

На правах рукописи



**КАЗАНЦЕВА ИРИНА СЕРГЕЕВНА**

**Влияние комплексов цинка и кадмия с нитрило-*трис*-метиленфосфоновой кислотой на формирование оксидно-гидроксидных слоёв на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук»

**Научный руководитель:** доктор химических наук,  
**Чаусов Федор Федорович**

**Официальные оппоненты:** **Андреев Николай Николаевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией;

**Кочур Андрей Григорьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ростовский государственный университет путей сообщения», кафедра физики, заведующий кафедрой.

**Ведущая организация:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет», г. Киров.

Защита состоится « 21 » октября 2025 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=551594>.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Основным конструкционным материалом современности является сталь и другие сплавы на основе железа. Ежегодные потери металлов и сплавов от коррозии составляют 10–15% всей массы эксплуатируемых металлоконструкций. Один из основных методов защиты металлов и сплавов и повышения долговечности металлоконструкций – применение ингибиторов коррозии (ИК). В то время как ингибиторы коррозии для кислых сред ( $\text{pH} < 4$ ), действие которых основано на адсорбции и перезарядке двойного электрического слоя, разработаны достаточно хорошо, проблема защиты стали от коррозии в нейтральных средах (отнесение к нейтральным условно; обычно принимается  $4 \leq \text{pH} \leq 10$ ), где основным защитным фактором является формирование оксидно-гидроксидных слоёв (ОГС) на поверхности стали, остаётся актуальной проблемой.

Установление физико-химических основ влияния ингибиторов на формирование ОГС является фундаментальной научной базой для разработки эффективных методов защиты металлов и металлических конструкций от коррозии.

Один из классов ИК, показавший свою эффективность в нейтральных средах – ортофосфорные кислоты и их комплексы с металлами. Несмотря на большой объём исследований этого класса ингибиторов, механизм их действия, состав и строение формируемых в их присутствии пассивных ОГС на поверхности металлов, а также закономерности формирования таких слоёв в нейтральных водных растворах недостаточно изучены. Природные и промышленные водные среды (например, в системах отопления, охлаждения) часто содержат агрессивные примеси, оказывающие существенное влияние на формирование, состав и строение ОГС. Состав и строение ОГС, закономерности их формирования и разрушения в водных средах, содержащих ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{F}^-$  ( $\text{Hg}^-$ ), в комплексе с влиянием этих ионов на электрохимическое поведение металлов, изучены недостаточно.

Таким образом, исследование фундаментальных физико-химических закономерностей влияния металлофосфонатных ИК на процессы формирования ОГС на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ионы  $\text{Hg}^-$ , является актуальной проблемой в области защиты металлов.

### Степень разработанности темы

Вопросам изучения состава и строения ОГС, формирующихся на поверхности металлов в нейтральных водных средах, посвящено большое количество исследований. Попытки установить фазовый состав и послойную структуру таких слоёв не привели к согласующимся результатам. Основная причина этого – малая толщина ОГС (единицы и десятки нанометров), препятствующая использованию дифракционных методов фазового анализа. Показано, что основными компонентами этих слоёв являются оксиды, гидроксиды и оксогидроксиды железа. Влияние ионов  $\text{Cl}^-$  на процессы формирования и разрушения поверхностных слоёв, их состав и строение, а также на электрохимическое поведение различных сталей и сплавов в водных средах является наиболее изученным. Степень проработанности проблемы применительно к ионам  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{F}^-$  значительно меньше, а результаты носят противоречивый характер.

Ещё меньше информации о составе, строении и толщине ОГС, формирующихся на поверхности стали в присутствии металлофосфонатных ИК. Описанные в литературных источниках исследования проводились не с

индивидуальными комплексами органофосфоновых кислот с металлами, а с неконтролируемой по составу смесью продуктов взаимодействия органофосфоновых кислот и ионов металлов, вводимых в водную среду. Стехиометрия реакций взаимодействия металлофосфонатных ИК с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , состав и строение продуктов этих реакций также не были установлены. В ряде публикаций имеются сведения об элементном составе сформированных оксидно-гидроксидных слоёв, но распределение в них продуктов взаимодействия коррозионной среды и ИК с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  остались неизученными.

### Объекты исследования

Оксидно-гидроксидные слои, сформированные на поверхности образцов низкоуглеродистой стали СтЗкп в нейтральных водных средах, содержащих ионы  $\text{Hg}^-$  в отсутствие и в присутствии металлохелатных комплексов тридекагидрата нитрило-трис-метиленфосфонатоцинката тетранатрия  $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (**ZnNTP**) и гептагидрата нитрило-трис-метиленфосфонатоаквакадмата тетранатрия  $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**CdNTP**).

### Предмет исследования

Влияние хелатных комплексов ZnNTP и CdNTP с индивидуально-определённой структурой и ионов  $\text{Hg}^-$  на закономерности формирования ОГС на поверхности стали СтЗкп в нейтральных водных средах.

### Цель и задачи работы

Целью работы является установление физико-химических закономерностей формирования оксидно-гидроксидных слоёв на поверхности низкоуглеродистой стали при её коррозии в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы, в присутствии металлохелатных комплексов – тридекагидрата нитрило-трис-метиленфосфонатоцинката тетранатрия  $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  или гептагидрата нитрило-трис-метиленфосфонатоаквакадмата тетранатрия  $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

В соответствии с целью были поставлены и решены следующие задачи.

1. Исследовать влияние ионов  $\text{Hg}^-$  на формирование ОГС на электрохимически неоднородной поверхности стали СтЗкп и на её электрохимическое поведение в нейтральных водных средах.

2. Изучить влияние комплексов ZnNTP и CdNTP на формирование и состав ОГС на поверхности стали и кинетику процесса её анодного растворения в нейтральных водных средах, в том числе в присутствии галогенид-ионов.

3. Разработать методику количественного определения ZnNTP и CdNTP и продуктов их взаимодействия с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  – гетерометаллических полиядерных комплексов  $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-H}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_n$  (**FeZnNTP**) и  $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_n$  (**FeCdNTP**) – при их совместном присутствии, определения степени конверсии и пространственной локализации накопления продуктов этих реакций в наноразмерных ОГС на основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) с послойным ионным травлением.

4. Установить закономерности формирования ОГС в присутствии ZnNTP и CdNTP и ионов  $\text{Hg}^-$ , включая диффузионный перенос ионов ингибиторов,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Hg}^-$  в ОГС, реакции ингибиторов с ионами железа, сопутствующие процессы, локализацию их протекания и накопления их продуктов.

### Научная новизна

1. Изучены закономерности формирования и состав ОГС на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих комплексы ZnNTP и CdNTP с индивидуально-определенными структурами, процессы диффузионного переноса этих комплексов в ОГС, пространственная локализация процессов взаимодействия ZnNTP и CdNTP с ионами  $Fe^{2+}$  и накопления продуктов этих реакций.

2. Исследовано влияние ионов  $Hlg^-$  на процессы формирования и состав ОГС, образующихся на поверхности стали в присутствии ZnNTP и CdNTP. Установлены закономерности диффузионного переноса галогенид-ионов в ОГС; изучено влияние галогенид-ионов на пространственную локализацию реакций взаимодействия ZnNTP и CdNTP с ионами  $Fe^{2+}$ .

3. Определено влияние состава, толщины и проницаемости ОГС на кинетику анодного растворения стали в присутствии ZnNTP и CdNTP и ионов  $Hlg^-$ .

4. Разработана методика сравнительного исследования ОГС на поверхности стали, сформированных в присутствии комплексов ZnNTP и CdNTP, методом РФЭС с послойным ионным травлением, с определением пространственной локализации процессов массопереноса, химических взаимодействий и накопления продуктов этих процессов.

### Теоретическая и практическая значимость работы

Показано, что механизм ингибирующего действия металлохелатных ZnNTP и CdNTP основан на их взаимодействии с ионами  $Fe^{2+}$ , образующимися при окислении стали в нейтральных водных средах, при их встречной диффузии в порах ОГС. Этот процесс приводит к образованию труднорастворимых продуктов –  $FeZnNTP$ ,  $Zn(OH)_2$  и  $FeCdNTP$ ,  $Cd(OH)_2$ , – которые кольматируют поры ОГС и затрудняют диффузионный перенос продуктов коррозии и деполяризатора. Интенсивность реакции и пространственная локализация накопления её труднорастворимых продуктов определяются закономерностями диффузионного переноса исходных веществ, их реакционной способностью и стехиометрическими соотношениями.

Показано, что механизм формирования ОГС в присутствии ZnNTP и CdNTP отличается от обычной оксидной и солевой пассивации координационным характером химических связей Fe–O в соединениях  $FeZnNTP$  и  $FeCdNTP$ . Поэтому исследованное явление выделено автором диссертации в особый случай, для которого введён термин «*координационная пассивация*».

Разработана методика количественного определения ZnNTP и  $FeZnNTP$ , CdNTP и  $FeCdNTP$  при их совместном присутствии в ОГС с использованием РФЭС с послойным травлением ионами  $Ag^+$ . Определены закономерности их накопления в наноразмерных ОГС на поверхности стали. Разработанная методика может быть использована для исследования закономерностей формирования защитных слоёв на поверхности металлов в различных условиях.

Результаты могут быть использованы как для разработки технологий защиты стальных конструкций и сооружений от коррозии металлохелатными ИК в нейтральных водных средах с примесями ионов  $Hlg^-$ , так и для исследования механизма и эффективности действия других ингибиторов коррозии.

