$ повышается, достигая 0,91 В, но при $C_{\text{ин}} = 2$ ммоль/л она уменьшается до 0,69 В. Можно предположить, что при повышении $C_{\text{ин}}$ анионы сукцината начинают образовывать водорастворимые комплексы с катионами металла, входящего в состав сплава, что ослабляет их способность стабилизировать пассивацию МНЖ5-1. При этом самопроизвольная пассивация сплава не нарушается и второй пик плотности анодного тока лишь немного увеличивается, поэтому можно предположить, что растворимые комплексы образуются не с катионами Cu(I).

Однако следует отметить, что при 5 ммоль/л не происходит уменьшения $E_{пт}$ в отличие от 2 ммоль/л, но существенно возрастает $i_{п}$ первого пика анодного растворения, что подтверждает образование комплексов сукцинат-ионов с Cu(I).

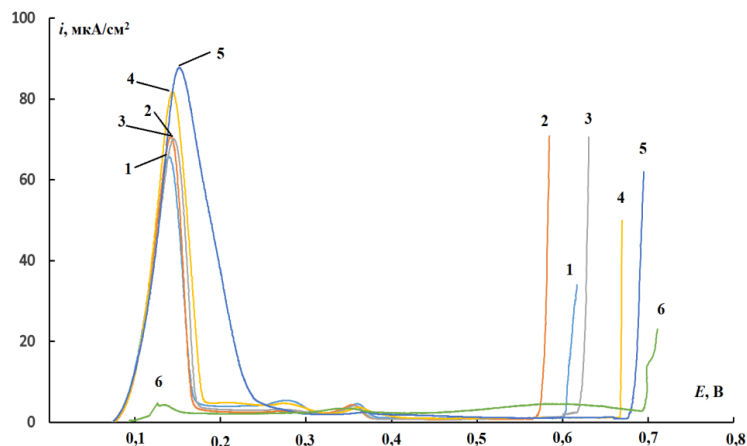


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl без (1) и с добавкой при $C_{ин}$ итаконата натрия (в ммоль/л): 2 – 0,25, 3 – 0,5, 4 – 1, 5 – 2, 6 – 5.

Итаконат натрия при низкой $C_{ин}=0,13$ ммоль/л повышает $i_{п}$ первого пика в 2,5 раза по сравнению с фоновой кривой без облагораживания $E_{пт}$ (Рисунок 2б). Увеличение до $C_{ин}=0,25$ ммоль/л приводит к самопроизвольной пассивации электрода, но без увеличения $E_{пт}$. Все последующие изучаемые $C_{ин}$ вплоть до 5 ммоль/л приводят к возрастанию $E_{пт}$. Для $C_{ин}=1$ ммоль/л защитный эффект $\Delta E=0,04$ В, а для $C_{ин}=1,5$ и 5 ммоль/л, соответственно 0,07 и 0,23 В. Итаконат натрия в области концентраций $C_{ин}=0,13..2$ ммоль/л подавляет первый и второй пики анодного растворения, но при $C_{ин}=5$ ммоль/л присутствуют оба пика, аналогично тому, как это происходит при введении сукцината натрия той же концентрации. Этот факт снова подтверждает, что итаконат – ионы также формируют водорастворимые комплексы с катионами Cu (I) и Cu (II).

Согласно [23] смесь замещенных соединений алкенилсукцинатов натрия – КАП-25 при концентрации 0,057 г/л снижает на меди $i_{п}$ первого пика в 10 раз и увеличивает $E_{пт}$ до 0,76 В. С ростом $C_{КАП-25}$ вплоть до 2,359 г/л увеличивается $E_{пт}$, который достигает потенциала выделения кислорода ($E=1,2$ В).

Очевидно, что КАП-25 намного эффективней, как ингибитор анодного растворения меди, сукцината и итаконата натрия, поэтому нами исследована возможность его использования для защиты сплава МНЖ5-1 в нейтральных хлоридных растворах.

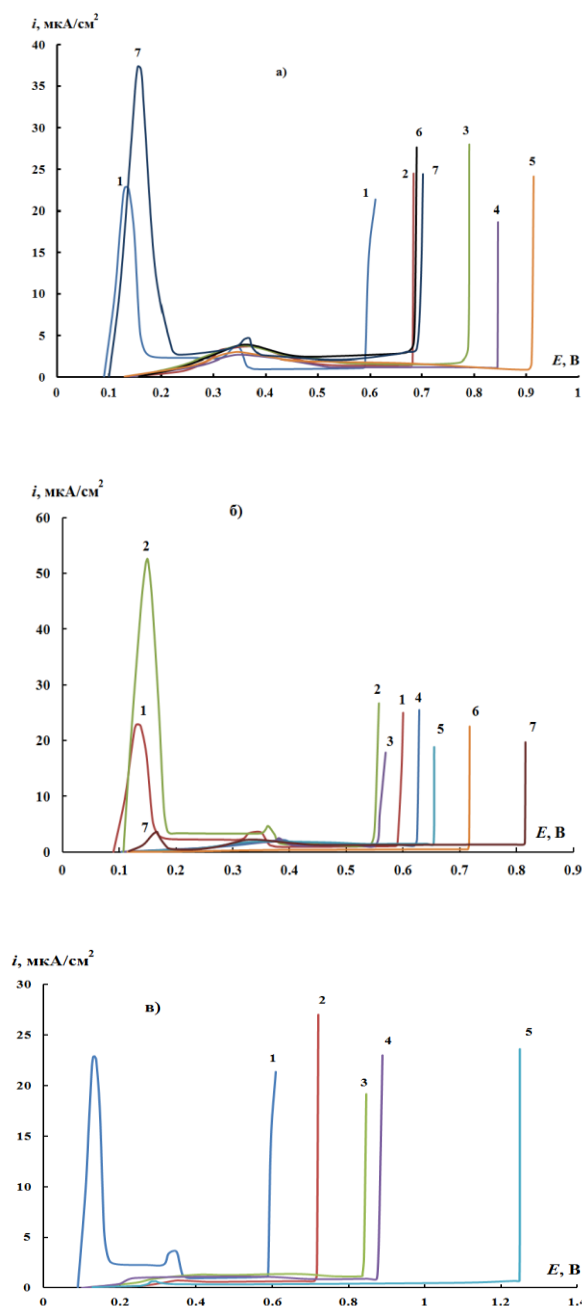


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl без (1) и с добавкой при $C_{ин}$ (в ммоль/л) **а)** сукцината натрия: 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 5; **б)** итаконата натрия: 2 – 0,13; 3 – 0,25; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 5,0; **в)** $C_{КАП-25}$ (г/л): 2 – 0,0843; 3 – 0,1685; 4 – 0,337; 5 – 0,573.

Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1, полученные в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl и добавки $C_{КАП-25}$ представлены на Рисунке 2в. Все изученные добавки КАП-25 подавляют первый и второй пики i_p сплава и способны повышать защитный эффект ΔE . Так, при $C_{КАП-25} = 0,57$ г/л

пассивное состояние сплава сохраняется в широкой области потенциалов и $E_{пт}$ превышает 1,25 В, что на меди достигается согласно [23] при $C_{ин}$ этого ИК в 4 раза выше.

Поскольку самопроизвольная пассивация меди и сплава МНЖ5-1 обусловлена адсорбцией анионов дикарбоновых кислот на их поверхности, её оценка проведена эллипсометрическим методом в чистом боратном буфере рН 7,4 при постоянном потенциале электрода $E=0,0$ В. В этих опытах при окислении электрода в течение 40–50 минут эллипсометрический угол сдвига фаз Δ перестает меняться. Это позволило при введении в раствор ИК относить изменения Δ к адсорбции дикарбоксилат-анионов.

На окисленной поверхности меди адсорбция сукцината натрия ($\log D = -5,47$, Таблица 1), происходит в области очень низких $C_{ин}$ (Рисунок 3а).

При введении в структуру сукцината натрия двойной связи изменяется процесс адсорбции и на окисленной меди: итаконат натрия адсорбируется при концентрации на 2 порядка выше, чем сукцинат натрия. Величины ($-\Delta G_{a, max}^0$) исследованных анионов, рассчитанные по полной изотерме Темкина (уравнение 2) для сукцината и итаконата натрия составляют, соответственно, 89,3 и 58,3 (Таблица 2).

Таблица 1. Физико-химические характеристики дикарбоновых кислот: константы кислотной диссоциации pK_a , логарифма коэффициентов распределения ($\log P$). Величины pK_a , $\log D$ и $\log P$ получены с помощью ресурса chemicalize.com.

Дикарбоновая кислота	$\log P$	$\log D$	pK_a
Янтарная кислота $HOOC-(CH_2)_2-COOH$	-0,40	-5,47	3,55; 5,69
КАП-25* $CH_3(CH_2)_4CH=CH(CH_2)_5-CHCH_2(COOH)_2$	4,23	4,36	-0,25
$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7-CHCH_2(COOH)_2$	6,01	4,39	1,61
Итаконовая кислота $HOOC-CH_2(C=CH_2)COOH$	0,053	-6,25	3,56 4,37

* Приведены основные вещества, входящие в состав КАП-25.

На сплаве МНЖ5-1 адсорбция анионов сукцината натрия начинается при концентрациях на 2,5 порядка меньших, чем на меди. Адсорбция итаконата натрия, наоборот, ухудшается. Для итаконата натрия наблюдается формирование монослойного заполнения на окисленной поверхности сплава. Высокие значения ($-\Delta G_{a, max}^0$) сукцината с окисленной поверхностью меди и сплава указывают на хемосорбцию этих соединений.

Таблица 2. Адсорбционные характеристики изотерм для сукцината и итаконата натрия на поверхности меди и МНЖ5-1 при потенциале $E = 0,0$ В: минимальные и максимальные значения V , $(-\Delta G_a^0)$, и фактора f .

Ингибитор	Металл	$V_{ин, max}$ л/моль	$V_{ин, min}$ л/моль	$(-\Delta G_{a, min}^0)$, кДж/моль	$(-\Delta G_{a, max}^0)$, кДж/моль	f
Сукцинат натрия	Медь	$6,7 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	73,7	77,4	1,49
	МНЖ5-1	$8,3 \cdot 10^{13}$	$2,3 \cdot 10^{13}$	86,1	89,3	1,26
Итаконат натрия	Медь	$5,26 \cdot 10^9$	$8,95 \cdot 10^8$	61,0	65,4	1,76
	МНЖ5-1	$3 \cdot 10^8$	$7,2 \cdot 10^7$	54,7	58,3	1,43

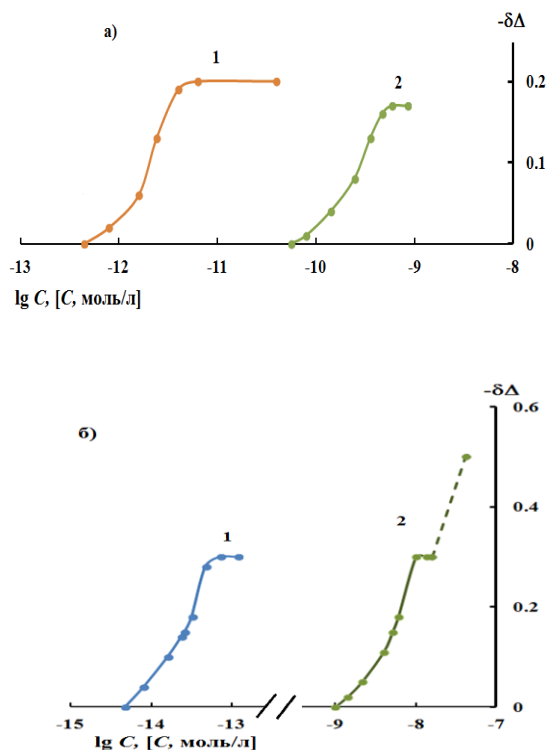


Рисунок 3. Зависимость изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) от логарифма концентрации анионов дикарбоновых кислот в боратном буферном растворе с pH 7,40: **а)** сукцинат натрия (1) и итаконат натрия (2) на окисленной поверхности меди при $E = 0.0$ В в боратном буферном растворе с pH 7,40; **б)** сукцинат натрия (1), итаконат натрия (2) на окисленной поверхности сплава МНЖ5-1. Пунктиром показана полимолекулярная адсорбция.

Появление кратной связи в структуре производного сукцината – итаконата натрия резко снижает его адсорбируемость на окисленной поверхности меди и сплава в нейтральном буферном растворе по сравнению с самим сукцинатом. Адсорбция итаконата натрия на меди начинается в области концентраций $C_{ин} = 0,1$ нмоль/л и при достижении $C_{ин} = 1$ нмоль/л выходит на предельное заполнение

поверхности. Величина свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a, \max}^0$), рассчитанная по уравнение (2) равна 65,4 кДж/моль (Таблица 2). На сплаве МНЖ5-1 адсорбция итаконата снижается на порядок по сравнению с окисленной медью, монослойное заполнение поверхности наступает при $C_{\text{ин}} = 10$ нмоль/л. Для адсорбции на окисленном сплаве в случае итаконата натрия характерно полислойное заполнение поверхности, показанное пунктирными линиями на Рисунок 3б.

Ранее в наших работах [23, 31] для усиления защитного действия дикарбоксилатов использовали небольшие добавки натриевой соли МБТ. Согласно импедансометрическим измерениям [23] смесь КАП-25+МБТ (4:1) проявляла высокие защитные свойства по отношению к меди в водном растворе 3,5% NaCl. В настоящей работе было продолжено изучение этой композиции не только электрохимическим методом (снятие поляризационных кривых), но и при проведении коррозионных испытаний.

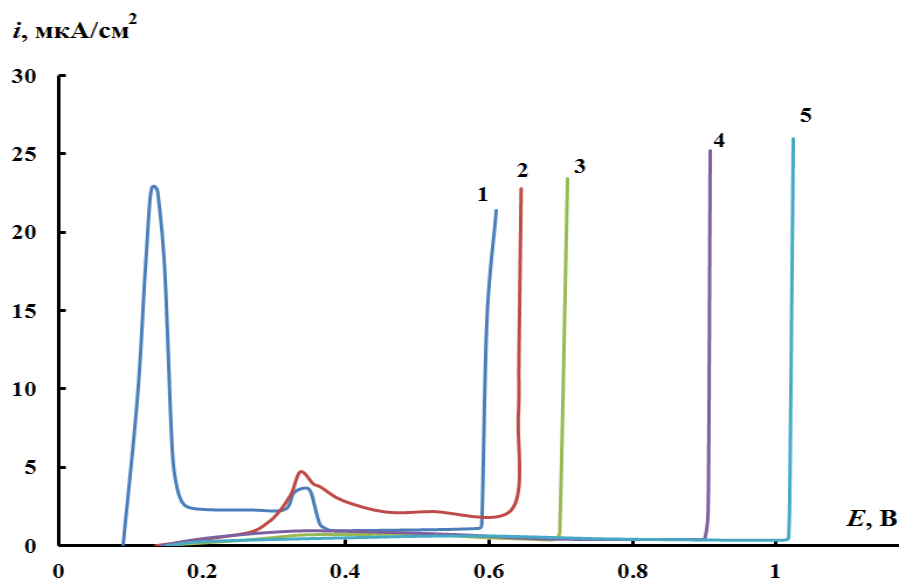


Рисунок 4. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl (1) с добавкой смеси КАП-25+МБТ (7,1:1) (в г/л): 2 – 0,012; 3 – 0,025; 4 – 0,046; 5 – 0,077.

