

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.48+544.653.22:543.428.3+543.552

ВЛИЯНИЕ КАДМИЕВОГО КОМПЛЕКСА
НИТРИЛО-ТРИС-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД-ИОНЫ

© 2023 г. И. С. Казанцева^а, Ф. Ф. Чаусов^{а, *}, Н. В. Ломова^а, В. Л. Воробьев^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук”,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Потенциодинамическим методом исследовано влияние кадмиевого комплекса нитрило-трис-метиле-носфоновой кислоты $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах в присутствии ионов Cl^- . Состав и структура пассивных пленок, сформированных при различных потенциалах и составе среды, изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послыйным травлением. При концентрации Cl^- -ионов до 20 мг/дм^3 $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в концентрации $0.025\text{--}1.00 \text{ г/дм}^3$ действует как ингибитор коррозии – снижает плотность тока анодного растворения металла, а в концентрации свыше 1.00 г/дм^3 – стимулирует коррозию. Минимальная скорость коррозии достигается при концентрации $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.15 г/дм^3 вне зависимости от концентрации Cl^- -ионов. При концентрациях Cl^- -ионов 50 мг/дм^3 и более $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ неэффективен как ингибитор коррозии.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, низкоуглеродистая сталь, пассивные пленки, кадмиевый комплекс нитрило-трис-метиле-носфоновой кислоты, потенциодинамический метод, РФЭС

DOI: 10.31857/S0044185623700389, **EDN:** SFQBTB

ВВЕДЕНИЕ

Органофосфоновые кислоты и их комплексы с ионами металлов [1–3], и в частности, нитрило-трис-метиле-носфоновая кислота $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_6$ (НТР) [4–6] известны как эффективные ингибиторы коррозии стали в водных средах. Описан синергетический эффект ингибирования коррозии НТР с ионами некоторых металлов [6–16], в основном цинка. В работе [9] отмечены высокие защитные свойства комплекса кадмия с НТР.

НТР образует с ионами металлов комплексы различной структуры, что объясняется поэтапной активацией донорных центров НТР при варьировании условий синтеза [17–23]. В работе [7] проведено сравнение противокоррозионных свойств цинковых и кадмиевых комплексов НТР с различной структурой: дважды депротонированных комплексов, имеющих линейную полимерную структуру, и полностью депротонированных комплексов с хелатной структурой в среде боратно-борно-кислого буферного раствора Холмса [24] с pH 7.4

(ББР). Установлено, что дважды депротонированные комплексы НТР с цинком и кадмием являются слабыми ингибиторами коррозии, а полностью депротонированные комплексы, в частности, хелатный комплекс НТР с кадмием $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CdНТР), наоборот, обладают высокими ингибирующими свойствами.

В работах [9, 25] механизм ингибирующего действия фосфонатов металлов связывают с замещением катионов металлов-комплексобразователей, входящих в состав комплексов, образующимися в процессе коррозии ионами Fe^{2+} и последующим осаждением малорастворимых продуктов замещения на поверхности стали. Параллельно протекает процесс связывания ионами OH^- катиона металла, вытесняемого из комплекса, и осаждения образующегося гидроксида. Ряд исследований состава и структуры образующихся пассивных пленок свидетельствует о наличии комплекса железа с НТР и гидроксидов металлов в их составе [6,

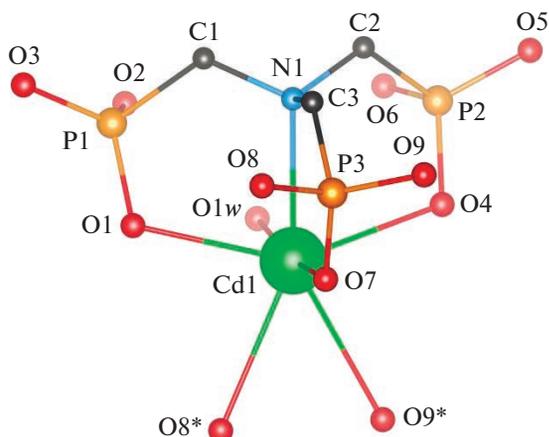
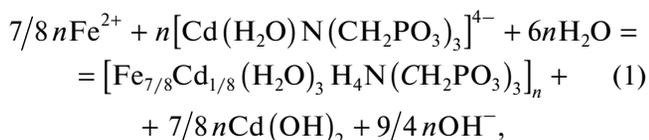


Рис. 1. Фрагмент молекулярной структуры комплекса CdNTP по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Атомы водорода, ионы натрия и молекулы кристаллизационной воды опущены для ясности. Звездочкой * отмечены атомы кислорода соседней молекулы NTP.

10, 11, 13, 15, 16]. Исследование состава и структуры пассивных пленок, сформированных на поверхности углеродистой стали в ББР в присутствии ингибитора $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и Cl^- -ионов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с послойным травлением показало, что реакция образования гетерополиядерного комплекса $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_n$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ протекает в толще оксидной пленки в условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} и $[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ [26]. Показано [7, 27], что при введении CdNTP в коррозионную среду имеет место реакция:



ведущая к образованию гетерополиядерного комплекса $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_n$ ($\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$) и гидроксида кадмия. Комплекс $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ выделен в кристаллическом виде, его состав и структура детально исследованы [7, 27, 28].