Полученные сведения могут быть полезны при подготовке учебных пособий и преподавании дисциплин «Физическая химия», «Спектроскопические методы исследования материалов, веществ и изделий».

### **Методология и методы исследования**

В работе использованы рентгеноструктурный анализ монокристаллов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, в том числе с послойным ионным травлением, хроновольтамперометрический метод, сканирующая электронная микроскопия с микрозондовым анализом, титриметрический анализ. В совокупности эти методы позволили определить состав и структуру исследуемых соединений и установить закономерности формирования ОГС.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Защитные свойства комплексов ZnNTP и CdNTP обусловлены их взаимодействием с ионами  $Fe^{2+}$  в условиях встречной диффузии в порах ОГС с образованием труднорастворимых продуктов – гетерометаллических полядерных комплексов FeZnNTP и FeCdNTP, а также гидроксидов цинка и кадмия, которые коагулируют поры и тем самым понижают диффузионную проницаемость ОГС. Толщина и состав формирующихся ОГС, пространственная локализация в них коагулирующих осадков зависят от стехиометрии реакций ZnNTP и CdNTP с ионами  $Fe^{2+}$  и протекания конкурирующих процессов, в том числе с участием ионов  $Hlg^-$ .

2. Комплексы ZnNTP и CdNTP взаимодействуют с ионами  $Fe^{2+}$ , а труднорастворимые продукты этих реакций – накапливаются, в первую очередь, в местах наиболее интенсивной продукции ионов  $Fe^{2+}$ , т.е. питтингов, язв и т.п. Это обуславливает формирование неоднородного ОГС, неоднородность которого компенсирует электрохимическую неоднородность поверхности стали.

3. В продуктах координационной пассивации FeZnNTP и FeCdNTP атомы Fe(II) образуют прочные координационные связи Fe–O с лигандом и не участвуют в диффузионном переносе. Комплексы FeZnNTP и FeCdNTP являются наименее реакционноспособной частью поверхностного слоя, они сохраняются даже при разрушении ОГС в условиях транспассивного перехода.

4. ОГС, сформированные в присутствии ZnNTP, отличаются меньшей толщиной, большей сплошностью и лучшими защитными свойствами, чем ОГС, сформированные в присутствии CdNTP.

### **Достоверность результатов обеспечивается**

1. Использованием математической и статистической обработки результатов многочисленных экспериментов, проведением исследований взаимодополняющими методами и согласованием полученных результатов.

2. Использованием экспериментальных техник, отвечающих современному научно-техническому уровню, тщательно проверенных и апробированных методик подготовки исходных веществ и проведения эксперимента, аттестацией использованных образцов, обоснованным выбором методов калибровки спектральных приборов, проверкой воспроизводимости результатов.

### **Соответствие паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия**

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим пунктам:

- п. 6. Химические превращения, потоки массы, энергии и пространственных и временных структур в неравновесных системах;
- п. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;

– п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

### **Апробация работы**

Материалы работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: IX Международная конференция «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (Ижевск, 2022); XVI Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Екатеринбург, 2022); XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022); XV Международная школа-конференция молодых учёных «КоМУ-2023» (Ижевск, 2023); I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2023).

### **Публикации**

Представленные в диссертации результаты опубликованы в 12 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, и 2 тезисах докладов.

### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 228 наименований и изложена на 167 страницах, включая 6 таблиц и 101 рисунок.

### **Личный вклад автора**

Автор диссертации лично выполнил:

– синтез, выделение монокристаллов хелатных комплексов ZnNTP и CdNTP и установление их элементного состава, отработку методики подготовки стальных образцов, позволяющей добиться воспроизводимости вольтамперометрических экспериментов; подготовку сред для проведения вольтамперометрических экспериментов, проведение вольтамперометрических экспериментов и подготовку образцов для исследований ОГС методами РФЭС и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); обработку и интерпретацию результатов элементных анализов и электрохимических исследований, интерпретацию результатов РФЭС, СЭМ, элементного микроанализа; анализ и обобщение полученных в работе результатов, формулирование новых теоретических положений по результатам работы.

### **Благодарности**

Автор от души благодарит:

– д.ф.-м.н., проф. В. И. Ладьянова за помощь в аттестации образцов стали;  
– к.ф.-м.н. Н. В. Ломову, к.ф.-м.н. В. Л. Воробьёва, м. н. с. Н. Ю. Исупова за помощь в получении и интерпретации спектров РФЭС;  
– к.ф.-м.н. И. К. Аверкиева за помощь в проведении СЭМ;  
– д.ф.-м.н., проф. Н. В. Сомова (ННГУ им. Н. И. Лобачевского) за проведение рентгеноструктурных экспериментов и решение кристаллических структур по полученным данным;  
– администрацию УдмФИЦ УрО РАН (директор – д.ф.-м.н., проф. М. Ю. Альес), своих коллег и научного руководителя д.х.н. Ф. Ф. Чаусова за помощь в организации исследований, обсуждение и критику результатов.

В диссертации использованы результаты работ, проведённых при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты 124021900017-1 и 1024032100142-6).

### Основное содержание работы

**Введение** включает оценку актуальности темы исследования и степени её разработанности, формулировки цели и задач работы, характеристику её научной новизны, теоретической и практической значимости. Представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе автора, публикациях и апробации результатов работы.

**Первая глава** посвящена обзору литературы по теме исследования. Проанализированы литературные данные о взаимодействиях металлов с нейтральными водными средами, о теориях пассивности, строении и структуре ОГС, методах их исследования. Особое внимание уделено раскрытию роли галогенид-ионов в процессах разрушения ОГС, оценке коррозионной активности галогенид-ионов, проведены анализ и обобщение данных о составе и строении ОГС, формирующихся в присутствии ионов  $\text{Hg}^-$ .

Представлен краткий обзор ИК для нейтральных водных сред, в частности производных фосфоновых кислот и их комплексов с металлами (преимущественно – системы  $\text{Zn}^{2+}$ –органосфосфоновые кислоты), исследований механизма ингибирующего действия этих соединений, состава и строения ОГС, формирующихся с участием данных веществ.

В результате анализа литературы сформулирована цель работы и поставлены задачи, решение которых необходимо для достижения цели.

**Вторая глава** содержит описание использованных образцов, методов их получения и исследования.

Выбранные для исследования комплексы  $\text{ZnNTP}$  и  $\text{CdNTP}$  синтезированы и выделены в виде монокристаллов, определён их элементный состав; молекулярная и кристаллическая структура этих соединений установлена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (**РСА**) на автоматизированных четырёхкружных дифрактометрах Rigaku XtaLAB MM003 P200K и Oxford Diffraction Gemini S.

Для исследований выбрали сталь обыкновенного качества (с заведомо электрохимически неоднородной поверхностью) СтЗкп по ГОСТ 380-2005, поскольку ожидали, что из-за электрохимической неоднородности её поверхности эффекты пространственной локализации продуктов реакций проявятся наиболее ярко.

Как среда для испытаний, был использован боратно-борнокислый буферный раствор (**ББР**) с  $\text{pH} = 7.4$ . Хроновольтамперометрические эксперименты проводили с использованием стандартного автоматизированного потенциостата и трёхэлектродной электрохимической ячейки, включающей насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (**ХСЭ**) ЭСр-10101 и вспомогательный платиновый электрод ЭПВ-1-100. Все потенциалы  $E$  в работе даны в шкале ХСЭ ( $E^0_{\text{ХСЭ}} = 0.202 \pm 0.003 \text{ В/НВЭ}$  при  $25^\circ\text{C}$ ). Измерения проводили в интервале  $E = (-1.0)–1.5 \text{ В}$  со скоростью развертки  $2 \text{ мВ/с}$ . Погрешность измерения потенциала  $\pm 0.01 \text{ В}$ , плотности тока  $\pm 0.01 \text{ А/м}^2$ .

Для формирования ОГС образец стали поляризовали в коррозионной среде заданного состава при заданном значении  $E$  в течение 10 мин., затем помещали в среду диэтилового эфира; образец, смоченный эфиром, быстро устанавливали в

рабочую камеру прибора и немедленно вакуумировали её до  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  Па, чтобы предупредить контакт поверхности образца и ОГС с воздухом.

Спектры РФЭС получали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) с магнитной фокусировкой электронов при возбуждении Al-K $_{\alpha}$  излучением ( $h\nu = 1486.6$  эВ) с температурным воздействием на образец. Для получения спектров РФЭС с послойным ионным травлением поверхности использовали рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ЭС-2401 (АО «ЭЗАН») с возбуждением Mg-K $_{\alpha}$  излучением ( $h\nu = 1253.6$  эВ).

Предварительная отработка методики на индивидуальных образцах соединений ZnNTP, CdNTP, FeZnNTP и FeCdNTP показала, что при травлении ионами Ar $^{+}$  с энергией 1 кэВ сохраняется характерная для исходных соединений структура спектров, позволяющая идентифицировать эти соединения.

Математическую обработку результатов РФЭС (определение погрешностей измерений, вычитание фона по Ширли и деконволюция сложных спектров) проводили в программном пакете Fityk 0.9.8. Абсолютная погрешность определения положения пика составила  $\pm 0.15$  эВ. Относительная погрешность определения интенсивности пика  $\delta I = \Delta I / I$  для всех выполненных измерений составила менее  $\pm 5\%$ .

Микроскопическое исследование ОГС проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro S (США) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX «Octane Elect Plus EDS System» (США). Относительная погрешность определения концентраций элементов – 2–5%.