На Рисунке 4 представлены анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 моль/л NaCl и разных концентраций смеси КАП-25+МБТ (7,1:1 по массе). Если сравнивать эту смесь с основным ее веществом, то можно заметить, что для снижения $i_{\text{п}}$ второго пика необходимы гораздо меньшие $C_{\text{ин}}$. Так, уже 0,0015 г/л КАП-25+МБТ (4:1) подавляет анодное растворение в области потенциалов первого пика и увеличивает $E_{\text{пт}}$ на 0,03 В. При дальнейшем увеличении $C_{\text{ин}}$ подавляется и второй пик анодного растворения и $E_{\text{пт}}$ возрастает до 1,02 В при $C_{\text{ин}} = 0,0769$ г/л.

Анализируя результаты электрохимических исследований можно отметить, что наблюдается взаимоусиление защитных свойств между КАП-25 и МБТ в их смеси.

Представляет интерес оценить защитную способность натриевой соли итаконовой кислоты и КАП-25, а также их композиции КАП-25+МБТ и итаконат натрия+МБТ по отношению к меди и сплаву МНЖ5-1 при коррозионных испытаниях в водном растворе хлоридов. Эти испытания проводили на пластинах меди и сплава в 0,01 М и 3,5% водном растворе NaCl.

Рассмотрим ингибирующие свойства добавок дикарбоксилатов для защиты меди в растворе с содержанием 0,01 М NaCl (Рисунок 5а). Уже при введении КАП-25 в количестве 0,0337 г/л наблюдается защитный эффект $Z=58\%$ и это значение увеличивается при повышении концентрации ингибитора, достигая 100% при $C_{ин}=0,674$ г/л. При использовании только МБТ для достижения полной защиты меди требуется 0,2835 г/л ингибитора. Используя в качестве ингибитора смеси КАП-25+МБТ, при $C_{ин}=0,1537$ г/л защитный эффект достигает 98,3%, и полностью защищает медь при $C_{ин}=0,461$ г/л. Однако при этом концентрация МБТ составляет 0,56 г/л, что в 5 раз больше, чем при использовании индивидуального вещества. Таким образом, для того же защитного эффекта можно использовать меньшие количества МБТ, разбавляя его менее токсичным КАП-25. Это позволяет избежать существенного защелачивания среды, возникающего при использовании самого МБТ: pH раствора, содержащего 0,1 г/л этого ИК, составляет 9,5. Поскольку состав КАП-25 с МБТ обеспечивал высокую защиту меди от коррозии в 0,01 М NaCl, испытания были продолжены в более агрессивном водном растворе, содержащем 3,5% NaCl (Рисунок 5б). В этих условиях при 0,506 г/л КАП-25 $Z=40\%$ и увеличивается до 55% при $C_{ин}=1,685$ г/л. В таких суровых условиях полная защита меди была достигнута только введением КАП-25+МБТ (7,1:1) при $C_{ин}=1,537$ г/л.

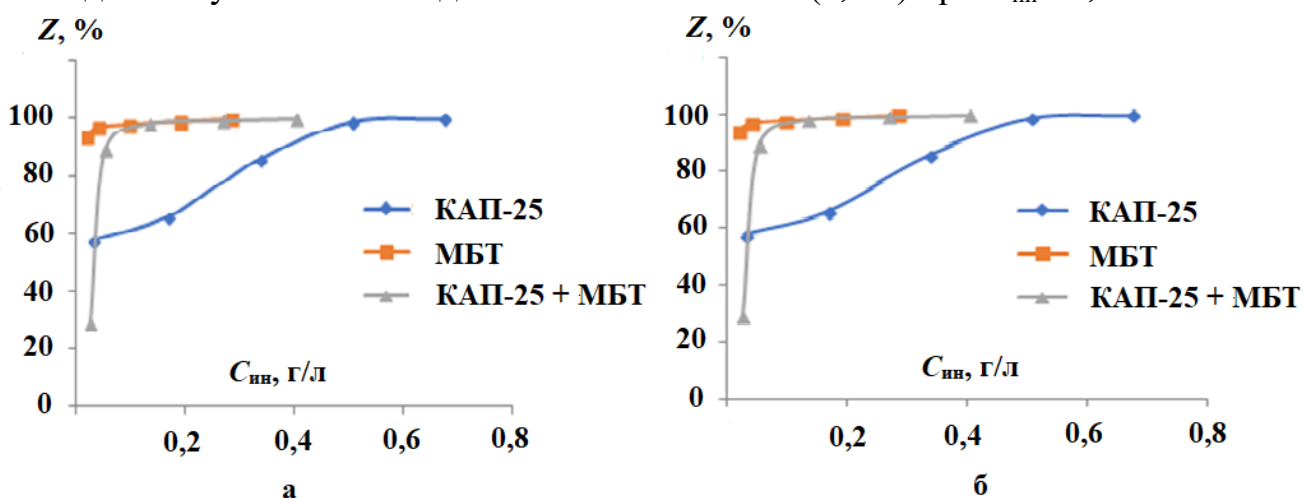


Рисунок 5. Зависимость степени защиты меди в растворе 0,01 М NaCl (а) и 3,5% NaCl (б) от концентрации натриевых солей КАП-25, 2-МБТ и их смеси.

В случае сплава МНЖ5-1, находящегося в 0,01 М растворе NaCl (Рисунок 6а) использование натриевой соли КАП-25, обеспечивает высокую степень защиты: она достигает 74% для $C_{ин}=0,169$ г/л и далее незначительно растет вплоть до 87% при $C_{ин}=1,011$ г/л. При использовании смеси КАП-25+МБТ (7,1:1) наблюдается более

высокая эффективность защиты. Уже при $C_{\text{ин}} = 0,30$ г/л $Z > 95\%$, а при $C_{\text{ин}} = 0,6$ г/л достигается полная защита сплава.

В более агрессивном растворе 3,5% NaCl (Рисунок 6б) полная защита сплава наблюдается только при использовании МБТ с $C_{\text{ин}} = 0,567$ г/л. Сам КАП-25 в этом растворе малоэффективен: даже при $C_{\text{ин}} = 1,685$ г/л, $Z = 62\%$, но при использовании композиции КАП-25+МБТ (7,1:1) удалось существенно повысить Z до 94,5%.

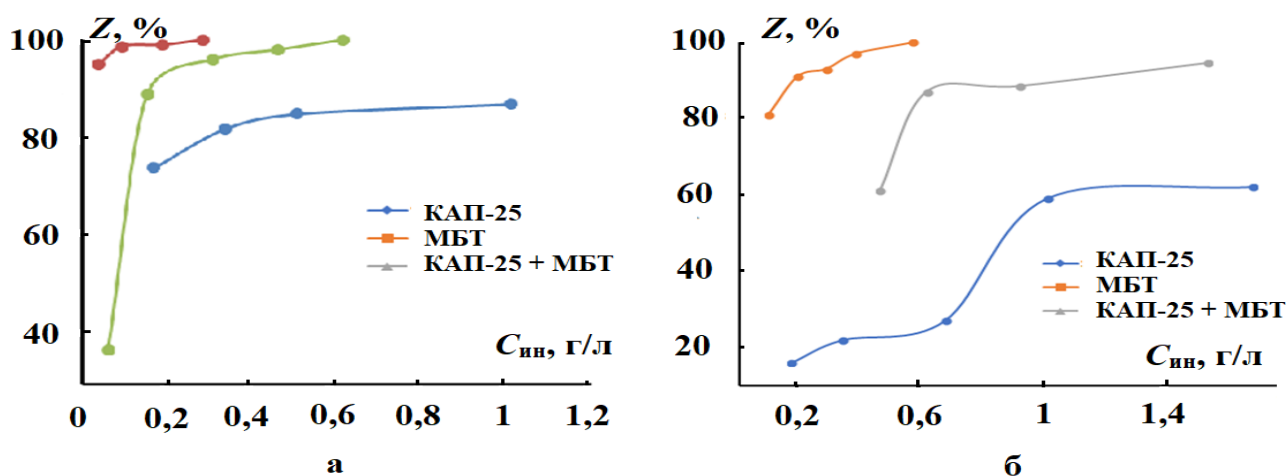


Рисунок 6. Зависимость степени защиты сплава МНЖ5-1 в 0,01 М (а) растворе NaCl и 3,5% растворе NaCl (б) от концентрации натриевых солей КАП-25, 2-МБТ и их смеси.

Выводы

1. Адсорбция натриевых солей итаконовой и янтарной кислот, а также ее алкенилпроизводных КАП-25 на окисленной поверхности меди и сплава МНЖ5-1 в нейтральном буферном растворе рН 7,4 имеет химическую природу.
2. Анионы КАП-25 и его композиция с МБТ способны пассивировать медь и ее сплав МНЖ5-1 в хлоридном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl и повысить потенциал локальной депассивации вплоть до области выделения кислорода на электроде.
3. Коррозионные испытания меди и сплава в хлоридном растворе с содержанием хлорида натрия 0,01 М и 3,5% в течение 7 суток показали, что можно повысить защитные свойства КАП-25, используя его совместно с МБТ (при их соотношении 7,1:1). Несмотря на отсутствие синергетического защитного действия, он способен подавлять коррозию меди без существенного повышения рН раствора при $C_{\text{ин}} = 0,461$ г/л в 0,01 М NaCl и 1,537 г/л в 3,5% NaCl. Эта ингибирующая смесь способна полностью подавить коррозию сплава МНЖ5-1 в 0,01 М растворе NaCl при $C_{\text{ин}} = 0,6$ г/л и обеспечить высокую степень защиты от коррозии ($Z = 94,5\%$) в 3,5% NaCl при $C_{\text{ин}} = 1,685$ г/л.

Список литературы

1. N. Kovačević, I. Milošev and A. Kokalj, How relevant is the adsorption bonding of imidazoles and triazoles for their corrosion inhibition of copper, *Corros. Sci.*, 2017, 124, 25–34. Doi: [10.1016/j.corsci.2017.04.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.021)
2. N.K. Allam, A.A. Nazeer and E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39, 961–969. doi: [10.1007/s10800-009-9779-4](https://doi.org/10.1007/s10800-009-9779-4)
3. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, 52, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
4. M. Petrović Mihajlović, M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, 10, 1027–1053. [url](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.001)
5. S.M. Milić, M.M. Antonijević and M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, 51, 1228–1237. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
6. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7(3), 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
7. H. Huang, Z. Wang, Y. Gong, F. Gao, Z. Luo, S. Zhang and H. Li, Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3.5wt% sodium chloride solution. *Corros. Sci.*, 2017, 123, 339–350. doi: [10.1016/j.corsci.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.009)
8. H. Otmacic Curkovic, E. Stupnisek-Lisac and H. Takenouti, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corros. Sci.*, 2010, 52(2), 398–405 doi: [10.1016/j.corsci.2009.09.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.026)
9. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin and J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 503, 133–140. doi: [10.1016/S0022-0728\(01\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00384-9)
10. M. Ohsawa and W. Suetaka, Spectro-electrochemical studies of the corrosion inhibition of copper by mercaptobenzothiazole, *Corros. Sci.*, 1979; 19(10), 709–722.
11. G. Rajkumar and M.G. Sethuraman, Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode, *Thin Solid Films*, 2014, 562, 32–36. doi: [10.1016/j.tsf.2014.03.074](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.074).
12. G. Chan-Rosado and M.A. Pech-Canul, Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid, *Corros. Sci.*, 2019, 153, 19–31. doi: [10.1016/j.corsci.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.033)
13. F. Capriolim, A. Martinellim, V. DiCastrom and F. Decker, Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, 693, 86–94. doi: [10.1016/j.jelechem.2013.01.025](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.025)
14. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Inhibitor Properties of Carboxylates and Their Adsorption on Copper from Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, 89(6), 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)

15. E. Abelev, D. Starosvetsky, and Y. Ein-Eli, Enhanced Copper Surface Protection in Aqueous Solutions Containing Short-Chain Alkanoic Acid Potassium Salts, *Langmuir*, 2007, 23, 11281–11288 doi: [10.1021/la701434e](https://doi.org/10.1021/la701434e)
16. G.T. Hefter, N.A. North and S.H. Tan, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions. Part 1. Inhibition of steel, copper and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion*, 1997, 53, 657–667. doi: [10.5006/1.3290298](https://doi.org/10.5006/1.3290298)
17. K. Aramaki and T. Shimura, Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corros. Sci.*, 2004, 46, 313–328. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00156-2)
18. U. Rammelt, S. Köhler and G. Reinhard, Electrochemical characterization of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2011, 53, 3515–3520. doi: [10.1016/j.corsci.2011.06.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.023)
19. D. Lahem, M. Poelman, F. Atmani and M.G. Olivier, Synergistic improvement of inhibitive activity of dicarboxylates in preventing mild steel corrosion in neutral aqueous solutions, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2012, 47, 463–471. doi: [10.1179/1743278212Y.0000000030](https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000030)
20. G. Chan-Rosado and M.A. Pech-Canul, Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid, *Corros. Sci.*, 2019, 153, 19–31. doi: [10.1016/j.corsci.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.033)
21. G. Žerjav and I. Milošev, Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, 9, 2696–2715.
22. A.D. Mercer, The properties of carboxilates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions, *In Proceeding of the 5th Europ. Symp. on Corros. Inhib.*, Ferrara (Italy), 1980, 2, 563–581.
23. Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov and D.B. Vershok, Copper corrosion protection in neutral media by dicarboxylic acid salts, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8(4), 1022–1034. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-13)
24. ТУ 2499-080-05015207-2003. Назначение: добавка к антикоррозионному составу для устранения ржавления металлических поверхностей.
25. ГОСТ 492–2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.
26. R.M. Azzam and N.M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, *North-Holland, Amsterdam*, 1977, 529 p.
27. 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)
28. L. Wang, C. Zhao, M.H.G. Duits, F. Mugele and I. Siretanu, Detection of ion adsorption at solid–liquid interfaces using internal reflection ellipsometry, *Sens. Actuators, B*, 2015, 210, 649–655. Doi: [10.1016/j.snb.2014.12.127](https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.127)

-
29. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russian J. of Phys. Chem A.*, 2017, 91(8), 1414–1421 doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
30. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, N.P. Andreeva and Yu.I. Kuznetsov, Copper protection with sodium salts of lower dicarboxylic acids in neutral aqueous solution. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9(3), 1000–1013 doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-13).
31. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, Yu.I. Kuznetsov, O.Yu. Grafov and N.P. Andreeva, Corrosion inhibition of MNZh alloy with sodium salts of lower dicarboxylic acids in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, 10(1), 349–367 doi: [10.17675/2305-6894-2020-10-1-20](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-1-20)

Protection of copper and MNZh5-1 alloy from corrosion by succinyl and alkenylsuccinic acids salts in chloride solution

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

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation*

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

Abstract

The adsorption, protective and passivating effect of sodium salts of succinic, itaconic and a blend of alkenylsuccinic acids (SKAP-25) on the oxidized surface of copper and copper–nickel alloy MNZh5-1 in neutral buffer and chloride solutions was studied. The adsorption of sodium succinate and itaconate is adequately described by the full Temkin isotherm equation with the value of the free energy of adsorption ($-\Delta G_a^0$) on oxidized copper at $E = 0.0$ V being 77.4 and 65.4 kJ/mol, respectively. The values of ($-\Delta G_a^0$) for these corrosion inhibitors on the preoxidized MNZh5-1 alloy electrode are 89.3 and 58.3 kJ/mol, respectively. Such values of ($-\Delta G_a^0$) suggest chemisorption interaction of these organic anions with the oxidized surface of copper and its alloy. Corrosion tests of copper and alloy MNZh5-1 in solutions for 7 days showed that a formulation of SKAP with the sodium salt of 2-mercaptobenzothiazole.

Keywords: copper, MNZh5-1 alloy, dicarboxylates, adsorption, neutral chloride media, ellipsometry, Temkin isotherm, corrosion.

УДК 621.182.112; 620.193-197

МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫЕ И АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АНТИНАКИПНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

**В.А. Головин*, В.А. Щелков, Н.А. Рашутин, С.А. Тюрина и
В.Л. Демин**

*ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)», 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп.4*

E-mail: golovin@rocor.ru

Аннотация

Проведено изучения процесса накипеобразования для режима интенсивного теплообмена на теплообменных поверхностях с полимерными защитными покрытиями. Рассмотрены возможности модификации антинакипных свойств покрытий с помощью активных гомогенных и микрокапсулированных добавок. Показано, что снижения скорости накипеобразования могут быть использованы микрокапсулированные добавки на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК), а для снижения адгезии накипи к покрытию модификаторы на основе модифицированных силиконов.

На практически важном классе противокоррозионных покрытий для защиты теплообменников показано, что с помощью активных добавок, вводимых в состав промышленного материала для теплопроводных покрытий, можно не только снизить начальную скорость накипеобразования, но и придать покрытию свойства, обеспечивающие реализацию механизма самоотслоения накипного слоя при естественной сушке. Таким образом, активные добавки, применяемые в адаптивных полимерных противокоррозионных покрытиях, могут обеспечивать поддержание не только противокоррозионных, но других важных эксплуатационных свойств “smart” покрытий.

Ключевые слова: полимерные покрытия, антинакипные свойства, микрокапсулированные добавки, самоотслоение накипи

Поступила в редакцию 16.10.2023 г. После доработки 16.10.2023 г.; Принята к публикации 16.10.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-131-141](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-131-141)

Основная часть

Как было показано ранее фосфонаты могут быть эффективными ингибиторами [1,2,3,4,5,6], в том числе в металлонаполненных грунтовочных составах. Однако,

кроме ингибирующих свойств, фосфонаты и, в частности, оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК), обладают также выраженными антинакипными свойствами [7,8,9]. Особенно актуальным вопрос снижения накипи и солевых осадков стоит для перспективных форсированных систем теплообмена [10,11] и систем мембранной водоочистки [12].

Поскольку фосфонаты являются высокоактивными химическими реагентами, их использование в составе материалов адаптивных многокомпонентных полимерных защитных покрытий предпочтительно в микрокапсулированной форме (МКФ). В этой связи был доработан известный процесс [13,14,15,16] получения который, в дополнение к спеканию фосфоната с активированным оксидом алюминия Al_2O_3 и диспергированию до необходимой степени, включал нанесения тонкой оболочки из отверждаемой эпоксидной смолы (рисунок 1).

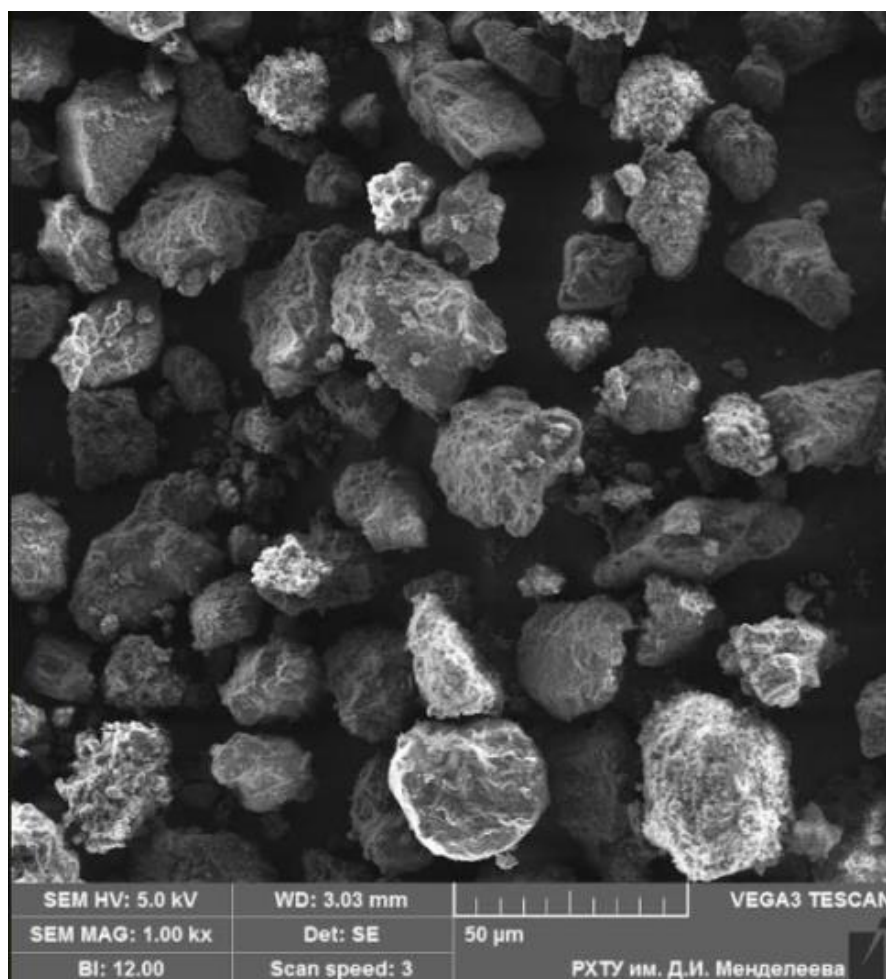


Рисунок 1. Внешний вид микрокапсул (СЭМ)

Такая оболочка предотвращает неконтролируемое взаимодействие с компонентами полимерной основы, но в присутствие воды и водных растворов сохраняет проницаемость для выхода фосфоната, что иллюстрируется на рисунке 2.

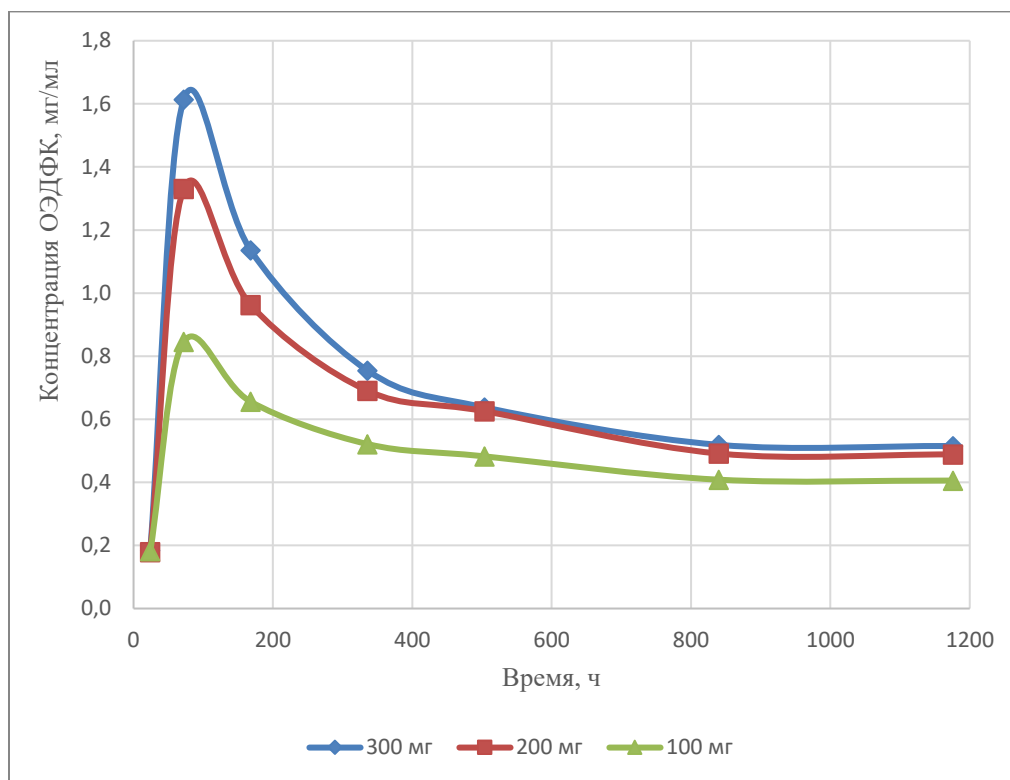


Рисунок 2. Кинетика высвобождения ОЭДФК из МК в 3% раствор NaCl из навесок МК 300, 200 и 100 мг

Базовым полимерным покрытием для исследования было выбран единственный на сегодняшний день промышленно выпускаемый компаунд для противокоррозионной защиты теплообменных поверхностей “РОКОР-8095 ТТ”. Микрокапсулированный фосфонат вводился в материал указанного покрытия перед нанесением. Кроме микрокапсулированного ОЭДФК в работе испытывались ряд традиционных и новых активных добавок на основе: карбоновых кислот; спиртов теломеров; силиконовых сополимеров и алифатических аминов; перфторэнантовая кислота (ПФЭК); фторированный спирт теломер пЗ (1,1,7 тригидрододекафторгептиловый спирт); 9,8% р-р ОДА (октадециламин), модифицированный полидиметилсилоксан (PDMS-M), силиконовая добавка “DOW 28” и силиконовый полиэфирный сополимер–“DOW 54 Additive”.

Исследование накипеобразования проводили на лабораторной установке, которая имитирует работу пластинчатого теплообменника в форсированном режиме (рисунок 3).

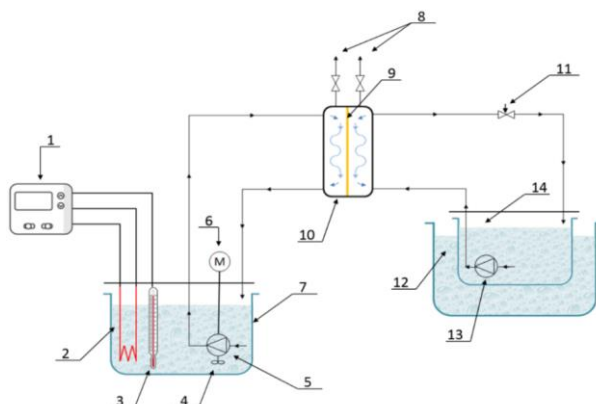


Рисунок 3. Схема испытательной установки для ускоренного накипеобразования: 1 – терморегулятор микропроцессорный; 2 – ТЭН; 3 – термодатчик ДТС 105 (Pt100); 4 – импеллер; 5 – насос центробежный; 6 – двигатель асинхронный для привода насоса и импеллера; 7 – теплоизолированная емкость с греющей средой; 8 – краны для развоздушивания и опорожнения ячейки; 9 – образец; 10 – ячейка испытательная; 11 – вентиль регулирующий; 12 – теплоизолированная емкость рубашки охлаждения; 13 – насос циркуляционный; 14 – емкость с “рассолом” (раствор бикарбоната кальция)

Образцы для испытаний на образование накипи представляли собой латунную пластину марки Л69 с размерами 145x100 мм, на часть которой наносилось полимерное покрытие (рисунок 4). Формирование накипи осуществляли в течение 2 часов, температура рабочего раствора бикарбоната Na на входе в ячейку составляла 92,5 °С, температура охлаждающей воды = 30 °С (рисунок 5).

По завершении ускоренных испытаний исследуемые образцы подвергались оценке равномерности образовавшегося слоя образований при помощи стереоскопического микроскопа МСП-1 и видеокамеры-окуляра, толщинометрии с использованием толщиномера покрытий “Константа К5” (таблица 1).



Рисунок 4. Образец с нанесенным покрытием. Слева – стандартное покрытие Р-8595ТТ, справа – модифицированное покрытие с 1% МК ОДЭФК.