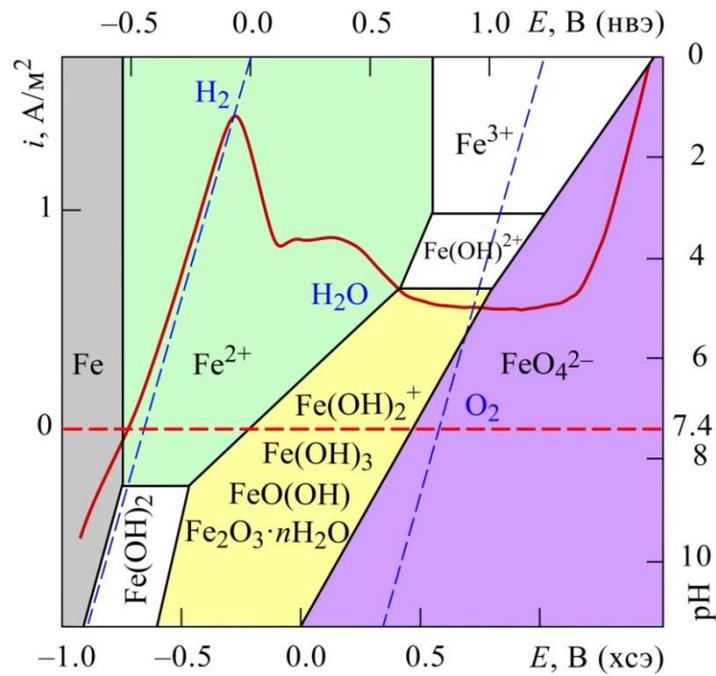
В **третьей главе** описаны состав и строение ОГС, формирующихся на поверхности стальных образцов в ББР (рН = 7.4), в том числе с добавками ионов Hg $^{-}$ , дана оценка электрохимического поведения стали в этих средах.

ОГС формируется в условиях встречной диффузии ионов Fe $^{2+}$  и ионов OH $^{-}$  и O $^{2-}$ ; он может быть условно разделён на слой с мольным соотношением O:Fe  $\geq 1$ , состоящий, главным образом, из оксидов и гидроксидов железа, и подстилающий слой субоксида железа (твёрдого раствора кислорода в  $\alpha$ -Fe) с мольным соотношением O:Fe  $< 1$ . Глубина, на которой достигается мольное соотношение O:Fe, равное 1, принимали за условную толщину ОГС  $d$ .

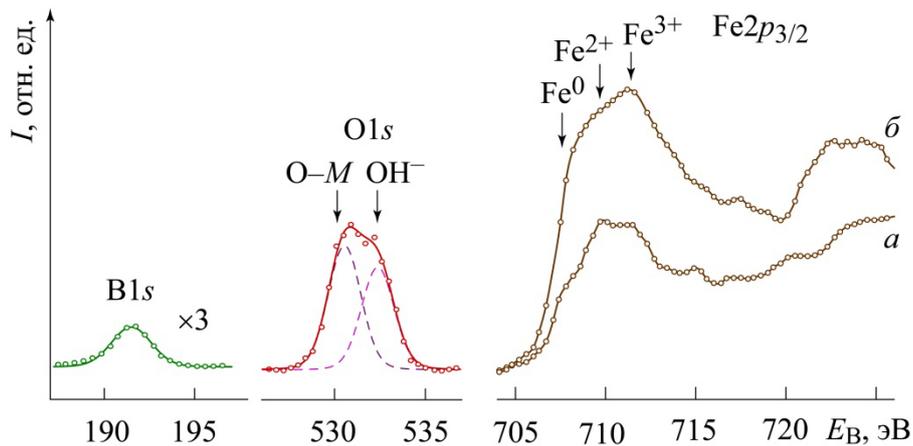
Вольтамперограмма, полученная в ББР (рН = 7.4) без добавок, имеет типичный вид, характерный для пассивирующейся системы (рис. 1). При этом плотность тока анодного растворения металла на участке  $CE$  остаётся сравнительно высокой (0.5–1.0 А/м $^2$ ), что обусловлено значительной электрохимической неоднородностью поверхности стали. Поэтому в дальнейшем данный участок рассматривается как условно пассивная область (**УПО**), в которой устанавливается динамическое равновесие между процессами окисления металла, формирования ОГС и его растворения.

Основными компонентами ОГС, сформированных в ББР без добавок в УПО, являются оксиды и гидроксиды железа. Имеется вклад неокисленного железа, что свидетельствует о небольшой толщине или даже разрывах ОГС. В малом количестве присутствуют ионы H $_4$ VO $_4^{-}$  или V $_4$ O $_7^{2-}$  (рис. 2, кривая *a*). Отжиг при 22 $^{\circ}$ C (рис. 2, кривая *b*) приводит к образованию магнетита Fe $_3$ O $_4$ .

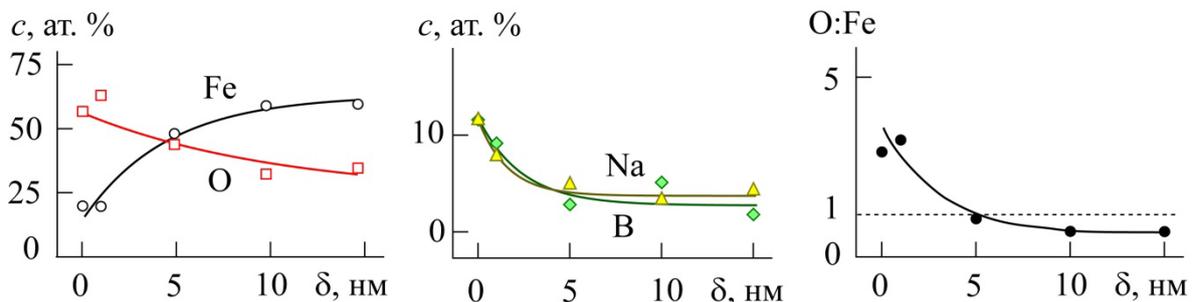
В ОГС, сформированном в ББР без добавок, с ростом глубины травления возрастает доля Fe и снижается доля O (рис. 3).



**Рисунок 1** – Вольтамперограмма образца стали СтЗкп в ББР (pH = 7.4), наложенная на упрощённую диаграмму Пурбэ для системы Fe–H<sub>2</sub>O



**Рисунок 2** – Фрагменты спектров РФЭС образца после поляризации при  $E = 0.5$  В



**Рисунок 3** – Профили элементного состава поверхности образца после поляризации при  $E = 0.5$  В

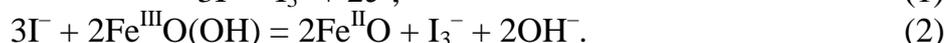
Условная толщина ОГС  $d \approx 5$  нм. В оксидной части поверхностного слоя адсорбция примесей из буферного раствора идёт параллельно с формированием ОГС, в подстилающем слое субоксида адсорбция примесных элементов обусловлена их диффузией из вышележащих слоёв в глубину подложки.

Ионы  $\text{Hg}^-$  разрушают ОГС, повышают его пористость и диффузионную проницаемость; основные характеристики этих слоёв приведены в табл. 1.

**Таблица 1.**  
Свойства и состав ОГС, сформированных в ББР с добавками ионов  $\text{Hg}^-$

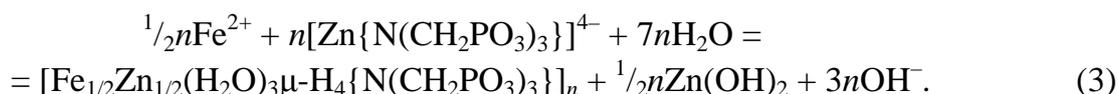
Концентрация ионов $\text{Hg}^-$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		Ширина УПО, В	Толщина ОГС $d$ , нм	Концентрация ионов $\text{Hg}^-$ в ОГС, ат.%	
	Критическая	В УПО			на границе с водной средой	на границе с металлом
Без добавок	1.43	0.55	1.2	5	—	—
1.4 $\text{Cl}^-$	1.45	0.83	~0.0	3	0.6	0.1
1.4 $\text{Br}^-$	1.60	0.99	~0.0	> 30	Ниже предела обнаружения	
1.4 $\text{I}^-$	1.37	0.80	~0.0	12	Следовые количества	
1.4 $\text{F}^-$	1.50	0.90	1.2	27–30	0.2	7.1

Присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  облегчает начальный этап формирования ОГС, но ионы  $\text{Cl}^-$  проникают вплоть до границы с металлом и разрушают ОГС как со стороны электролита, так и со стороны металла. В присутствии ионов  $\text{Br}^-$  наблюдаются интенсивные процессы окисления поверхности стали. Коррозионная агрессивность  $\text{Br}^-$ , вероятно, обусловлена высокой растворимостью комплексов  $[\text{FeBr}_n]$ . Ионы  $\text{I}^-$ , по-видимому, адсорбируются на поверхности неокисленного железа, препятствуя формированию ОГС. Иод спектроскопически обнаруживается в виде ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{I}_3^-$ , образующихся в результате реакций

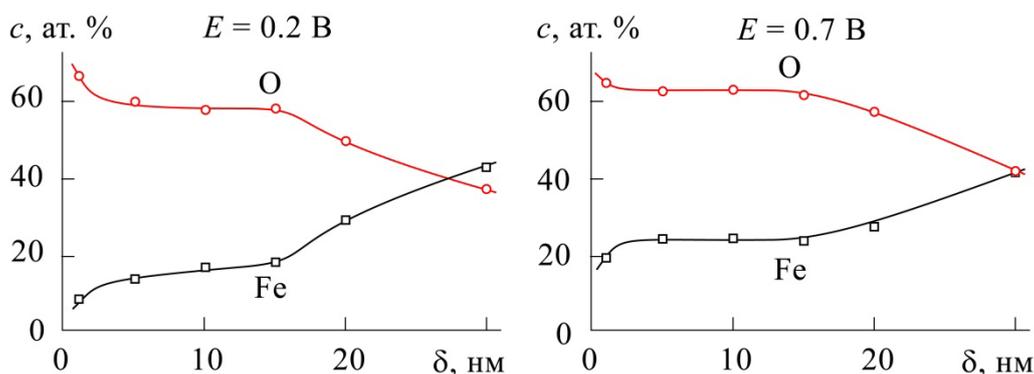


В ББР с добавкой ионов  $\text{F}^-$  формируется сплошной толстый ОГС. Ионы  $\text{F}^-$ , с одной стороны, образуют малорастворимый  $\text{FeF}_2$ , который кольматирует поры ОГС (солевая пассивация), снижая его диффузионную проницаемость. С другой стороны, ионы  $\text{F}^-$  являются депассиваторами, образуя растворимые комплексы  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_n]^{(3-n)}$ . На профилях элементного состава ОГС, сформированных в ББР с добавлением  $\text{F}^-$ , на глубинах 5–15 нм имеются участки, где концентрации Fe и O практически не изменяются (рис. 4).

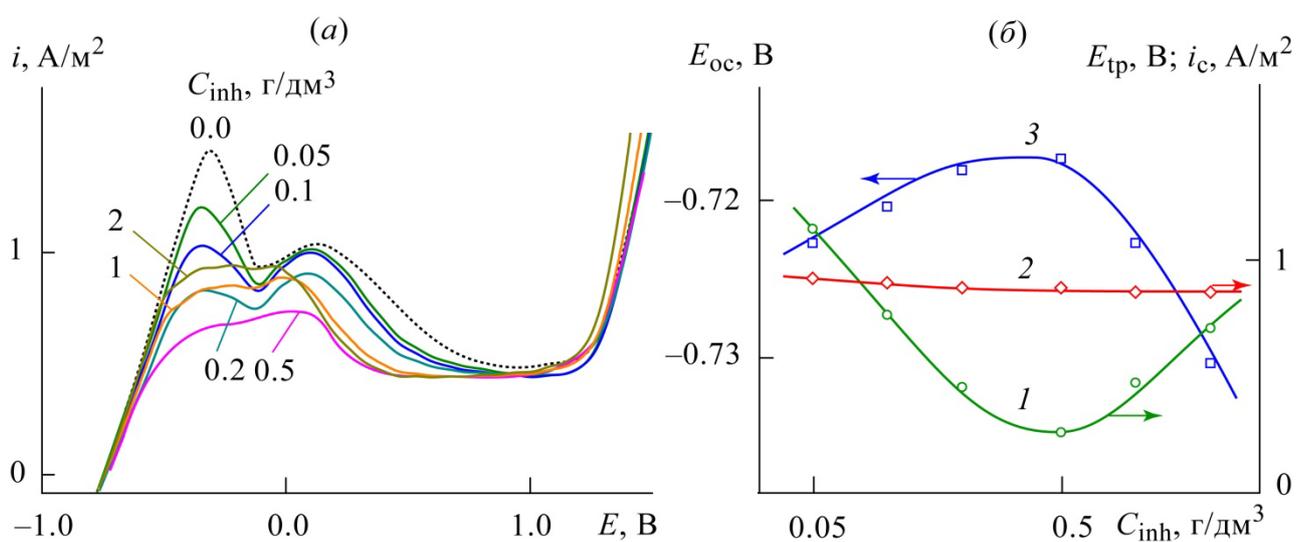
В **четвертой главе** рассмотрено влияние хелатного комплекса ZnNTP на формирование ОГС на поверхности стали в ББР, в том числе с добавками  $\text{Hg}^-$ . В порах ОГС в условиях встречной диффузии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$  протекает реакция (3), приводящая к образованию труднорастворимых соединений –  $\text{FeZnNTP}$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , кольматирующих поры ОГС:



Это приводит к снижению плотности тока анодного растворения металла  $i$  по сравнению с фоновым раствором (рис. 5). Оптимальная концентрация ZnNTP – 0.5 г/дм<sup>3</sup>. Величина потенциала транспассивности  $E_{\text{tp}}$  незначительно уменьшается с ростом концентрации ZnNTP, по-видимому, из-за образования свободного лиганда, связывающего ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в растворимые комплексы.



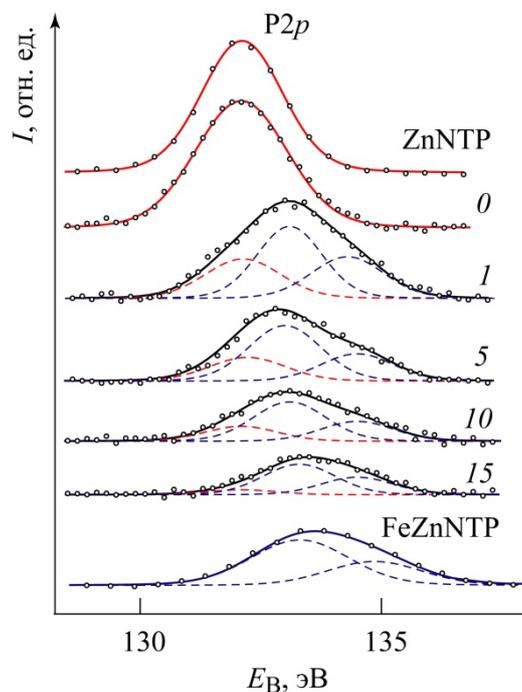
**Рисунок 4** – Профили элементного состава поверхностных слоёв образцов стали, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1.4 ммоль/дм<sup>3</sup> ионов F<sup>-</sup> при различных потенциалах



**Рисунок 5** – Вольтамперограммы образцов стали в ББР с добавлением различных концентраций ZnNTP; цифры на кривых обозначают концентрацию ZnNTP  $C_{inh}$ , г/дм<sup>3</sup> (а). Зависимости критической плотности тока анодного растворения металла  $i_c$  (1), потенциала транспассивности  $E_{tp}$  (2) и потенциала разомкнутой цепи  $E_{oc}$  (3) от  $C_{inh}$  (б)

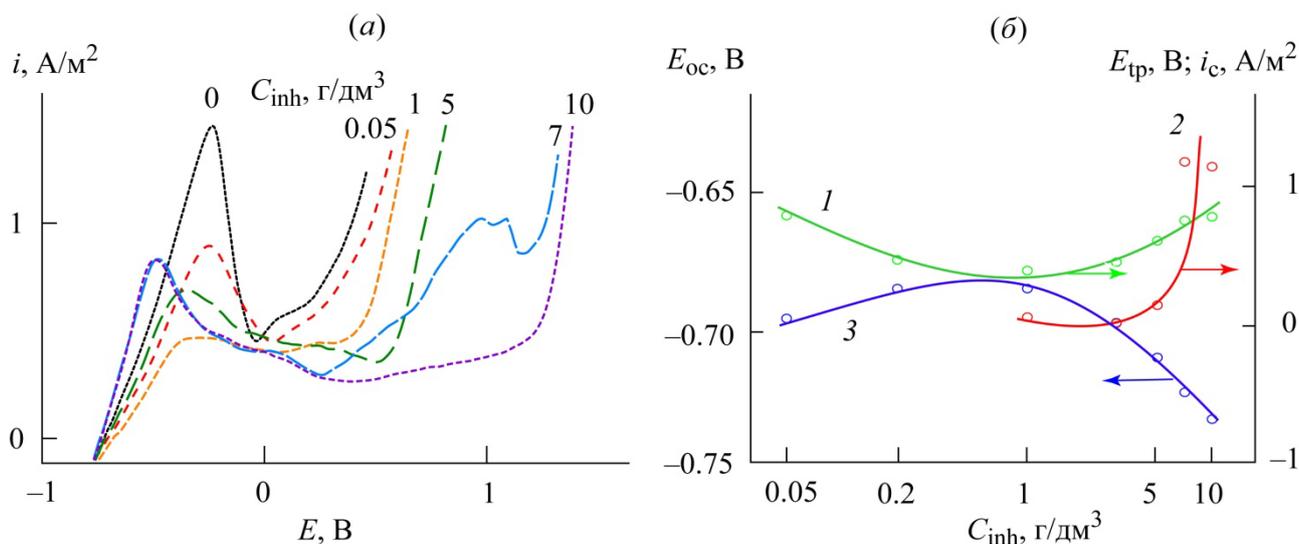
О распределении в ОГС исходного комплекса ZnNTP и продукта реакции (3) можно судить на основании спектров P2p-электронов (рис. 6). По мере увеличения глубины возрастает степень конверсии исходного ZnNTP ( $E_B = 132.5$  эВ) в FeZnNTP ( $E_B = 133.4$  и  $134.8$  эВ); на глубине 15 нм реакция (3) практически завершена. Концентрация продукта реакции (FeZnNTP) максимальна в поверхностных слоях (1–5 нм). ОГС характеризуется сплошностью, малой диффузионной проницаемостью, удовлетворительными защитными свойствами, которые обусловлены, главным образом, наличием в его составе FeZnNTP.