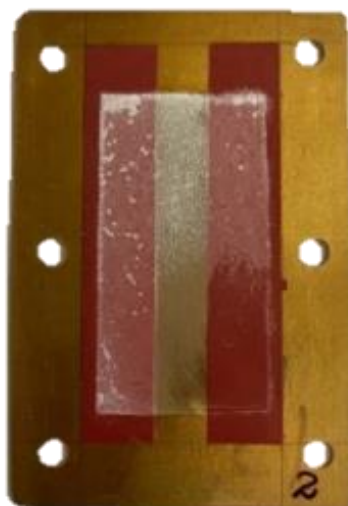
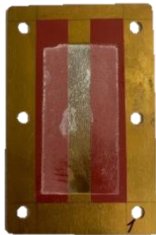
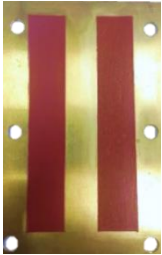
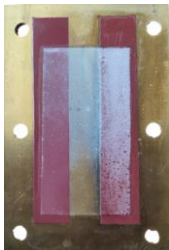


Рисунок 5. Образец с полученным слоем накипи. Слева—толщина слоя накипи на стандартном покрытии, равная 14,4 мкм; справа—толщина слоя накипи равна 7 мкм; в средней части—толщина слоя накипи равна 20 мкм

Таблица 1. Результаты лабораторного тестирования влияния активных добавок на скорость накипеобразования на полимерном противокоррозионном композиционном покрытии РОКОР-8095ТТ

№ образца	Состав покрытия	Образец до испытания	Ср. толщина покрытия, мкм		Образец после испытания	Ср. толщина накипного слоя, мкм		
			Исх. Пк	Модиф. Пк		Исх. Пк	Модиф. Пк.	% от НМ
1	Микрокапсулы ОЭДФК (0,5%)		34,6	32,4		19,6	19,2	0
2	Микрокапсулы ОЭДФК (1%)		38	35,6		14,4	7	-51

Продолжение таблицы 1.

№ образца	Состав покрытия	Образец до испытания	Ср. толщина покрытия, мкм		Образец после испытания	Ср. толщина накипного слоя, мкм		
			Исх. Пк	Модиф. Пк		Исх. Пк	Модиф. Пк.	% от НМ
3	Триполифосфат (1%)		42	31,6		38,4	23,8	-38
4	Полифосфат (1%)		96,8	104,6		18,6	6,8	-63
5	ПФЭК. Добавка вводится в состав покрытия		41,2	39		58,5	50,5	-15,8
6	Спирт теломер пЗ. Добавка вводится в состав покрытия		63,2	64,2		75,7	83,7	+ 11

Продолжение таблицы 1.

№ образца	Состав покрытия	Образец до испытания	Ср. толщина покрытия, мкм		Образец после испытания	Ср. толщина накипного слоя, мкм		
			Исх. Пк	Модиф. Пк		Исх. Пк	Модиф. Пк.	% от НМ
7	PDMS-M. Добавка вводится в состав покрытия		45,2	35		57,4	48,2	-19
8	DOW 28 additive. Добавка вводится в состав покрытия		60	44,5		66,4	62	-7
9	9,8% р-р ОДА (октадециламин) с этанолом. Наносилась на готовое покрытие		32,4	33,3		49	40,7	-20
10	DOW 54 additive. Добавка вводилась в состав покрытия		30,2	53,7		39,8	53,8	+35

Сводные данные по толщине накипного слоя различных систем приведены на гистограмме (рисунок 6).

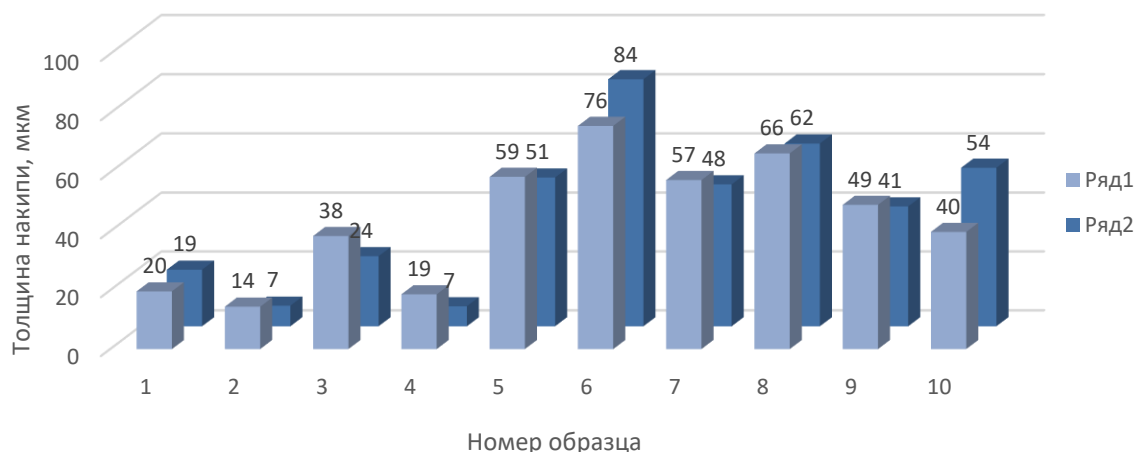


Рисунок 6. Сводная гистограмма образцов после испытаний на образование накипи. Ряд 1 – не модифицированное покрытие, ряд 2 – модифицированное покрытие.

Как видно, из приведенных данных, действие активных добавок на процесс накипеобразования является разнообразным. Часть из них существенно снижает скорость накипеобразования (МК ОЭДФК, полифосфат), в то время как другие (DOW 54, спирт-теломер n3) могут способствовать росту накипеобразования.

Среди полученных результатов особенно следует отметить поведение системы с покрытием, модифицированным силиконовой добавкой “PDMS-M”. Во-первых, указанная добавка, вводимая в состав покрытия, несколько снижает (на 19%) скорость роста накипи. Но более интересно, то, что в процессе сушки при комнатной температуре слой накипи на образце покрытия “РОКОР-8095ТТ” с добавкой “PDMS-M” становится само-отслаивающимся (рисунок 7).

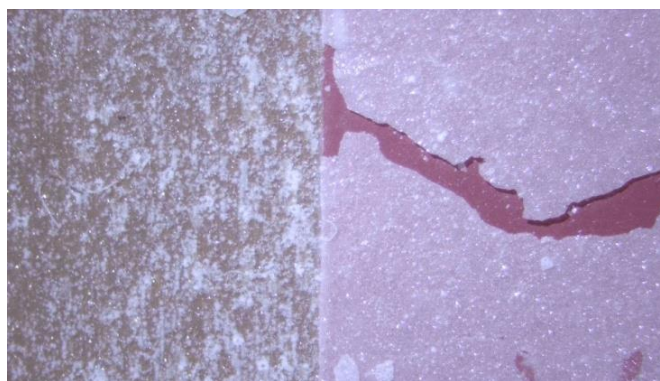


Рисунок 7. Само-отслаивающийся в процессе сушки при комнатной температуре слой накипи на образце покрытия РОКОР–8095ТТ с добавкой PDMS-M, введенной в состав

Наиболее вероятной причиной эффективности кремнийорганических добавок является придание антиадгезионных свойств поверхности модифицированного покрытия, что снижает механическую устойчивость слоя высыхающей накипи на модифицированном покрытии.

Полученные результаты по применению активных добавок на практически важном классе противокоррозионных покрытий для защиты теплообменников показали, что с помощью активных добавок можно не только снизить скорость накипеобразования, но и придать покрытию свойства, обеспечивающие реализацию механизма само-отслоения накипного слоя. Таким образом, активные добавки, применяемые в адаптивных полимерных противокоррозионных покрытиях, могут обеспечивать поддержание не только противокоррозионных, но других важных эксплуатационных свойств “smart” покрытий.

Список использованных источников

1. Ю.И. Кузнецов, Фосфонатные ингибиторы коррозии: механизм действия и перспективы их усовершенствования, *Коррозия: материалы, защита*, 2005, 7, с. 15–20.
2. T. Fong., D.J. Burton and D.J. Pietrzyk, Determination of Formation Constants of Calcium Complexes of Difluoromethylenediphosphonic Acid and Related Diphosphonates, *Anal. Chem.*, 1983, 55, p. 1090–1094.
3. Г.Я. Рудакова и А.А. Кугушев, Применение фосфонатов для стабилизационной обработки воды в системах теплоснабжения, *Новости теплоснабжения*, 2007.
4. С.Н. Степин, О.П. Кузнецова, А.В. Вахин и Б.И. Хабибрахманов, Применение фосфорсодержащих комплексонов и комплексонов в качестве ингибиторов коррозии металлов, *Вестник Казанского технологического университета*, 2012, 13, с. 88–98.
5. В.А. Журавлев, Ф.Ф. Чаусов и С.С. Савинский, Влияние фосфонатов на образование кристаллических и аморфных фаз карбоната кальция в водных растворах, *Журнал «С.О.К.»*, 2006, 7, с. 28–31.
6. Б.Н. Дрикер, С.А. Тарасова и А.Н. Обожин, Комплексный ингибитор солеотложений, коррозии и биообрастаний на основе органических фосфонатов, *Энергосбережение и водоподготовка*, 2010, 1, с. 4–6.
7. Патент США N 4206075, кл. 252-389, 1980.
8. Патент 937354, Состав для обработки охлаждающей воды, В.П. Маклакова, Ю.И. Куделин, Л.С. Сероокая, В.А. Тимонин, Б.И. Бихман, И.В. Рудомино, Дополнительное к авт. свид-ву. Заявлено 28.11.1980 N 3211337/23-26, опубликовано 23. 06. 82. бюллетень 3ф 23. УДК 663.632. .7(088.8).
9. Н.Г. Шагиев, Термодинамический анализ процессов в водных контурах электростанций при химических очистках с использованием композиций на основе комплексонов, *Проблемы энергетики*, 2003, 11, с. 82–88.

-
10. С.В. Гнеденков, А.Н. Минаев, Л.В. Лысенко, В.К. Шаталов, Е.И. Шапкина и С.Л. Лысенко, Исследование накипеобразования в перспективных форсированных теплообменных системах, *Наукоемкие технологии*, 2013, 7, с. 26–34.
 11. С.В. Гнеденков, А.Н. Минаев, С.Л. Синеврюхов, Д.В. Машталяр и С.В. Мялов, патент 000224_000128_0000102117_20110210_U1_RU «Установка для исследования накипеобразования»
 12. Н.-J. Oh, Y.-K. Choung, S. Lee, J.-S. Choi, T.-M. Hwang and J.H. Kim, Scale formation in reverse osmosis desalination: model development, *Desalination*, 2009, **238**, p. 333–346.
 13. В.А. Щелков, А.Б. Ильин, С.А. Добриян., В.Б. Лукин и В.А. Головин, Предотвращение накипеобразования и коррозии теплообменных трубок конденсаторов пара полимерными покрытиями, *Практика противокоррозионной защиты*, 2018, **88**, с. 7–15.
 14. В.А. Головин, С.А. Тюрина и В.А. Щелков, Современные подходы к снижению накипеобразования в теплообменном оборудовании, *Russian technological journal*, 2022, **2**, с. 93–102
 15. А.Б. Ильин, В.А. Щелков, С.А. Добриян, В.Б. Лукин и В.А. Головин, Полимерные покрытия для защиты теплообменных трубок конденсаторов пара от коррозии и солеотложений, *Международный научно-исследовательский журнал*, 2018, № 5, с. 69–75.

MICROCAPSULATED AND ACTIVE ADDITIVES TO ENHANCE THE ANTI-SCALE PROPERTIES OF POLYMER ANTICORROSIVE COATINGS

**V.A. Golovin,* V.A. Shchelkov, N.A. Rashutin, S.A. Tyurina and
V.L. Demin**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of
Sciences, 119071, Moscow, Leninsky prospect, 31, bldg.4
E-mail: golovin@rocor.ru*

Annotation

The process of scale formation for the regime of intensive heat exchange on heat exchange surfaces with polymer protective coatings has been studied. The possibilities of modifying the anti-scale properties of coatings with the help of active homogeneous and microcapsulated additives are considered. It is shown that microcapsulated additives based on oxyethylidenediphosphonic acid (OEDFC) can be used to reduce the rate of scale formation, and modifiers based on modified silicones can be used to reduce the adhesion of scale to the coating.

On the practically important class of anticorrosive coatings for the protection of heat exchangers, it is shown that with the help of active additives introduced into the composition of industrial material for heat-conducting coatings, it is possible not only to reduce the initial rate of scale formation, but also to give the coating with

Keywords: *polymer coatings, anti-scale properties, microcapsulated additives, scale self-delamination*

УДК 620.193.2

Защитные свойства ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне ИФХАН–80

И.А. Гедвилло,¹ А.С. Жмакина,¹ В.А. Карпов,² Д.С. Микуров²
и Н.Н. Андреев^{1*}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект 31, корп. 4, Москва, 119071

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
Ленинский проспект 33, Москва, 119071

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

Аннотация

Сотрудниками Института физической химии и электрохимии Российской академии наук разработан ингибитор коррозии арматурной стали в бетоне ИФХАН–80. Это нетоксичный и негорючий состав, на основе отечественного сырья. Его функциональные свойства были детально изучены в лабораторных и полевых условиях умеренного климата. ИФХАН–80 широко используется на практике, но опыта его применения в тропиках не было. В данной работе коррозионными и электрохимическими методами была изучена способность ИФХАН–80 к контактной защите стальной арматуры в тропических условиях. Была показана высокая эффективность ингибитора даже для бетонов с высоким содержанием хлоридов.

Ключевые слова: бетон, коррозия арматуры, ингибиторы коррозии ИФХАН–80, натурные испытания, тропики.

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.; После доработки 20.11.2023 г.; Принята к публикации 20.11.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-142-150](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-142-150)

Введение

Защита от коррозии стальной арматуры в бетоне – важная техническая задача [1, 2].

Поровая жидкость бетона характеризуется высокой щелочностью, обеспечивающей в обычных условиях пассивность металла. Однако снижения pH среды в порах бетона из-за его карбонизации, проникновение в бетон химических реагентов (в первую очередь хлоридов) извне, а также нарушение технологии бетонных работ могут привести к инициированию коррозии.

На сегодняшний день разработаны различные способы и материалы, позволяющие замедлить коррозию арматуры в бетоне и продлить срок службы сооружений. Важное место среди них занимают ингибиторы коррозии – соединения и их композиции, способные при введении в агрессивную среду тормозить коррозию, не меняя при этом концентрации основных агрессивных веществ [3].

Ингибиторы коррозии стальной арматуры в бетоне бывают контактные и мигрирующие [4–6]. Контактные ингибиторы вводятся в бетон с водой затворения при создании железобетонных конструкций, предназначенных для эксплуатации в жестких условиях. Мигрирующие ингибиторы наносятся на поверхность бетона при ремонтно–восстановительных работах, впитываются в него и, достигая стальной арматуры, замедляют ее коррозию.