В ББР, содержащем ионы Cl<sup>-</sup> (рис. 7), ZnNTP по мере повышения его концентрации действует в двух направлениях: понижает величины критической плотности тока  $i_c$  и плотности тока в УПО  $i_p$  и повышает  $E_{tp}$ . Оптимальная концентрация ZnNTP в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм<sup>3</sup> ионов Cl<sup>-</sup>, составляет 1 г/дм<sup>3</sup>. Избыток ZnNTP (более 2 г/дм<sup>3</sup>) является допустимым, поскольку не приводит к существенному росту  $i$ .



**Рисунок 6** – Спектры P2p-электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали, поляризованного в ББР с добавкой 5 г/дм<sup>3</sup> ZnNTP при  $E = 0.5$  В.

Цифры у кривых соответствуют глубине травления в нанометрах



**Рисунок 7** – Вольтамперограммы образцов стали в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм<sup>3</sup> ионов Cl<sup>-</sup> и ZnNTP; цифры на кривых показывают концентрацию ZnNTP  $C_{inh}$ , г/дм<sup>3</sup> (а).

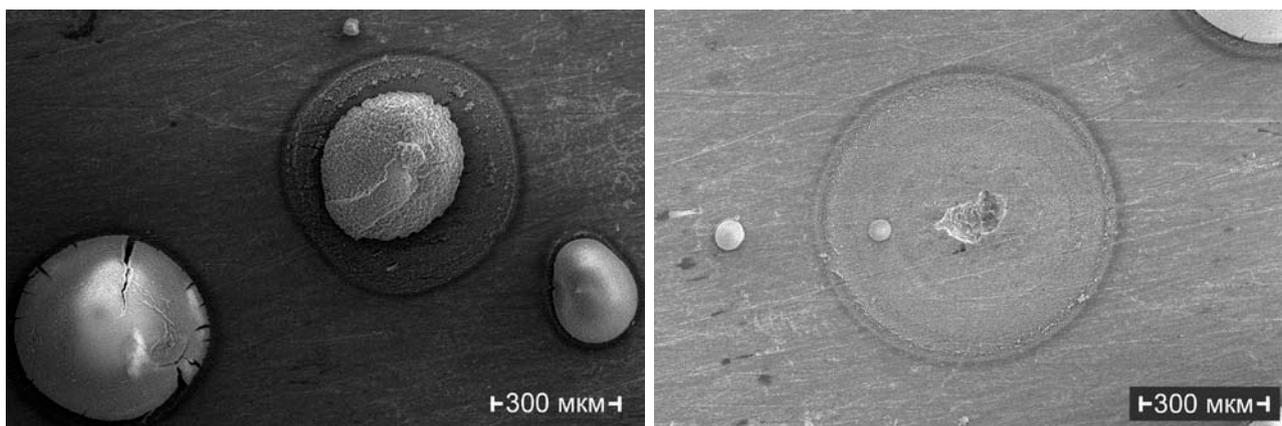
Зависимости критической плотности тока  $i_c$  (1), потенциала транспассивности  $E_{tp}$  (2) и потенциала разомкнутой цепи  $E_{oc}$  (3) от  $C_{inh}$  (б)

Наиболее устойчивой частью ОГС является FeZnNTP, который не разрушается ионами Hg<sup>-</sup> и сохраняется при транспассивном переходе.

Аналогичные закономерности в электрохимическом поведении стали наблюдаются в ББР с добавками ZnNTP и ионов Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>. В ББР, содержащем ионы F<sup>-</sup>, с ростом концентрации ZnNTP наблюдается незначительное снижение  $E_{tp}$ , которое,

вероятно, обусловлено возрастанием дефектности ОГС в результате окисления  $\text{FeF}_2$ . Превышение оптимальной концентрации  $\text{ZnNTP}$  ( $1 \text{ г/дм}^3$ ) не приводит к росту  $i_p$ .

Как ингибитор,  $\text{ZnNTP}$  действует избирательно – в первую очередь реагирует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  на участках металла, где наблюдается повышенная эмиссия ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , т.е. в области питтингов, язв и т.п. (рис. 8). Это обуславливает формирование неоднородного ОГС, неоднородность которого компенсирует электрохимическую неоднородность поверхности стали. По-видимому, именно этот фактор выравнивания скорости коррозии является важнейшим для продления срока службы стальных конструкций.



**Рисунок 8** – Микрофотографии поверхности образцов стали, поляризованных в ББР с добавкой  $1.4 \text{ ммоль/дм}^3$  ионов  $\text{Cl}^-$  и  $5 \text{ г/дм}^3$   $\text{ZnNTP}$  при потенциале  $E = 0.7 \text{ В}$ . Увеличение  $50\times$

Свойства ОГС, полученных в присутствии  $\text{ZnNTP}$  и  $\text{Hlg}^-$ , даны в табл. 2.

**Таблица 2.**

Свойства и состав ОГС, сформированных в ББР с добавками  $\text{ZnNTP}$  и ионов  $\text{Hlg}^-$

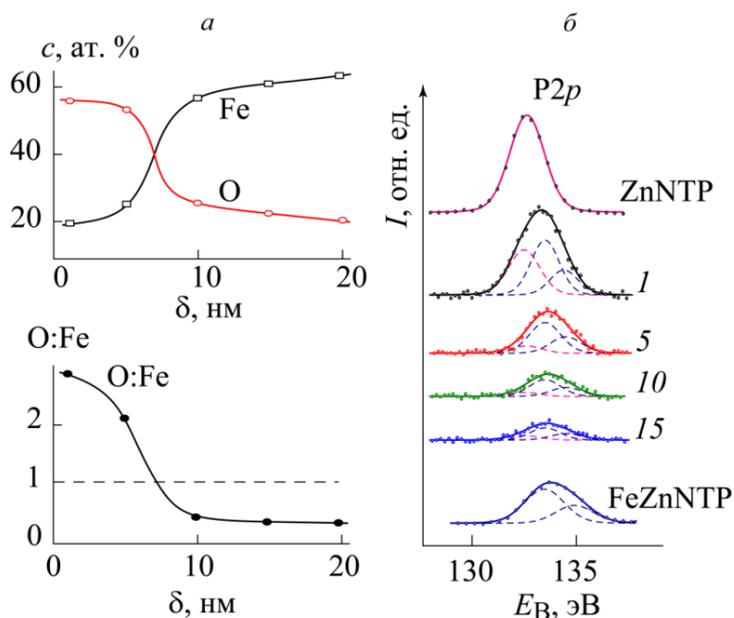
Концентрация ионов $\text{Hlg}^-$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	Оптимальная величина $C_{\text{inh}}$ , г/дм <sup>3</sup>	Степень защиты $Z$ , % <sup>1</sup>	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		Ширина УПО, В	Толщина ОГС $d$ , нм <sup>2</sup>	Концентрация ионов $\text{Hlg}^-$ в ОГС, ат. % <sup>2</sup>	
			Критическая	В УПО			на границе с водной средой	на границе с металлом
Без $\text{Hlg}^-$	0.5	52.4	0.68	0.45	1.60	18	—	
1.4 $\text{Cl}^-$	1.0	67.6	0.47	0.40	0.85	4	0.2	0.1
1.4 $\text{Br}^-$	1.0	50.0	0.80	0.76	0.50	7	Ниже предела обнаружения	
1.4 $\text{I}^-$	1.0	31.4	0.94	0.90	0.55	4	0.2	0.1
1.4 $\text{F}^-$	1.0	36.7	0.95	0.89	1.50	18–30	0.3	6.3

<sup>1)</sup>  $Z$  – степень защиты определяли по формуле  $Z = [(i_{c,\text{ф}} - i_{c,\text{инг}})/i_{c,\text{ф}}] \times 100\%$ , где  $i_{c,\text{ф}}$  и  $i_{c,\text{инг}}$  – значения критической плотности тока, соответственно, в фоновом растворе и в растворе с оптимальной концентрацией ингибитора, А/м<sup>2</sup>.

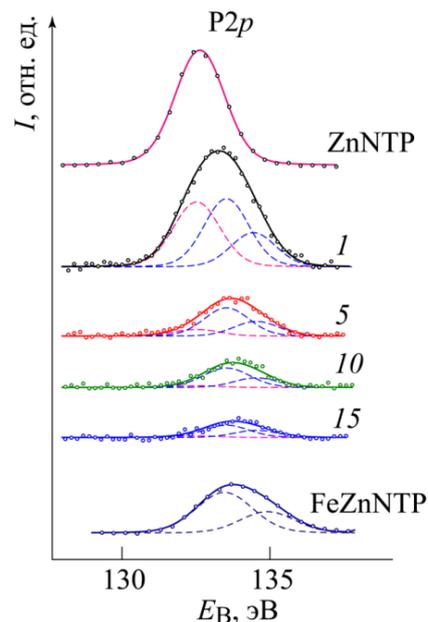
<sup>2)</sup> при  $C_{\text{inh}} = 5 \text{ г/дм}^3$

Процессы интенсивного окисления стали в присутствии ионов  $\text{Br}^-$  подавляются введением  $\text{ZnNTP}$ : на глубинах 5–10 нм наблюдается резкое изменение концентраций

О и Fe (рис. 9, а): по-видимому, поверхностная часть ОГС, содержащая наибольшее количество комплекса FeZnNTP (рис. 9, б), из-за наиболее интенсивной кольтматации обладает наибольшим диффузионным сопротивлением и препятствует процессам массопереноса в ОГС.



**Рисунок 9** – Профили элементного состава (а) и спектры РФЭС P2p-электронов (б) при послойном травлении стали после поляризации при  $E = -0.1$  В в ББР с добавкой  $1.4 \text{ ммоль/дм}^3$  ионов  $\text{Br}^-$  и  $5 \text{ г/дм}^3$  ZnNTP. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах

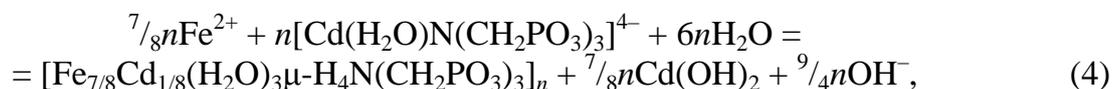


**Рисунок 10** – Спектры РФЭС P2p-электронов при послойном травлении образца после поляризации при  $E = -0.1$  В в ББР с добавлением  $1.4 \text{ ммоль/дм}^3$  ионов  $\Gamma$  и  $5 \text{ г/дм}^3$  ZnNTP

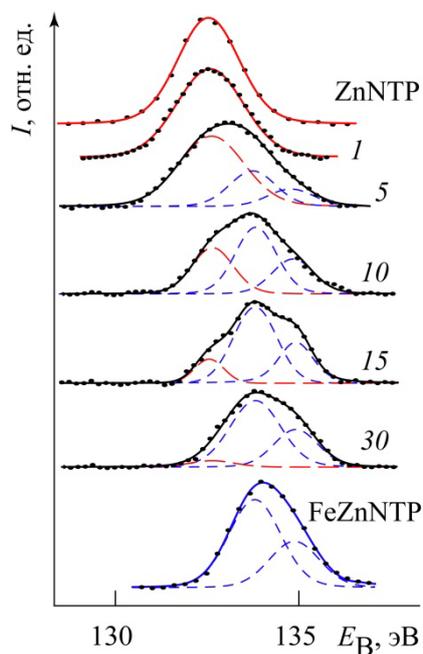
В ББР, содержащем ZnNTP и  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\Gamma$ , формируются тонкие ОГС с наибольшей долей FeZnNTP на глубинах 1–5 нм; степень конверсии ZnNTP в FeZnNTP возрастает от поверхности к границе ОГС/металл. В ББР, содержащем ионы  $\Gamma$  и ZnNTP, характерна высокая степень конверсии исходного ZnNTP в комплекс FeZnNTP уже в поверхностных слоях ОГС – на глубине 5 нм реакция (3) почти завершена (рис. 10), что можно связать с избытком ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

В ББР с добавкой ионов  $\text{F}^-$  и ZnNTP, формируются наиболее толстые, сплошные ОГС, которые содержат малорастворимые компоненты –  $\text{FeF}_2$ , FeZnNTP,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , – существенно повышающие её защитные свойства. С ростом  $E$  интенсифицируются процессы окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , приводящие к разрушению ОГС (в том числе инкрустаций  $\text{FeF}_2$ ) ввиду образования растворимых комплексов  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_n]^{(3-n)}$ , преимущественно, в его поверхностной части (0–5 нм). Ввиду протекания конкурентного процесса образования  $\text{FeF}_2$  процесс (3) преобладает в области 10–30 нм ОГС (рис. 11). Степень конверсии ZnNTP в комплекс FeZnNTP, а также доля FeZnNTP максимальны на глубинах более 10 нм.

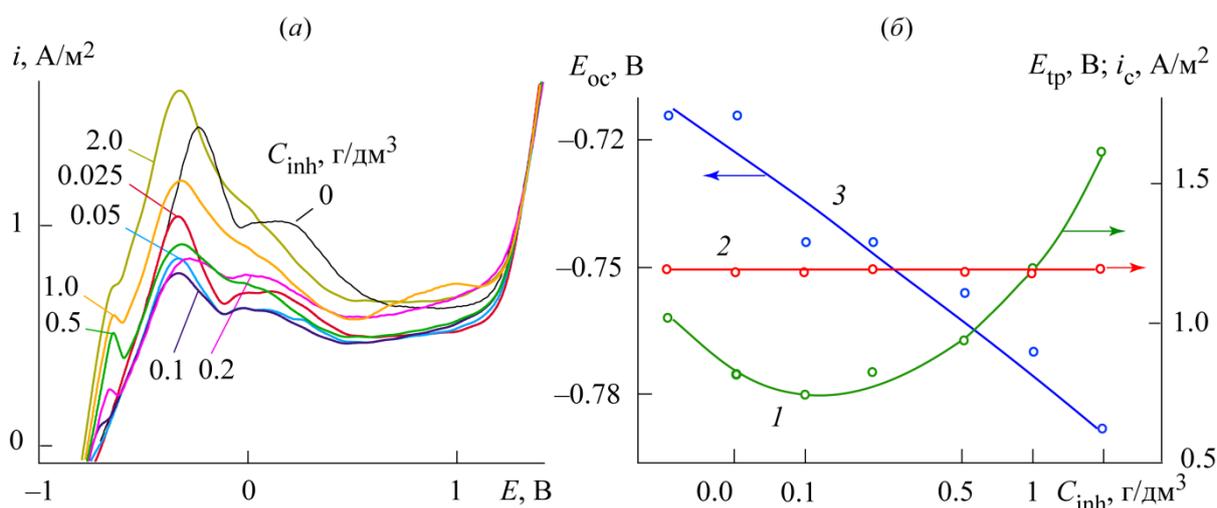
В пятой главе описано влияние CdNTP на формирование ОГС на поверхности стали. Антикоррозионное действие CdNTP обусловлено протеканием реакции



продуктами которой являются труднорастворимые соединения – FeCdNTP и Cd(OH)<sub>2</sub>. Значительная доля Cd(OH)<sub>2</sub> в ОГС (из 1 моль CdNTP образуется 7/8 моль Cd(OH)<sub>2</sub>), по-видимому, повышает дефектность ОГС.



**Рисунок 11** – Спектры РФЭС Р2р-электронов, полученные при послойном травлении образца, поляризованного при  $E = -0.05$  В в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм<sup>3</sup> ионов F<sup>-</sup> и 5 г/дм<sup>3</sup> ZnNTP. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах



**Рисунок 12** – Вольтамперограммы образцов стали в ББР с добавками CdNTP; цифры на кривых показывают концентрацию CdNTP  $C_{inh}$ , г/дм<sup>3</sup> (а). Зависимости критической плотности тока  $i_c$  (1), потенциала транспассивности  $E_{tp}$  (2) и потенциала разомкнутой цепи  $E_{oc}$  (3) от  $C_{inh}$  (б)

Характер вольтамперограмм, полученных в ББР с добавкой CdNTP, такой же, как в ББР с добавками ZnNTP (рис. 12). Оптимальная концентрация CdNTP – 0.1 г/дм<sup>3</sup> – приблизительно в 4 раза ниже, чем для ZnNTP, и соотносится со стехиометрией реакций (3) и (4). Однако, в отличие от ZnNTP, превышение оптимальной

концентрации CdNTP приводит к резкому росту  $i_c$ , что, по-видимому, обусловлено рыхлостью ОГС. В ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм<sup>3</sup> ионов Cl<sup>-</sup> CdNTP неэффективен как ингибитор коррозии. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм<sup>3</sup> ионов F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> или I<sup>-</sup>, оптимальная концентрация CdNTP составляет 0.2–0.5 г/дм<sup>3</sup>; её превышение приводит к росту  $i$ , а для ББР с добавками Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> – к возрастанию  $E_{тр}$ .

В спектрах Р2р-электронов, полученных при ионном травлении поверхности стали, поляризованной в ББР с добавками CdNTP, присутствуют составляющие с характерным для CdNTP максимумом интенсивности при  $E_B = 132.6$  эВ, и с максимумами при  $E_B = 133.6$  и  $134.6$  эВ, относящимися к FeCdNTP (рис. 13). Степень превращения CdNTP в FeCdNTP возрастает с глубиной ОГС, но оказывается неполной даже на 15 нм по причине дефицита ионов Fe<sup>2+</sup> (1 моль CdNTP реагирует с 7/8 моль Fe<sup>2+</sup>). При этом FeCdNTP равномерно распределён по глубине ОГС.

В присутствии CdNTP и Hg<sup>-</sup> образуются ОГС с условной толщиной более 20 нм и значительной диффузионной проницаемостью (табл. 3). По данным РФЭС, в ББР с добавками Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> и CdNTP формируются ОГС, частично покрывающие поверхность стали. Закономерности распределения CdNTP и FeCdNTP в ОГС, сформированных в ББР с добавками CdNTP и ионов Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>, в основном, те же, что и в отсутствие ионов Hg<sup>-</sup>. По аналогии с ZnNTP, присутствие I<sup>-</sup> обеспечивает высокую степень конверсии CdNTP в FeCdNTP уже на поверхности ОГС.