Сотрудниками Института физической химии и электрохимии РАН разработан эффективный ингибитор коррозии стальной арматуры в бетоне ИФХАН–80. Это нетоксичный и негорючий препарат на основе российского сырья. Товарной формой продукта является 30% водный раствор ингибитора. Он универсален и может использоваться и как контактный, и в качестве мигрирующего ингибитора. Его функциональные свойства подробно изучены в лабораторных и натурных условиях средней полосы [7–13]. Разработчики считают, что ИФХАН–80 может применяться, по крайней мере, для контактной защиты стальной арматуры в бетоне и в тропиках. Однако тропический климат весьма специфичен и отличается высокой коррозивностью, а прямое подтверждение эффективности ИФХАН–80 в этих условиях отсутствовало. На восполнение этого пробела направлено данное исследование. Его цель – натурные испытания эффективности ИФХАН–80 как контактного ингибитора в условиях тропиков. Защитные свойства этого препарата как мигрирующего ингибитора будут рассмотрены нами в отдельной публикации.

Методика эксперимента

Для испытаний были изготовлены железобетонные образцы размером 160×40×40 мм, с сердечниками из стальных прутков диаметром 6,5 мм и длиной 120 мм. Использовали цемент Старооскольского завода (РФ), песок, просеянный через сито с размером ячейки 2 мм, и арматурную сталь 08пс. Стальные стержни были полностью скрыты слоем бетона. В его состав во всех случаях вводили хлорид натрия в количестве 3% от массы цемента. Такое содержание хлорида, превышающее обычно встречающееся на практике, было выбрано для оценки предельных возможностей ингибитора. В третью часть образцов дополнительно с водой затворения вводили 1,5% (в пересчете на активное вещество) ИФХАН–80. Еще одна треть образцов содержала 3% ингибитора.

Образцы экспонировали под навесом на коррозионной станции (Вьетнам) на протяжении 31 или 44 месяцев. После экспозиции коррозионно–электрохимическое состояние стали оценивали в соответствии с ГОСТ 31383–2008 [14].

Для этого образцы выдерживали сутки в водопроводной воде под вакуумом. Далее, скалывая бетон, обнажали с одного края образцов арматурные стержни, помещали образцы в электрохимическую ячейку с водой, подключали к ним потенциостат П–5848 и снимали анодные поляризационные кривые. Все величины потенциалов (E) фиксировали относительно хлоридсеребряного электрода. Вспомогательным электродом служила пластина из нержавеющей стали. Поляризацию проводили, смещая E на 0,1 В каждую минуту от стационарного значения до 1 В. После достижения этого E поляризацию отключали.

В ходе опытов фиксировали плотность анодного тока при $E=0,3$ В (i^*) и значения E арматурной стали спустя минуту после отключения поляризации (E^*). Значения i^* и E^* в соответствии с [6] служат критериями при оценке состояния арматуры. Если $i^*>25$ мкА/см², а $E^*<0,005$ В считается, что арматура находится в активном состоянии. При $i^*<10$ мкА/см², и $E^*>0,005$ В принято говорить о пассивном состоянии арматуры. i^* лежащие в диапазоне от 10 до 25 мкА/см² свидетельствуют о промежуточном (активно–пассивном) состоянии стали.

Кроме электрохимической оценки, об эффективности ингибиторов судили по состоянию поверхности стальных стержней после экспозиции образцов в коррозивных условиях. Бетон с арматуры скалывали полностью и определяли площади прокорродировавшей поверхности металла

Экспериментальные данные и их обсуждение

Кривые анодной поляризации арматурной стали после 31 месяца выдержки образцов в коррозивных условиях приведены на Рисунке 1, а характеризующие состояние стали величины i^* и E^* в Таблице 1.

Как видно на Рисунке 1 на анодных поляризационных кривых стали фоновых образцов, не содержащих в своем составе ингибитор, отсутствует выраженная область пассивности. Смещение потенциала в положительную сторону ведет к резкой интенсификации растворения металла. При этом значение i^* , хотя и лежит в диапазоне значений, характеризующих пассивный металл, близко к его верхней границе (Таблица 1).

После отключения поляризации E падал и через минуту достигал значения $-0,220$ В, которое характеризует активное состояние металла.

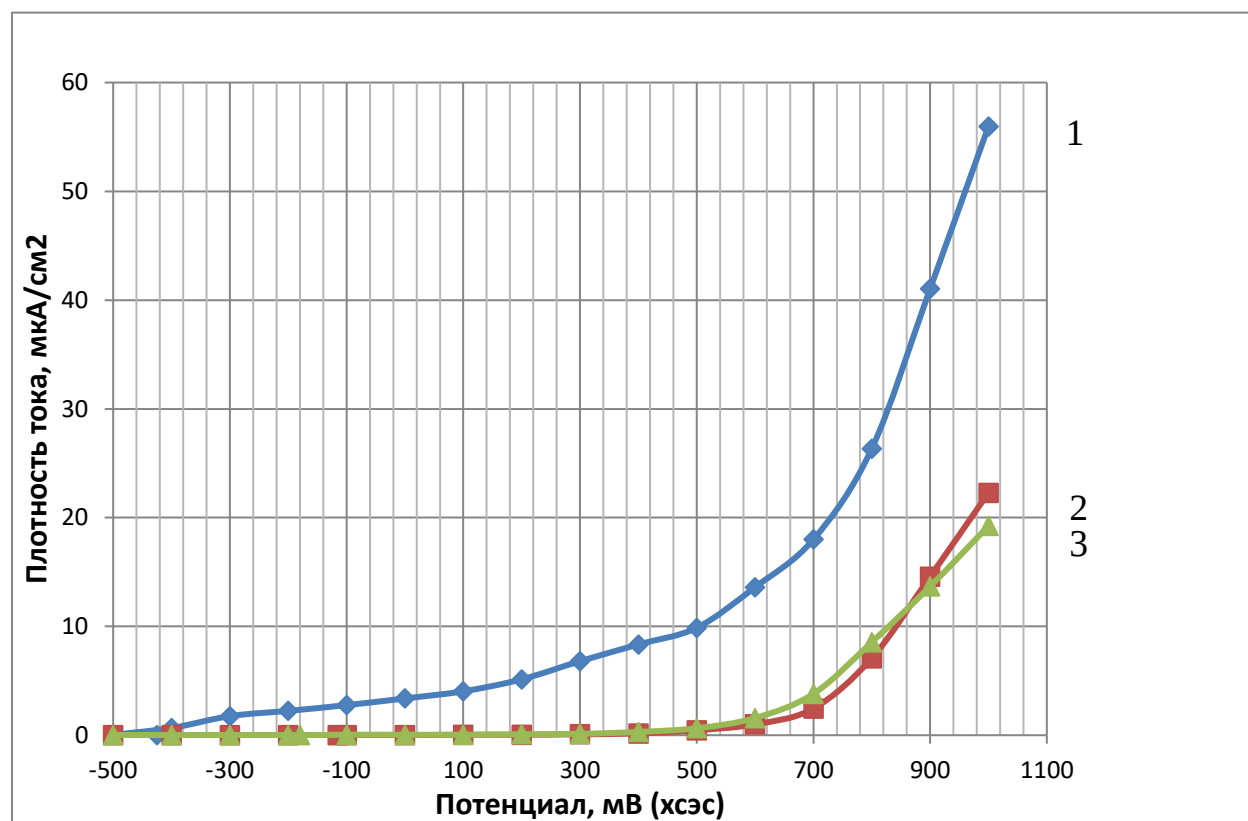


Рисунок 1. Кривые анодной поляризации арматурной стали образцов содержащих 3% хлорида натрия и добавки ингибитора ИФХАН–80: 0% (кр.1), 1,5% (кр.2) и 3% (кр.3), выдержанных в коррозивных условиях 31 месяц.

Таблица 1. Характеристические значения кривых анодной поляризации арматурной стали для образцов, выдержанных в коррозивных условиях 31 месяц.

Способ обработки бетона и дозировка ингибитора	i^* , мкА/см ²	E^* , В
Образцы, не подвергавшиеся обработке ингибитором	6,8	–0,220
1,5% ИФХАН–80, введенного с водой затворения	0,1	0,490
3% ИФХАН–80, введенного с водой затворения	0,1	0,470

Таким образом, по одному из предложенных /е/ критериев (E^*) состояние металла фоновых образцов характеризуется как активное, по другому (i^*) – как пассивное, близкое к активно–пассивному. Опыт работ авторов свидетельствует: если хотя бы один из рассматриваемых критериев указывает на активное состояние металла, его следует считать активным.

Этот вывод подтверждается результатом осмотра стальных стержней фоновых образцов после испытаний. После экспозиции в течение 31 месяца в коррозивной среде образцы продолжали ржаветь. Спустя 31 месяц экспозиции образцов на станции

коррозионные поражения занимали 29% поверхности образца, а спустя 44 месяца – уже 37%.

Введение ИФХАН–80 в бетон заметно снижало токи анодного растворения стали. На поляризационных кривых присутствовали области пассивности. Состояние металла, оцененное по величинам i^* и E^* , также характеризуется как пассивное.

Кривые анодной поляризации арматурной стали после 44 месяца выдержки образцов в коррозивных условиях приведены на Рисунке 2, а величины i^* и E^* в Таблице 2.

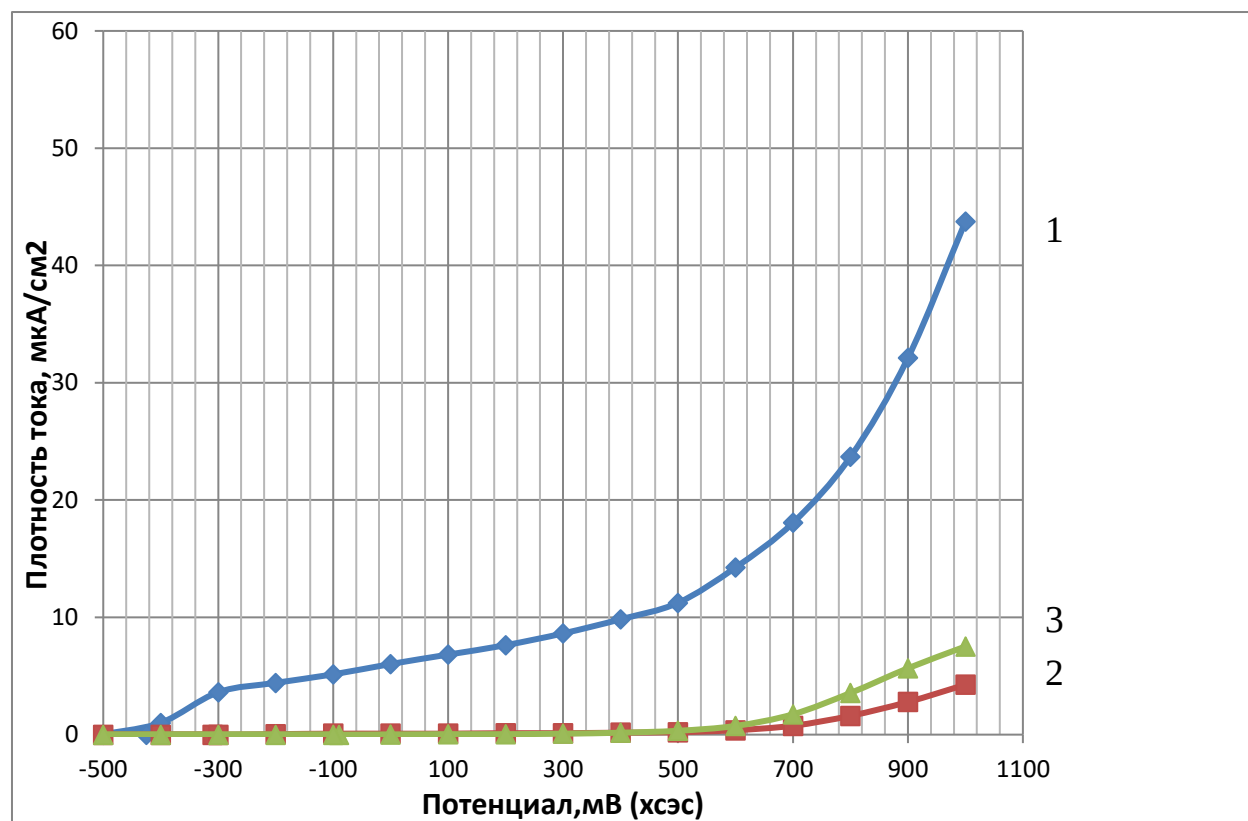


Рисунок 2. Кривые анодной поляризации арматурной стали для образцов содержащих 3% хлорида натрия и добавки ингибитора ИФХАН–80: 0% (кр.1), 1,5% (кр.2) и 3% (кр.3), выдержанных в коррозивных условиях 44 месяца.

Таблица 2. Характеристические значения кривых анодной поляризации арматурной стали для образцов, выдержанных в коррозивных условиях 44 месяца.

Способ обработки бетона и дозировка ингибитора	i^* , мкА/см ²	E^* , В
Образцы, не подвергавшиеся обработке ингибитором	8,6	–0,010
1,5% ИФХАН–80, введенного с водой затворения	0,1	0,400
3% ИФХАН–80, введенного с водой затворения	0,1	0,480

Вид поляризационных кривых спустя 44 месяца экспозиции в коррозивных условиях фактически повторяет вид зависимостей на Рисунке 2. Для фоновых образцов характерны достаточно высокие значения плотностей тока растворения стали. Введение в бетон ингибитора резко тормозило анодный процесс.

Состояние металла, фоновых образцов по величинам E^* характеризуется как активное, а по i^* – как пассивное. Тем не менее, значения i^* близки показателям, свойственным активно–пассивному состоянию.

Величины E^* и i^* свидетельствуют о пассивности арматурной стали образцов, содержащих ИФХАН–80.

Дополнительную информацию об эффективности ИФХАН–80 дает осмотр арматурных стержней после экспозиции в течение 44 месяцев в коррозивных условиях. Фотографии стержней приведены на Рисунке 3.

В отсутствии ингибитора сталь в хлоридсодержащем бетоне интенсивно корродировала. По окончании опыта продукты коррозии покрывали 37% поверхности. Введение в бетон ИФХАН–80 значительно улучшало коррозионное состояние металла. Площадь прокорродировавшей поверхности сокращалась до 5% при концентрации ингибитора 1,5% и до 0,6% при концентрации 3%.



Рисунок 3. Внешний вид арматурных стержней после 44 месяцев экспозиции образцов с 3% хлорида натрия в тропиках. 1 – образцы, не содержащие ингибитора, 2 – образцы, содержащие 1,5% ингибитора, 3 – образцы, содержащие 3% ингибитора.

Таким образом, результаты натурных испытаний подтверждают эффективность ингибитора коррозии ИФХАН–80 в хлоридсодержащем бетоне в условиях тропиков.

Вывод

Ингибитор ИФХАН–80 в условиях тропиков обеспечивает эффективную контактную защиту от коррозии стальной арматуры железобетонных изделий с высоким содержанием хлоридов.

Список литературы

1. С.Н. Алексеев, *Коррозия и защита арматуры в бетоне*, М.: Изд. литературы по строительству, 1968, 231 с.
2. С.Н. Алексеев, В.Б. Ратинов, Н.К. Розенталь и Н.М. Кашурников, *Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях*, М.: Стройиздат, 1985, 272 с.
3. ISO 8044–1989 Corrosion of metals and alloys, Vocabulary, www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:8044:ed-5:v1:en.
4. B. Mikšić, L. Gelner, D. Bjegović and L. Sipos, Migrating Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete, *In Proceedings of the 8th European Symposium on Concrete Inhibitors*, University of Ferrara, Italy, 1995.
5. J. Tritthart, Transport of a surface–applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete, *Cem. Concr. Res.*, 2003, 33, no 6, 829–834. doi: [10.1016/S0008-8846\(02\)01067-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01067-0).
6. N.N. Andreev, E.V. Starovoitova, I.A. Gedvillo and A.S. Zhmakina., Physicochemical principles for the creation of migrating corrosion inhibitors, *Eurocorr 2010. The European corrosion congress, From the Earth's Depths to Space Heights, 13–17 September 2010 Congress Center of World Trade Center Moscow, European Federation of Corrosion Event*, 2010, no 324, p. 303.
7. Е.В. Старовойтова, Н.Н. Андреев, И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, В.Ф. Степанова, Л.П. Харитоновна и Т.Л. Зими́на, О влиянии мигрирующего ингибитора коррозии ИФХАН–80 на электрохимическое поведение арматурной стали в бетоне, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, no 8, 31–32.
8. N.N. Andreev, D.S. Bulgakov, I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina and S.S. Vesely, On penetration of IFKhAN–80 migrating corrosion inhibitor into cement stone, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, 3, no 4, 238–245. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-4-238-245](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-238-245).
9. Н.Н. Андреев, Д.С. Булгаков, И.А. Гедвилло и А.С. Жмакина, О проникновении в цементный камень мигрирующего ингибитора коррозии ИФХАН–80, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, no 12, 24–28.

-
10. В.Ф. Степанова, Т.Л. Зимина и Л.П. Харитонова, О влиянии ингибитора коррозии ИФХАН–80 на коррозионно–электрохимическое поведение арматурной стали в бетоне. Сравнительные испытания, *Практика коррозионной защиты*, 2014, 1, по 71, 14–17.
 11. N.N. Andreev, I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina, D.S. Bulgakov and S.S. Vesely, Environmental testing of the efficiency of IFKhAN–80, an inhibitor for corrosion protection of steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, 5, no 4, 319–324. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-2).
 12. Н.Н. Андреев, И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина и Д.С. Булгаков, Натурные испытания эффективности ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне ИФХАН–80, *Коррозия: материалы, защита*, 2016, по 3, 21–24.
 13. И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина и Н.Н. Андреев, Натурные испытания ингибиторов коррозии стальной арматуры в бетоне, *Международная конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии» посвященная памяти Вигдоровича В.И. Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В.*, 2019, 92–95.
 14. ГОСТ 31383–2008, *Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний*, М.; Стандартинформ, 2010, 40с.

Protective properties of the corrosion inhibitor of steel reinforcement in concrete IFKhAN–80

**I.A. Gedvillo,¹ A.S. Zhmakina,¹ V.A. Karpov,² D.S. Mikurov²
and N.N. Andreev^{1*}**

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

²A.N. Severtsev Institute of Ecology and Evolution Problems, Russian Academy of
Sciences, Leninsky pr. 33, 119071 Moscow, Russian Federation

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

Abstract

The corrosion of reinforcement steel in concrete is a serious and widespread problem in construction. Inhibitors play an important role in protection against it. The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences has developed an inhibitor against corrosion of reinforcement steel in concrete named IFKhAN–80. It is a non–toxic and non–flammable formulation based on raw materials available in Russia. Its functional properties have been studied in detail under laboratory and field conditions of moderate climate. IFKhAN–80 is widely used in practice, but there was no experience of its application in the tropics. The ability of IFKhAN–80 to provide contact protection of reinforcement of steel reinforcement under tropical conditions has been studied in this work by corrosion and electrochemical methods. The high efficiency of the inhibitor even for concretes with high chloride content was shown.

Keywords: concrete, corrosion of steel reinforcement, corrosion inhibitors, IFKhAN–80, field tests, tropical climate.

УДК 620.197.3

Коррозия меди в растворах лимонной кислоты*

Я.Г. Авдеев,^{1*} К.Л. Анфилов² и Ю.И. Кузнецов¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071,

²Калужский филиал федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московский
государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный
исследовательский университет)», ул. Баженова. 2, Калуга, 248000.

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Изучена коррозия меди в свободно аэрируемых растворах лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$) при $20 \pm 2^\circ C$. Скорость коррозии меди в таких растворах существенно не зависит от длительности контакта меди с агрессивной средой (1–20 сут.) и концентрации $C_6H_8O_7$ (0,001–2 М) в ней. Агрессивность растворов $C_6H_8O_7$ в отношении меди усиливается при переходе от статических сред к средам, перемешиваемым магнитной мешалкой. Агрессивность растворов $C_6H_8O_7$ в отношении металлической меди также повышает наличие в них продукта коррозии – катионов $Cu(II)$. Этот эффект особенно заметен при контакте её с коррозионной средой, перемешиваемой магнитной мешалкой. Для защиты меди в свободно аэрируемых растворах $C_6H_8O_7$ рекомендовано производное триазола – ингибитор ИФХАН-92. Эффективность этого ингибитора существенно не зависит от длительности контакта металла с агрессивной средой, содержания в ней $C_6H_8O_7$, и гидродинамических характеристик раствора. Важным свойством ИФХАН-92 является сохранение им защитного действия в отношении металлической меди даже в случае накопления в коррозионной среде катионов $Cu(II)$, что проявляется не только в статических, но и динамических средах. Зависимость скорости коррозии меди от интенсивности перемешивания коррозионной среды в свободно аэрируемых растворах 2 М $C_6H_8O_7$ и 2 М $C_6H_8O_7 + 0,05$ М $Cu(II)$ в отсутствии и присутствии ингибитора коррозии описывается уравнением $k = a + b \cdot n^{1/2}$, где a и b – эмпирические параметры, n – частота вращения магнитной мешалки. Добавки ИФХАН-92 снижают параметры a и b этого уравнения.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы коррозии, медь, лимонная кислота, катионы меди (II), триазол.

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.; После доработки 11.12.2023 г.; Принята к публикации 11.12.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-151-165](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-151-165)

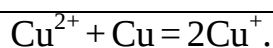
* Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

Введение

Наряду с растворами соляной и серной кислот, растворы лимонной кислоты являются технологическими жидкостями для удаления с поверхности металлов минеральных загрязнений и продуктов коррозии [1]. Преимуществом лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$), по сравнению с растворами HCl и H_2SO_4 , является ее низкая коррозионная агрессивность в отношении важнейших конструкционных материалов – сталей, что позволяет использовать их при промышленной эксплуатации, в отличие от неорганических кислот, без дополнительной ингибиторной защиты [2]. Часто контактирующее с растворами кислот технологическое оборудование частично или полностью изготавливается из меди или сплавов на ее основе. Коррозионная стойкость меди в растворах HCl и H_2SO_4 , а также возможность ее ингибиторной защиты в этих средах широко обсуждается [3–15]. Часто для защиты меди в растворах кислот применяют производные триазолов [16–24]. Напротив вопрос устойчивости меди в растворах $C_6H_8O_7$ и возможные пути ее противокоррозионной защиты в доступной нам литературе редко освещаются [25–28]. Выполненные нами ранее исследования по коррозионной устойчивости низкоуглеродистой стали в растворах $C_6H_8O_7$ показали возможность ее эффективной защиты в этой среде композициями на основе производного триазола – ингибитора ИФХАН-92 [29]. ИФХАН-92 проявил себя как хороший замедлитель коррозии меди в растворах уксусной кислоты [30]. Полученный результат позволяет надеяться, что его применение также позволит обеспечить эффективную защиту меди в растворах $C_6H_8O_7$.

Необходимо оговориться, что непосредственная реакция металлической меди с лимонной кислотой невозможна. На это указывает анализ диаграммы Пурбе для системы $Cu-H_2O$ –цитрат анионы (Рисунок 1) [31]. Нижний предел устойчивости воды лежит в области потенциалов ниже границы устойчивости металлической меди. При таком расположении границы устойчивости меди отсутствует область, где одновременно термодинамически неустойчиво ее металлическое состояние, но устойчив газобразный водород. Отсутствие такой области на диаграмме указывает на термодинамическую невозможность реакции металлической меди с водной средой с выделением газобразного водорода. Напротив, при потенциалах, выше граница устойчивости металлической меди, но ниже верхнего предела устойчивости воды, термодинамически неустойчивы металл и молекулярный кислород. Как результат, для металлической меди, находящейся в водной среде, содержащей растворенный молекулярный кислород, возможно их взаимодействие. В кислых средах для системы $Cu-H_2O$ –цитрат анионы такое взаимодействие будет приводить к образованию цитрата $Cu(II)$ или цитратных комплексов катиона $Cu(II)$.

Таким образом, коррозия меди будет протекать лишь при наличии в коррозионной среде растворенного атмосферного кислорода, который будет выступать в роли ее окислителя. Логично предположить многостадийность такого коррозионного процесса. Важно отметить, что конечные продукты коррозии – растворимые соединения $Cu(II)$ также будут участвовать в разрушении металла. При накоплении соединений $Cu(II)$ в растворе становится возможной их реакция с металлической медью [32]:



В свою очередь, образующиеся соединения Cu(I) в растворе будут обратно окисляться кислородом до катионов Cu(II). В целом такой эффект со временем должен привести к ускорению коррозии меди. Известно, что в растворах кислот, содержащих дополнительные окислители (кислород, катионы металлов), участие последних в коррозионном процессе металла связано с растормаживанием ими катодного процесса. При этом восстановление таких дополнительных окислителей происходит с диффузионным контролем [33]. Поскольку в рассматриваемой нами коррозионной системе окислителями является кислород и катионы Cu(II) можно сделать предположение, что в целом коррозия будет реализовываться с диффузионным контролем, а его скорость должна зависеть от гидродинамических параметров коррозионной среды.

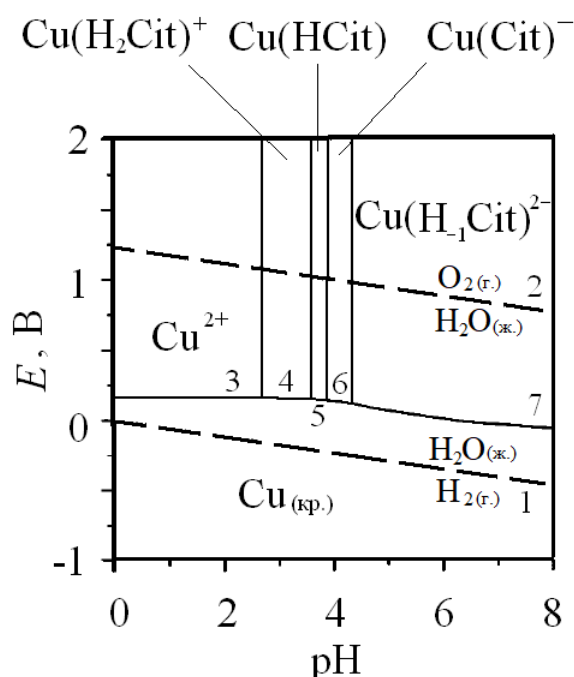


Рисунок 1. Фрагмент E – pH диаграммы системы Cu – H_2O – $0,1$ М цитрат анионы при 25°C и $101,3$ кПа общего давления [31]. Твердой фазой является металлическая медь. Поля устойчивости приводятся для случая, когда активная концентрация растворенной меди составляет 10^{-6} моль/л. 1 – нижний предел устойчивости воды; 2 – верхний предел устойчивости воды; 3, 4, 5, 6, 7 – граница устойчивости металлической меди, находящейся в равновесии с ее растворимыми соединениями. Лимонная кислота $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ – H_3Cit , цитрат анион $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-})$ – Cit .

В связи со сказанным выше, представляется целесообразным изучить закономерности коррозии меди в растворах $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, а также рассмотреть возможность ее ингибиторной защиты. В качестве ингибитора коррозии кроме ИФХАН-92, для сравнения с ним, исследовано промышленно выпускаемое катионное поверхностно-активное вещество – катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$, где $n=10$ – 18). В исследуемой среде будет оценено влияние на коррозию меди длительности испытаний, концентрации $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, наличия продукта коррозии –

катионов Cu(II), добавок ингибиторов коррозии и конвективного фактора.

Методика эксперимента

Скорость коррозии меди М1 (состав, % масс.: до 0,005 Fe; до 0,002 Ni; до 0,004 S; до 0,002 As; до 0,005 Pb; до 0,004 Zn; до 0,05 O; до 0,002 Sb; до 0,001 Bi; до 0,002 Sn; остальное Cu (99,90)) в растворах $C_6H_8O_7$ определяли по потере массы образцов (не менее трех образцов на точку) размером $50,0 \times 30,0 \times 1,0$ мм из расчета 165 мл раствора кислоты на образец при температуре $t = 20 \pm 2^\circ C$. Перед опытом образцы зачищали наждачной бумагой (Р 600) и обезжиривали ацетоном. Продолжительность опытов – 1–20 сут.

Влияние конвективного фактора на скорость коррозии меди изучали в перемешиваемых магнитной мешалкой растворах $C_6H_8O_7$, при частоте ее вращения $n = 0, 250, 420$ и 750 об./мин. Эффективность ингибиторов оценивали по величинам степени защиты $Z = [(k_0 - k_{ин})/k_0] \cdot 100\%$, где k_0 и $k_{ин}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Для приготовления растворов использовали $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (ГОСТ 908-2004) и дистиллированную воду. Базовая концентрация ИФХАН-92 и катамина АБ– $C_{ин} = 0,5$ мМ. Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в растворах $C_6H_8O_7$ его вводили в виде этанольного раствора.