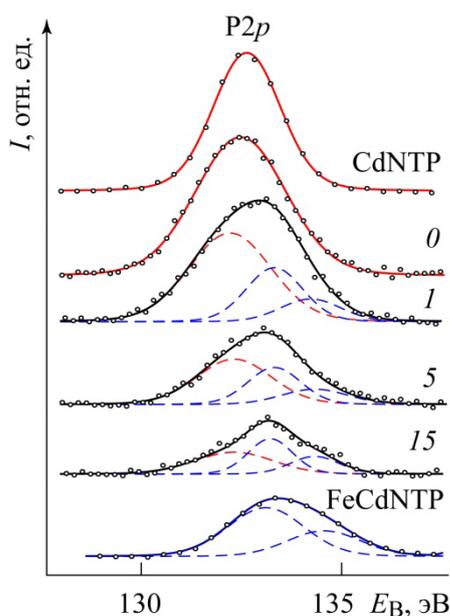
Особенности строения ОГС, сформированных в присутствии CdNTP, способствуют проникновению во внутренние части ОГС ионов Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>, обладающих значительным ионным радиусом (табл. 3). Иод обнаруживается в виде ионов I<sup>-</sup> ( $E_B = 619.2–619.3$  эВ), I<sub>3</sub><sup>-</sup> с линейной ( $E_B = 624.5$  и  $625.4$  эВ) и I<sub>3</sub><sup>-</sup> с угловой ( $E_B \approx 624.5$  эВ) конфигурациями. По-видимому, образование I<sub>3</sub><sup>-</sup> с угловой структурой происходит на поверхности неокисленного железа, а в процессе диффузии в ОГС I<sub>3</sub><sup>-</sup> с угловой конфигурацией изомеризуется в I<sub>3</sub><sup>-</sup> с линейной конфигурацией (рис. 14, 15).

Таблица 3.

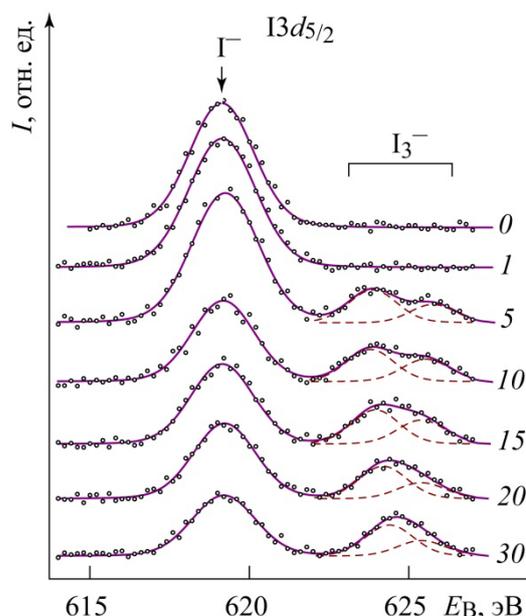
Свойства и состав ОГС, сформированных в ББР с добавками CdNTP и ионов Hg<sup>-</sup>

Концентрация ионов Hg <sup>-</sup> , ммоль/дм <sup>3</sup>	Оптимальная величина C <sub>inh, I</sub> /дм <sup>3</sup>	Степень защиты Z, %	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		Ширина УПО, В	Толщина ОГС d, нм <sup>1</sup>	Концентрация ионов Hg <sup>-</sup> в ОГС, ат. % <sup>1</sup>	
			Критическая	В УПО			на границе с водной средой	на границе с металлом
Без Hg <sup>-</sup>	0.1	45.5	0.78	0.47	1.55	20	—	—
1.4 Cl <sup>-</sup>	0.2	52.4	0.69	0.43	~0.00	> 40	1.2	0.3
1.4 Br <sup>-</sup>	0.2	31.3	1.10	1.00	0.50	29	0.5	0.2
1.4 I <sup>-</sup>	0.5	52.3	0.69	0.65	0.65	22	1.0	0.3
1.4 F <sup>-</sup>	0.2–0.5	40.0	0.90	0.88	1.55	22–24	0.4	5.6

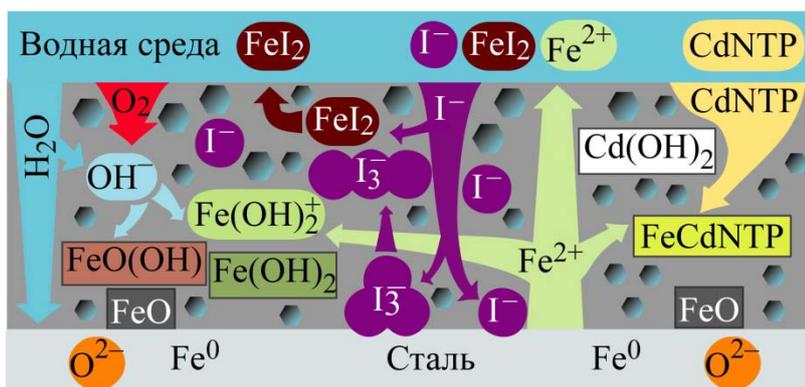
<sup>1)</sup> при C<sub>inh</sub> = 1 г/дм<sup>3</sup>



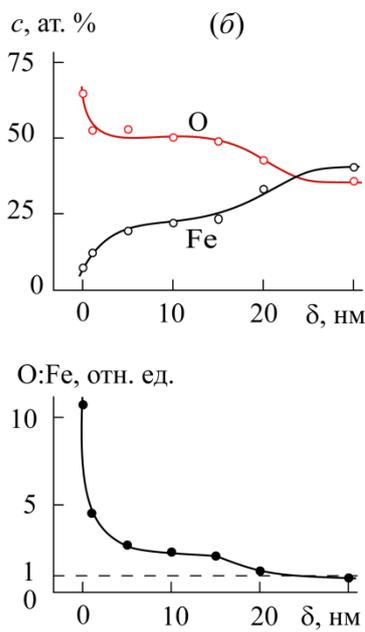
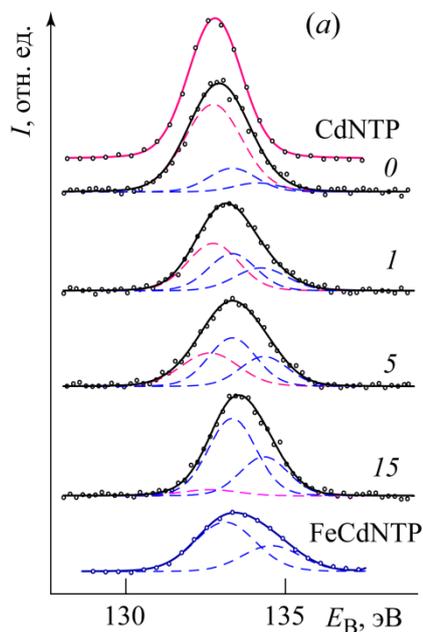
**Рисунок 13** – Спектры РФЭС  $P2p$ -электронов при послойном травлении образца стали, поляризованного при  $E = 0.5$  В в ББР с добавкой  $1 \text{ г/дм}^3$  CdNTP



**Рисунок 14** – Спектры РФЭС  $I3d_{5/2}$ -электронов при послойном травлении образца стали, поляризованного при  $E = -0.15$  В в ББР с добавками  $1.4 \text{ ммоль/дм}^3$   $\Gamma^-$  и  $1 \text{ г/дм}^3$  CdNTP



**Рисунок 15** – Вероятная схема процесса формирования ОГС на поверхности стали в ББР с добавками  $\Gamma^-$  и CdNTP



**Рисунок 16** – Спектры РФЭС  $P2p$ -электронов при послойном травлении (а) и профили элементного состава ОГС (б) образца стали, поляризованного при  $E = -0.1$  В в присутствии  $1.4 \text{ ммоль/дм}^3$  ионов  $\Gamma^-$  и  $1 \text{ г/дм}^3$  CdNTP. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах

В ОГС, сформированном в присутствии ионов  $F^-$  и CdNTP при  $E = -0.1$  В, наблюдается нехарактерная практически полная конверсия CdNTP в FeCdNTP (рис. 16, а). Вероятно, на глубинах 0–5 нм происходит формирование слоя с малой диффузионной проницаемостью, который препятствует процессам массопереноса в ОГС (рис. 16, б). При этом из возможных конкурентных процессов (солевая и координационная пассивации) в приоритете оказывается координационная пассивация.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований, проведённых автором в рамках представленной работы:

1. Установлены состав и строение ОГС, сформированного на поверхности низкоуглеродистой стали СтЗкп в нейтральных водных средах. ОГС формируется в условиях встречной диффузии ионов  $Fe^{2+}$  и ионов  $OH^-$  и  $O^{2-}$ . Каких-либо определённых фаз и слоёв в составе ОГС не обнаружено. Поверхностный слой может быть условно разделён на слой с мольным соотношением  $O:Fe$  состоящий, главным образом, из оксидов и гидроксидов железа, и подстилающий слой субоксида железа  $FeO_{1-x}$  с мольным соотношением  $O:Fe < 1$ . Глубина, на которой достигается мольное соотношение  $O:Fe$ , равное 1, принимается за условную толщину ОГС. Условная толщина ОГС, образованного в ББР ( $pH = 7.4$ ), составляет около 5 нм. Образование магнетитового слоя возможно после старения начального ОГС.

2. Сравнительная коррозионная активность ионов  $Hlg^-$  на основании данных вольтамперометрических измерений, результатов РФЭС и СЭМ представлена следующим рядом:  $Cl^- \approx Br^- > I^- \gg F^-$ . Основным фактором, определяющим депассивирующее действие ионов  $Hlg^-$ , является растворимость соответствующих галогенидных комплексов железа и способность ионов  $Hlg^-$  проникать в ОГС.

3. Защитные свойства комплексов ZnNTP и CdNTP обусловлены протеканием, в условиях встречной диффузии в порах ОГС, реакций ионов ингибитора и  $Fe^{2+}$  с образованием труднорастворимых продуктов, коагулирующих поры ОГС и понижающих, тем самым, его диффузионную проницаемость. Атомы  $Fe(II)$  в комплексах FeZnNTP, FeCdNTP образуют прочные донорно-акцепторные связи.