Растворы цитрата меди (II) получали реакцией основного карбоната меди (II) с $C_6H_8O_7$. Основной карбонат меди (II) получали осаждением из раствора сульфата меди (II) (ч.) гидрокарбонатом натрия (х.ч.) с длительной отмывкой осадка дистиллированной водой.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Коррозия меди в $0,5$ М $C_6H_8O_7$ происходит относительно медленно (таблица 1). При этом в ходе длительных коррозионных испытаний (20 сут.) массопотеря образцов (Δm) достигает существенной величины – 30 г/м². Средняя скорость коррозии меди k слабо зависит от длительности экспонирования металлических образцов в коррозионной среде. Максимальная величина k получена по результатам 1, 2 и 13 сут. испытаний $0,071$ г/(м²·ч). Содержание $C_6H_8O_7$ в растворе слабо влияет на k меди (таблица 2). Полученный результат хорошо согласуется с тем, что в исследуемой коррозионной среде медь окисляется растворенным в ней кислородом воздуха, содержание которого в этих растворах близкое, а не лимонной кислотой. Накопление в коррозионной среде соединений меди (II) несколько снижает ее агрессивность (таблица 3). Так, в присутствии $0,05$ М Cu(II) значение k меди снижается в 1,2 раза.

Обсуждаемые выше результаты по коррозии меди в растворах $C_6H_8O_7$ относятся к статическим условиям, редко реализуемым в производственных условиях. Чаще металлы контактируют с потоком агрессивной среды. В случае, когда коррозионный процесс контролируется диффузионными ограничениями, это может приводить к существенному ускорению разрушения металла.

Таблица 1. Влияние времени экспозиции образцов меди в 0,5 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на их массопотери (Δm), скорость коррозии (k) и степень защиты металла ингибитором (Z).

Параметр коррозионного процесса	Время экспозиции, сут					
	1	2	4	8	13	20
Без ингибитора						
Δm , г/м ²	1,7	3,4	5,9	13	22	30
k , г/(м ² ·ч)	0,071	0,071	0,061	0,068	0,071	0,063
0,5 мМ катамина АБ						
Δm , г/м ²	0,89	1,0	1,6	2,2	4,3	5,7
k , г/(м ² ·ч)	0,037	0,021	0,017	0,011	0,014	0,012
Z , %	47,6	70,6	72,9	83,1	80,5	81,0
0,5 мМ ИФХАН-92						
Δm , г/м ²	0,33	0,56	0,93	1,6	3,2	4,5
k , г/(м ² ·ч)	0,014	0,012	0,010	0,008	0,010	0,009
Z , %	80,6	83,5	84,2	87,7	85,5	85,0
1 мМ ИФХАН-92						
Δm , г/м ²	–	–	–	1,2	–	3,3
k , г/(м ² ·ч)	–	–	–	0,006	–	0,007
Z , %	–	–	–	91,2	–	88,8
5 мМ ИФХАН-92						
Δm , г/м ²	–	–	–	1,2	–	2,4
k , г/(м ² ·ч)	–	–	–	0,006	–	0,005
Z , %	–	–	–	91,2	–	92,1

В свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ влияние принудительной конвекции ($n = 750$ об./мин) на коррозию существенно. Приращение коррозионных потерь составляет 213% (таблица 4). В свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0,05$ М Cu(II) влияние принудительной конвекции на k меди также существенно (таблица 4, рисунок 2). Значение k меди в статической и динамической ($n = 750$ об./мин) среде различаются в 3,2 раза. В свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0,05$ М Cu(II) коррозия меди является результатом присутствия в агрессивной среде двух окислителей – молекулярного кислорода и растворимых соединений Cu(II) . Представляется интересным выделить эффективные скорости коррозии меди в этой среде, обусловленные только наличием в ней соединений Cu(II) , рассчитав их как разницу k меди в аэрируемых растворах кислоты в присутствии и отсутствии 0,05 М Cu(II) . Такой подход верен, если предполагать независимое протекание на меди коррозионных процессов, вызванных присутствием в растворе $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ молекулярного кислорода и Cu(II) . Эффективные k меди, обусловленные только наличием в ней катионов Cu(II) , чувствительны к влиянию конвективного

фактора. Эффективные k меди в статической и динамической ($n = 750$ об./мин) среде различаются в 3,4 раза.

Таблица 2. Влияние концентрации $C_6H_8O_7$ ($20 \pm 2^\circ C$) на скорость коррозии меди (k) и степень защиты металла ингибитором (Z) по данным 8 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C(C_6H_8O_7), M$							
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2
Без ингибитора								
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,041	0,047	0,050	0,052	0,057	0,068	0,052	0,045
0,5 мМ катамина АБ								
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,010	0,011	0,011	0,011	0,012	0,011	0,011	0,010
$Z, \%$	73,2	76,6	78,0	78,8	78,9	83,1	78,8	77,8
0,5 мМ ИФХАН-92								
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,008	0,009	0,010	0,009	0,009	0,008	0,008	0,005
$Z, \%$	80,5	80,9	80,0	82,7	84,2	87,7	84,6	88,9

Таблица 3. Влияние концентрации катионов меди (II) на скорость коррозии меди в 2 М $C_6H_8O_7$ ($20 \pm 2^\circ C$) по данным 4 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C(Cu(II)), M$		
	0	0,025	0,050
Без ингибитора			
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,049	0,045	0,042
0,5 мМ катамина АБ			
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,013	0,027	0,027
$Z, \%$	73,5	40,0	35,7
0,5 мМ ИФХАН-92			
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,010	0,009	0,012
$Z, \%$	79,6	80,0	71,4

Анализ зависимостей скорости коррозии меди от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемых 2 М $C_6H_8O_7$ и 2 М $C_6H_8O_7 + 0,05 M Cu(II)$ (таблица 5, рисунок 2) показал, что формально они удовлетворительно описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$. Форма этого уравнения характерна для параллельных процессов, протекающих с кинетическим и диффузионным контролем [34]. Параметр a характеризует кинетическую составляющую, а b – диффузионную. Однако в нашей системе корректнее параметр a связывать с коррозией металла, вызванной естественной конвекцией коррозионной среды при проведении длительных статических испытаний.

Таблица 4. Влияние конвективного фактора на коррозию меди в 2 М $C_6H_8O_7$ ($20 \pm 2^\circ C$) по данным 1 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	Без ингибитора		0,5 мМ катамина АБ		0,5 мМ ИФХАН-92	
	Скорость вращения магнитной мешалки, об./мин					
	0	750	0	750	0	750
2 М C ₆ H ₈ O ₇ (свободная аэрация)						
k, г/(м ² ·ч)	0,040	0,125	0,014	0,025	0,009	0,014
Z, %	—	—	65,0	80,0	77,5	88,8
2 М C ₆ H ₈ O ₇ + 0,05 М Cu(II) (свободная аэрация)						
k, г/(м ² ·ч)	0,049	0,156	0,023	0,036	0,018	0,024
Z, %	—	—	53,1	76,9	63,3	84,6
2 М C ₆ H ₈ O ₇ + 0,05 М Cu(II)*						
k, г/(м ² ·ч)	0,009	0,031	0,009	0,011	0,009	0,010
Z, %	—	—	—	64,5	—	67,7

* Эффективный вклад добавки 0,05 М Cu(II) в коррозионный процесс.

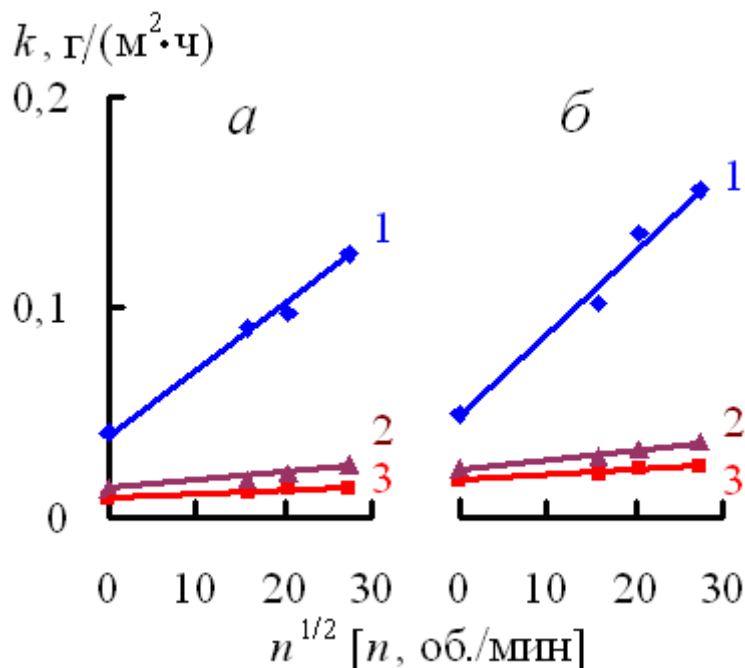


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии меди в свободно аэрируемых 2 М $C_6H_8O_7$ (а) и 2 М $C_6H_8O_7$ + 0,05 М Cu(II) (б) ($20 \pm 2^\circ C$) по данным 1 сут. испытаний от частоты перемешивания раствора магнитной мешалкой. 1 – без ингибитора, 2 – 0,5 мМ катамина АБ, 3 – 0,5 мМ ИФХАН-92.

Таким образом, растворы $C_6H_8O_7$, особенно при отсутствии длительного их контакта с металлом, относительно низко агрессивны в отношении меди, что характерно как для статических, так и динамических условий коррозии. В

статических условиях накопление в кислоте продукта коррозии – растворимых соединений Cu(II) также сильно не влияет на коррозию меди. Однако, накопление в цитратных растворах катионов Cu(II) , в сочетании с динамическими условиями протекания коррозии, способно существенно повысить ее агрессивность, что нежелательно.

Таблица 5. Параметр a и b кинетического уравнения $k = a + b \cdot n^{1/2}$ для коррозии меди в свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 1 сут. испытаний.

Ингибитор	a , г/(м ² ·ч)	b , г·мин ^{1/2} /(м ² ·ч·об. ^{1/2})
2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$		
Без ингибитора	0,040	0,0031
0,5 мМ катамина АБ	0,014	0,0004
0,5 мМ ИФХАН-92	0,009	0,0002
2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ + 0,05 М Cu(II)		
Без ингибитора	0,049	0,0039
0,5 мМ катамина АБ	0,023	0,0005
0,5 мМ ИФХАН-92	0,018	0,0002

В 0,5 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ добавка катамина АБ ($C_{\text{ин}} = 0,05\text{--}5$ мМ), по данным 8 сут испытаний, замедляет коррозию меди в 3,1–6,2 раза (таблица 6). При $C_{\text{ин}} \geq 0,05$ мМ значение $Z > 80\%$, а при $C_{\text{ин}} \geq 0,5$ мМ значение Z не зависит от содержания ингибитора. Аналогичная добавка ИФХАН-92 снижает k меди в 3,8–11 раз. При исследуемых $C_{\text{ин}}$ величина $Z > 73,5\%$, а при $C_{\text{ин}} \geq 1$ мМ величина Z не зависит от содержания ИФХАН-92.

Таблица 6*. Влияние концентрации ингибиторов на скорость коррозии меди в 0,5 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 8 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C_{\text{ин}}$, мМ				
	0,05	0,1	0,5	1	5
Катамина АБ					
k , г/(м ² ·ч)	0,022	0,012	0,011	0,011	0,011
Z , %	67,6	82,4	83,1	83,1	83,1
ИФХАН-92					
k , г/(м ² ·ч)	0,018	0,010	0,008	0,006	0,006
Z , %	73,5	85,3	87,7	91,2	91,2

* Скорость коррозии меди в 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) составляет 0,068 г/(м²·ч)

Оба исследуемых ингибитора сохраняют защитное действие в 0,5 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в течении как минимум 20 сут. (таблица 1). Добавка 0,5 мМ катамина АБ замедляет

коррозию меди в 1,9–5,9 раза, а ИФХАН-92 в 5,2–8,1 раз, что более существенно. Увеличивая $C_{\text{ИФХАН-92}}$ в коррозионной среде до 5 мМ можно обеспечить снижение k меди в 12,6 раз при времени экспозиции образцов 20 сут. Судя по массопотере образцов во времени в присутствии обоих ингибиторов коррозия меди наиболее быстро происходит в первые сутки, после чего процесс замедляется. Оба исследованных органических соединения замедляют коррозию меди в широком диапазоне $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0,001\text{--}2\text{ М}$ (таблица 2). Защитное действие ИФХАН-92 выше, чем катамина АБ.

В статической коррозионной среде присутствие Cu(II) негативно сказывается на защите меди катамином АБ (таблица 3). Присутствие 0,05 М Cu(II) повышает k меди в 2,1 раза в сравнении со средой без Cu(II) . Напротив, в средах, ингибированных ИФХАН-92, присутствие 0,05 М Cu(II) ускоряет коррозию меди лишь в 1,2 раза. Это интересно, поскольку известно, что наличие в коррозионной среде катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, существенно снижает защиту ингибиторами кислотной коррозии [35]. Эту закономерность в исследуемой среде наглядно демонстрирует катамин АБ. Напротив, ИФХАН-92 достаточно устойчив к наличию в коррозионной среде растворимых соединений Cu(II) . Ранее показана [36] уникальная способность смесевых ингибиторов на основе ИФХАН-92 сохранять защитное действие при коррозии низкоуглеродистых сталей в кислых средах, содержащих соли Fe(III) . Аналогичный эффект характерен для коррозии меди в уксусной кислоте в присутствии $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ [30].

Важно понять, будет ли эффективное замедление коррозии меди в растворах $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ сохраняться при переходе от статического режима коррозии к динамическому. Действительно, в свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в присутствии 0,5 мМ катамина АБ разница в величинах k меди в статических и динамических ($n = 750$ об./мин) условиях составляет 1,8 раза (таблица 4). При этом защитный эффект ингибитора составляет 80,0%. В случае 0,5 мМ ИФХАН-92 коррозия также ускоряется в 1,6 раза, но, поскольку в присутствии этого соединения k меди существенно ниже, величина Z остается заметно выше (88,8%).

В свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0,05\text{ М Cu(II)}$ добавка катамина АБ также показывает результат хуже, чем ИФХАН-92. В присутствии обоих ингибиторов в динамических условиях ($n = 750$ об./мин) коррозия ускоряется, в сравнении с данными статических испытаний, но в целом в динамических условиях защитный эффект выше. Причина этого связана с существенной ускорением коррозии меди в фоновой среде при перемешивании раствора. Сходные закономерности характеризуют и эффективный вклад растворимых соединений Cu(II) в коррозионный процесс.

В ингибированных средах зависимости скорости коррозии меди от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемых 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0,05\text{ М Cu(II)}$, как и в фоновой среде, удовлетворительно описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$ (таблица 5, рисунок 2). В присутствии ингибиторов параметры a и b снижены в сравнении с фоновым раствором. Наиболее сильно этот эффект проявляется в присутствии ИФХАН-92.

Таким образом, ингибитор ИФХАН-92 эффективно замедляет коррозию меди в растворах $C_6H_8O_7$. Он будет сохранять защитное действие в случае накопления в растворах $C_6H_8O_7$ продукта коррозии – $Cu(II)$. Важно отметить, что ИФХАН-92 защищает медь, как в статичной, так и динамичной коррозионной среде. При всех условиях эксперимента ингибитор ИФХАН-92 обеспечивает значение $Z > 63,6\%$, а максимальная k меди для жестких условий коррозии ($0,05\text{ М } Cu(II)$, $n = 750\text{ об./мин}$) составляет лишь $0,024\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$. В тех же условиях катамин АБ уступает в торможении коррозии меди ингибитору ИФХАН-92.

Полученные результаты важны с практической точки зрения, поскольку открывают новые возможности использования растворов $C_6H_8O_7$ в случае потенциальной возможности их контакта с металлической медью. В растворах $C_6H_8O_7$ скорость коррозии достаточно низкая $k = 0,041–0,071\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$, но накопление продукта коррозии – $Cu(II)$, в сочетании с принудительной конвекцией среды, может повышать ее до $0,156\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$. В случае использования для защиты меди $0,5\text{ мМ}$ ИФХАН-92 независимо от гидродинамического режима в растворе $C_6H_8O_7$ и наличия катионов $Cu(II)$ значение для меди $k = 0,005–0,024\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$, что является хорошим результатом.

Важны причины более высокого ингибиторного действия ИФХАНа-92, чем катамина АБ. Во многом они определяются уникальными особенностями механизма защитного действия триазолов [37]. Эти соединения способны хемосорбционно связываться с поверхностью защищаемого металла с последующим формированием на нем полимолекулярных защитных слоев, которые крайне эффективны в торможении коррозии.

Результаты, представленные в статье, посвящены рассмотрению особенностей коррозионного поведения меди в лимоннокислых средах и влиянию на этот процесс ингибиторов коррозии. Обсуждение причин выявленных нами закономерностей коррозионного поведения меди носит предположительный характер и требует дальнейших исследований с привлечением электрохимических и физико-химических методов, результаты которых будут представлены в следующих наших статьях по этой теме.

Выводы

1. Скорость коррозии меди в свободно аэрируемых растворах лимонной кислоты слабо зависит от длительности контакта меди с агрессивной средой и концентрации $C_6H_8O_7$. Коррозивность этих растворов по отношению к меди при переходе от их статичного состояния к динамичному существенно увеличивается.
2. Агрессивность растворов $C_6H_8O_7$ по отношению к меди повышает наличие в них катионов $Cu(II)$. Этот эффект наиболее заметен при контакте меди с движущейся коррозионной средой.
3. Для защиты меди в свободно аэрируемых растворах $C_6H_8O_7$ может использоваться ингибитор ИФХАН-92. Эффективность этого соединения существенно не зависит от длительности контакта металла с агрессивной средой, содержания в ней $C_6H_8O_7$, гидродинамических характеристик раствора. Важным свойством ингибитора ИФХАН-92 является сохранение им защиты

- меди даже в случае накопления в коррозионной среде катионов Cu(II), что проявляется не только в статичных, но и динамичных средах.
4. Защитное действие ингибитора ИФХАН-92 по отношению к меди в растворах $C_6H_8O_7$ существенно выше, чем широко известного ингибитора кислотной коррозии металлов – катамина АБ.
 5. Зависимость скорости коррозии меди от конвективного фактора в свободно аэрируемых 2 М $C_6H_8O_7$ и 2 М $C_6H_8O_7 + 0,05$ М Cu(II), как в отсутствии, так и присутствии ингибиторов коррозии формально описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$, где n – частоты вращения магнитной мешалки. Добавки исследуемых ингибиторов, особенно ИФХАН-92, снижают параметры a и b этого уравнения.

Литература

1. C. Verma, M.A. Quraishi and E.E. Ebenso, Corrosive electrolytes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9(4), 1261–1276. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5)
2. Я.Г. Авдеев, Высокотемпературная коррозия сталей в растворах кислот. Ч. 1. Методические особенности проведения исследований. Параметры коррозионного процесса. Обзор, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, 4, 1–16. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-4-1-16](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-4-1-16)
3. D.K. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi and C. Verma, Gravimetric, electrochemical surface and density functional theory study of acetohydroxamic and benzohydroxamic acids as corrosion inhibitors for copper in 1M HCl, *Results in Phys.*, 2019, 13, 102194. doi: [10.1016/j.rinp.2019.102194](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102194)
4. K. El Mouaden, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, L. Bazzi and M. Hilali, Cinnamaldehyde-modified chitosan as a bio-derived corrosion inhibitor for acid pickling of copper: Microwave synthesis, experimental and computational study, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 164, 3709–3717. doi: [10.1016/j.ijbiomac.2020.08.137](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.137)
5. R.K. Ahmed and S. Zhang, Bee pollen extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure copper in hydrochloric acid, *J. Mol. Liq.*, 2020, 316, 113849. doi: [10.1016/j.molliq.2020.113849](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113849)
6. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari and B. Ebrahimi, Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 107, 153–157. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.06.068](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.068)
7. M.N. El-Haddad, Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, 55, 142–149. doi: [10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044)
8. L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche and Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253, 1371–1378. doi: [10.1016/j.apsusc.2006.02.013](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.013)
9. El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor, *Corros. Sci.*, 2008, 50, 3439–3445. doi: [10.1016/j.corsci.2008.10.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.002)

10. D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, L.-X. Gao and K.Y. Lee, Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 2008, 50, 3615–3621. doi: [10.1016/j.corsci.2008.09.007](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.007)
11. D.-Q. Zhang, H. Wu and L.-X. Gao, Synergistic inhibition effect of l-phenylalanine and rare earth Ce(IV) ion on the corrosion of copper in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, 133, 981–986. doi: [10.1016/j.matchemphys.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.001)
12. L. Zhou, S. Zhang, B. Tan, L. Feng, B. Xiang, F. Chen, W. Li, B. Xiong and T. Song, Phenothiazine drugs as novel and eco-friendly corrosion inhibitors for copper in sulfuric acid solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2020, 113, 253–263. doi: [10.1016/j.jtice.2020.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.08.018)
13. I. Cakmakci, B. Duran and G. Bereket, Influence of electrochemically prepared poly(pyrrole-co-N-methylpyrrole) and poly(pyrrole)/poly(N-methylpyrrole) composites on corrosion behavior of copper in acidic medium, *Prog. Org. Coat.*, 2013, 76, 70–77. doi: [10.1016/j.porgcoat.2012.08.015](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.015)
14. L. Guo, B. Tan, X. Zuo, W. Li, S. Leng and X. Zheng, Eco-friendly food spice 2-Furfurylthio-3-methylpyrazine as an excellent inhibitor for copper corrosion in sulfuric acid medium, *J. Mol. Liq.*, 2020, 317, 113915. doi: [10.1016/j.molliq.2020.113915](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113915)
15. G. Trabanelli, A. Frignani, C. Monticelli and F. Zucchi, Alkyl-benzotriazole derivatives as inhibitors of iron and copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, 4(1), 96–107. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107)
16. D. Shevtsov, O. Kozaderov, Kh. Shikhaliev, E. Komarova, A. Kruzhilin, A. Potapov, C. Prabhakar and I. Zartsyn, 3-Sulphonyl-5-Amino-1H-1,2,4-Triazoles as Inhibitors of Copper Corrosion, *Appl. Sci.*, 2019, 9, 4882. doi: [10.3390/app9224882](https://doi.org/10.3390/app9224882)
17. El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 311(1), 144–151. doi: [10.1016/j.jcis.2007.02.064](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.064)
18. Sudheer and M.A. Quraishi, Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.*, 2013, 70, 161–169. doi: [10.1016/j.corsci.2013.01.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.025)
19. El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 306(1), 96–104. doi: [10.1016/j.jcis.2006.10.029](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.029)
20. Y. Tang, Y. Chen, W. Yang, X. Yin, Y. Liu and J. Wang, 3,5-Bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole as a corrosion inhibitor for copper in acidic media, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2010, 57(5), 227–233. doi: [10.1108/00035591011075850](https://doi.org/10.1108/00035591011075850)
21. A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, R. Tourir, I. Warad, F. Bentiss, H. Abou El Makarim and N. Benchat, Quantum chemical study of some triazoles as inhibitors of corrosion of copper in acid media, *Res. Chem. Intermed.*, 2013, 39, 1279–1289. doi: [10.1007/s11164-012-0684-9](https://doi.org/10.1007/s11164-012-0684-9)
22. Da-Quan Zhang, Li-Xin Gao and Guo-Ding Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corros. Sci.*, 2004, 46(12), 3031–3040. doi: [10.1016/j.corsci.2004.04.012](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.04.012)

23. N.K. Allam, A.A. Nazeer and E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39, 961–969. doi: [10.1007/s10800-009-9779-4](https://doi.org/10.1007/s10800-009-9779-4)
24. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, 52(9), 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
25. J.M. Bastidas, P. Pinilla, J.L. Polo, and E. Cano, Adsorption of Benzotriazole on Copper Electrode Surfaces in Citric Acid Media, *Corrosion*, 2002, 58(11), 922–931. doi: [10.5006/1.3280782](https://doi.org/10.5006/1.3280782)
26. E. Cano, P. Pinilla, J.L. Polo and J.M. Bastidas, Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution, *Mater. Corros.*, 2003, 54, 222–228. doi: [10.1002/maco.200390050](https://doi.org/10.1002/maco.200390050)
27. R. He, Z. Liu and N. Gu, Corrosion inhibition effect of PASP and Sulfuric acid high cerium on copper in Citric Acid, *Adv. Mater. Res.*, 2013, 681, 3–6. doi: [10.4028/www.scientific.net/AMR.681.3](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.681.3)
28. X.R. Lü, X.C. Lu and J.B. Luo, Influence of pH, immersion time, and benzotriazole concentration on copper corrosion in citric acid based slurries, *Chinese Sci. Bull.*, 2011, 56(11), 1158–1164. doi: [10.1007/s11434-011-4420-4](https://doi.org/10.1007/s11434-011-4420-4)
29. Я.Г. Авдеев, М.В. Тюрина, А.Ю. Лучкин и Ю.И. Кузнецов, Об ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали в лимоннокислых растворах, *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*, 2013, 18(5), 2262–2265.
30. Я.Г. Авдеев, К.Л. Анфилов и Ю.И. Кузнецов, Коррозия меди в растворах уксусной кислоты, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, 1(1), 56–69.
31. S. Tamilmani, W. Huang, S. Raghavan and R. Small, Potential-pH Diagrams of Interest to Chemical Mechanical Planarization of Copper, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(12), G638–G642. doi: [10.1149/1.1516224](https://doi.org/10.1149/1.1516224)
32. И.А. Молодов и В.В. Лосев Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла, *В сб. Электрохимия, 7, Под. ред. Ю.М. Полукарова, М.: ВИНТИ*, 1971, 65–113.
33. Я.Г. Авдеев и Н.И. Подобаев, Ингибирование ацетиленовыми спиртами катодной реакции на железе в соляной кислоте в присутствии окислителей. *Коррозия: материалы, защита*, 2004, 12, 25–27.
34. Ю.В. Плесков и В.Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод, *М.: Наука*, 1972, 344 с.
35. Я.Г. Авдеев, А.В. Панова и Т.Э. Андреева, Роль конвективного фактора в коррозии низкоуглеродистой стали в растворе серной кислоты, содержащем сульфат железа (III), *Журнал физической химии*, 2023, 97(5), 730–446. doi: [10.31857/S0044453723050059](https://doi.org/10.31857/S0044453723050059)
36. Я.Г. Авдеев, М.В. Тюрина и Ю.И. Кузнецов, Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 3. Влияние катионов железа, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, 1, 18–25.

-
37. Я.Г. Авдеев и Ю.И. Кузнецов, Высокотемпературная коррозия сталей в растворах кислот. Ч. 3. Ингибиторная защита сталей азотсодержащими гетероциклическими органическими соединениями и неорганическими окислителями. Обзор, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, 2, 1–23. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-2-1-23](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-2-1-23)

Corrosion of copper in citric acid solutions

Ya.G. Avdeev¹, K.L. Anfilov² and Yu.I. Kuznetsov¹

¹ A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071, Moscow, Russian Federation

² Bauman Moscow State Technical University (Kaluga Branch), Bazhenov str. 2, 248000, Kaluga, Russian Federation

e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

The corrosion of copper in freely aerated solutions of citric acid ($C_6H_8O_7$) at $20 \pm 2^\circ C$ was studied. The corrosion rate of copper in such solutions does not significantly depend on the duration of contact of copper with an aggressive environment (1–20 days) and the concentration of $C_6H_8O_7$ (0,001–2 M) in it. The aggressiveness of $C_6H_8O_7$ solutions towards copper increases when moving from static media to media stirred with a magnetic stirrer. Also, the aggressiveness of $C_6H_8O_7$ solutions towards metallic copper is increased by the presence of a corrosion product in them – Cu(II) cations. This effect is especially noticeable when it comes into contact with a corrosive environment stirred with a magnetic stirrer. To protect copper in freely aerated $C_6H_8O_7$ solutions, a triazole derivative, IFKhAN-92, is recommended. The effectiveness of this inhibitor does not significantly depend on the duration of contact of the metal with the aggressive environment, the content of $C_6H_8O_7$ in it, and the hydrodynamic characteristics of the solution. An important property of the IFKhAN-92 inhibitor is that it retains its protective effect against metallic copper even in the case of accumulation of Cu(II) cations in a corrosive environment, which manifests itself not only in static but also in dynamic environments. The dependence of the copper corrosion rate on the intensity of mixing of the corrosive medium in freely aerated solutions of 2 M $C_6H_8O_7$ and 2 M $C_6H_8O_7 + 0,05$ M Cu(II), both in the absence and presence of a corrosion inhibitor, is formally described by an equation of the form $k = a + b \cdot n^{1/2}$, where a and b are empirical parameters, n is the rotation frequency of the magnetic stirrer. Additives IFKHAN-92 reduce parameters a and b of this equation.

Key words: corrosion, corrosion inhibitors, copper, citric acid, copper (II) cations, triazoles.