4. Продукты реакции ZnNTP с ионами  $Fe^{2+}$  – комплекс FeZnNTP и  $Zn(OH)_2$  – сосредоточены в основном в тонком внешнем слое (до 5 нм) ОГС, что определяет его низкую диффузионную проницаемость. При взаимодействии CdNTP с ионами  $Fe^{2+}$ , наряду с FeCdNTP, образуется значительное количество  $Cd(OH)_2$ ; формируется более пористый и диффузионно-проницаемый ОГС, чем в присутствии ZnNTP. Полная конверсия CdNTP в FeCdNTP не достигается из-за стехиометрического недостатка ионов  $Fe^{2+}$ ; при этом FeCdNTP распределён в ОГС более равномерно, чем при использовании ZnNTP.

5. Как ингибиторы коррозии ZnNTP и CdNTP действуют избирательно – в первую очередь ускоряют формирование ОГС на участках наиболее интенсивной продукции ионов  $Fe^{2+}$ , т.е. в области питтингов, язв и т.п., таким образом «залечивая» дефекты поверхности. Оптимальная концентрация CdNTP приблизительно в 4 раза ниже, чем ZnNTP, что соотносится со стехиометрией реакций образования комплексов FeCdNTP и FeZnNTP.

6. При совместном присутствии ZnNTP или CdNTP и ионов  $Hlg^-$  состав и строение образующихся ОГС, а также распределение исходных комплексов ZnNTP и CdNTP и продуктов реакций FeZnNTP и FeCdNTP в ОГС в основном близки к

свойствам ОГС, формирующихся в отсутствие ионов  $\text{Hg}^-$ . Ионы  $\text{Hg}^-$  разрушают преимущественно оксидно-гидроксидную часть поверхностных слоёв, практически не реагируя с ZnNTP или CdNTP и продуктами их реакций FeZnNTP или FeCdNTP.

7. ОГС, сформированные в присутствии ZnNTP и ионов  $\text{Hg}^-$ , отличаются меньшей диффузионной проницаемостью и лучшими защитными свойствами, чем ОГС, образованные в тех же условиях, но в присутствии CdNTP.

8. В присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  в ББР с добавкой ZnNTP формируются ОГС меньшей толщины, чем в присутствии CdNTP. В присутствии ионов  $\text{F}^-$  и комплексов как ZnNTP, так и CdNTP формируются сплошные ОГС значительной толщины. При одновременном присутствии в коррозионной среде  $\text{F}^-$  и ZnNTP в первую очередь протекают процессы солевой пассивации,  $\text{F}^-$  и CdNTP – координационной.

По итогам проведённых исследований представляются **перспективными следующие направления дальнейшего развития исследований** на основе фактического материала и выводов из данной работы.

1. Более детальное исследование поровой структуры формируемых поверхностных ОГС с определением их пористости, размерного распределения пор и влияния условий их формирования (состав коррозионной среды, наличие ИК, потенциал поверхности металла) на характеристики структуры порового пространства формируемых ОГС. Это дало бы возможность получить непосредственные данные о влиянии ИК на размеры и размерное распределение пор и на проницаемость ОГС.

2. Исследование строения полученных ОГС методом просвечивающей электронной микроскопии с атомным разрешением, что позволило бы выявить наличие наноразмерных структурных фрагментов тех или иных фаз и компонентов ОГС, продуктов взаимодействия ионов железа с ИК и других соединений.

3. Было бы актуально и практически полезно изучить коррозионно-электрохимическое поведение образцов стали в агрессивных средах и влияние ингибиторов, используя более широкий арсенал экспериментальных электрохимических методов, включая метод поляризационных диаграмм, метод спектроскопии электрохимического импеданса и т.п. Представляют интерес и гравиметрические коррозионные испытания в модельных агрессивных средах, что позволило бы точнее соотнести сведения об электрохимическом поведении поверхности металла с непосредственными коррозионными потерями.

4. Логическим развитием проведённых исследований является разработка многофакторной математической модели поведения поверхности металла в многокомпонентных агрессивных средах в присутствии ИК, описывающей процессы диффузионного массопереноса через ОГС коррозионных агентов, продуктов коррозии, деполяризатора, ионов-депассиваторов, ИК, а также протекание химических реакций с участием всех этих веществ в объёме ОГС и на поверхности металла. Такая модель могла бы служить инструментом прогнозирования коррозионных потерь металла и подбора наиболее эффективных ИК в конкретных условиях эксплуатации.

### **Основные публикации автора по теме работы**

1. Чаусов, Ф. Ф. Анализ молекулярной структуры и эксплуатационных свойств ингибиторов солеотложений и коррозии / Ф. Ф. Чаусов, **И. С. Казанцева**, Р. Г. Акашкина, С. П. Кузькина, Р. М. Закирова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 2. – С. 81–85.

2. Chausov, F. F. Zinc and cadmium nitrilotris(methylenephosphonate)s: a comparative study of different coordination structures for corrosion inhibition of steels in neutral aqueous media / F. F. Chausov, **I. S. Kazantseva**, S. M. Reshetnikov, N. V. Lomova, A. N. Maratkanova, N. V. Somov // *ChemistrySelect*. – 2020. – V. 5, № 43. – P. 13711–13719.

3. Chausov, F. F. Linear organic/inorganic iron(II) coordination polymer based on nitrilo-tris(methylenephosphonic acid): spin crossover induced by Cd doping / F. F. Chausov, N. V. Lomova, L. V. Dobysheva, N. V. Somov, A. L. Ul'yanov, A. N. Maratkanova, A. V. Kholzakov, **I. S. Kazantseva** // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2020. – Vol. 286. – Article number 121324.

4. Суксин, Н. Е. Отходы гальванического производства как сырье для получения ингибитора коррозии нитрилотрисметилефосфонатоцинката натрия / Н. Е. Суксин, М. А. Шумилова, **И. С. Казанцева** // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2022. – Т. 24, № 1. – С. 104–110.

5. Чаусов, Ф. Ф. Термохимическое поведение кристаллических медно-цинковых комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты / Ф. Ф. Чаусов, **И. С. Казанцева**, Н. В. Ломова, А. В. Холзаков, И. Н. Шабанова, Н. Е. Суксин // *Журнал прикладной химии*. – 2022. – Т. 95, № 4. – С. 458–467.

6. **Kazantseva, I. S.** Mechanism of enhancing corrosion inhibition of carbon steel by nitrilo-tris(methylenephosphonato)zinc in neutral chloride-containing environments: electrochemical and XPS studies / I. S. Kazantseva, F. F. Chausov, N. V. Lomova, V. L. Vorob'yov, A. N. Maratkanova // *Materials Today Communications*. – 2022. – V. 32. – Article number 104022.

7. Чаусов, Ф. Ф. Поведение двух магнитных состояний с температурой в “умных” антикоррозионных покрытиях / Ф. Ф. Чаусов, А. Л. Ульянов, **И. С. Казанцева**, Л. В. Добышева // *Физика металлов и металловедение*. – 2023. – Т. 124, № 1. – С. 36–41.

8. **Казанцева, И. С.** Влияние кадмиевого комплекса нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах, содержащих хлорид-ионы / И. С. Казанцева, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, В. Л. Воробьев // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2023. – Т. 59, № 3. – С. 330–340.

9. **Kazantseva, I. S.** Inhibition Efficiency and Mechanism of Nitrilo-tris(Methylenephosphonato)Zinc on Mild Steel Corrosion in Neutral Aqueous Fluoride-Containing Media / I. S. Kazantseva, F. F. Chausov, V. L. Vorob'yov, N. V. Lomova, A. N. Maratkanova, I. K. Averkiev // *Corrosion Reviews*. – 2024. – V. 42, № 1. – P. 107–123.

10. **Казанцева, И. С.** Эффективность и механизм действия цинкового комплекса нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты как ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали в нейтральных бромид- и иодидсодержащих водных средах / И. С. Казанцева, Ф. Ф. Чаусов, В. Л. Воробьев, Н. В. Ломова, Н. Ю. Исупов // *Журнал физической химии*. – 2024. – Т. 98, № 2. С. 37–51.

11. **Казанцева, И. С.** Локализация реакций формирования защитных гетерополиядерных комплексов в толще оксидно-гидроксидных пассивирующих плёнок на поверхности низкоуглеродистой стали / **И. С. Казанцева**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, В. Л. Воробьев, Н. Ю. Исупов // *Журнал общей химии*. – 2025. – Т. 94, № 10. – С. 1043–1057.

12. **Kazantseva, I. S.** Efficiency of a Cadmium Complex of Nitril-trismethylenephosphonic Acid As a Corrosion Inhibitor of Low-Carbon Steel in Neutral Iodide-Containing Aqueous Media and Features of Formation of Passivating Films under These Conditions / I. S. Kazantseva, F. F. Chausov, V. L. Vorob'ev, N. V. Lomova, N. Yu. Isupov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2025. – V. 99, № 4. – P. 676–683.

13. **Казанцева, И. С.** Влияние ингибитора ZnNTP на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в нейтральных фторидсодержащих водных средах / **И. С. Казанцева**, Ф. Ф. Чаусов, В. Л. Воробьев, Н. В. Ломова, И. К. Аверкиев // Сб. трудов XV Международной школы-конференции молодых учёных «КоМУ-2023», Ижевск, 2023 (16–24 октября). – С. 53–54.

14. **Казанцева, И. С.** Особенности влияния галогенид-ионов на пассивацию низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах / **И. С. Казанцева**, Ф. Ф. Чаусов, В. Л. Воробьев, Н. В. Ломова, И. К. Аверкиев // Сб. материалов I Всероссийской научной конференции с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии», Казань, 2023 (20–23 ноября). – С. 147–148.