Поскольку водные среды промышленного назначения практически всегда содержат ионы Cl^- , актуально исследование физико-химических закономерностей ингибирования коррозии стали в присутствии Cl^- -ионов. В настоящей работе исследованы влияние ингибитора коррозии CdNTP на коррозионно-электрохимическое поведение стали и механизм его противокоррозионной активности в ББР, содержащем Cl^- -ионы как депассиватор.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез CdNTP осуществляли по описанной методике [7]. Элементный анализ: вычислено для $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (мас. %): P 14.28; Cd 17.28; найдено (мас. %): P 13.9 ± 0.5 ; Cd 17.4 ± 0.2 .

Структура полученного соединения соответствует установленной ранее [29]; ее фрагмент показан на рис. 1. Комплекс имеет хелатную структуру, в которой атом кадмия находится в центре пентагональной бипирамиды. В углах ее основания лежат атом азота молекулы NTP, атомы кислорода двух симметрично расположенных групп PO_3 молекулы NTP и два атома кислорода одной группы PO_3 соседней молекулы NTP, а в вершинах – атом кислорода третьей группы PO_3 молекулы NTP и координированная молекула воды.

Для коррозионных испытаний были использованы образцы низкоуглеродистой стали Ст3кп (ГОСТ 380-2005, элементный состав, мас. %: C 0.20, Cr 0.1, V 0.02, Ti 0.01, Ni 0.0, Mn 0.22, Si 0.0), подготовленные в соответствии с ГОСТ 9.502-82 (шлифовка до $R_a = 0.6-1$ мкм, травление 15% раствором HCl (ч. д. а.), обезжиривание спиртом, промывка дистиллированной водой, высушивание в эксикаторе).

В качестве коррозионной среды был использован ББР с pH 7.4 [24]. Для введения в коррозионную среду ионов Cl^- использовали хлорид натрия (х. ч.). Использовали следующую концентрационную шкалу добавок хлорид-ионов (мг/дм^3): 0.0, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 200.0. CdNTP вводили в коррозионную среду, используя следующую концентрационную шкалу (г/дм^3): 0.025, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00.

Коррозионные исследования поляризационным методом проводили с использованием автоматизированного потенциостата и трехэлектродной электрохимической ячейки. В испытаниях использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭСр-10101 в качестве электрода сравнения и платиновый электрод ЭПВ-1-100 в качестве вспомогательного электрода. Все представленные в работе величины потенциалов определены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Перед регистрацией поляризационных кривых испытуемый образец выдерживали при потенциале -0.8 В в течение 10 мин. Поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов от -1.0 до $+1.5$ В со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в условиях естественной аэрации электролита.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) с магнитной фокусировкой электронов при возбуждении Al-K α излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ). РФЭС с послойным травлением поверхности образцов ионами Ag с энергией 1000 эВ проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭС-2401 (ФГУП

ЭЗАН) с возбуждением Mg-K α излучением ($h\nu = 1253.6$ эВ). Глубину травления в нанометрах оценивали по продолжительности травления в минутах, исходя из предварительно полученных данных по скорости травления аналогичных образцов. Шкала энергии связи электронов (E_B) была откалибрована с использованием линии C1s ($E_B = 284.5$ эВ). Вычитание фона проводили по Ширли [30], статистическую обработку данных выполняли с помощью программного обеспечения Fituk 0.9.8 [31] в открытом доступе.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) получали с поверхности образцов, подвергнутых поляризации при различных значениях анодного потенциала в течение 10 мин. Образец переносили из ячейки в среду диэтилового эфира (ч. д. а.), затем образец, смоченный эфиром, быстро устанавливали в рабочую камеру спектрометра и немедленно вакуумировали последнюю до 10^{-4} – 10^{-5} Па, исключая контакт поверхности образца с воздухом.

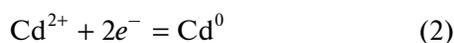
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые стали СтЗкп в чистом ББР и с добавками различных концентраций Cl⁻-ионов приведены на рис. 2. Значения потенциала образца и плотности тока анодного растворения металла i в области пассивного состояния в характерных точках полученных поляризационных кривых представлены в табл. 1.

Добавка 1 мг/дм³ Cl⁻-ионов в ББР незначительно изменяет параметры поляризационной кривой, лишь повышая ток растворения металла в пассивной области. Начиная с концентрации Cl⁻-ионов 5 мг/дм³ и более, потенциал транспассивности существенно снижается, а при концентрации Cl⁻-ионов 50 мг/дм³ и более область пассивного состояния исчезает.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые образцов стали СтЗкп в ББР с добавками Cl⁻-ионов и ингибитора CdNTP.

В чистом ББР без добавок Cl⁻-ионов (рис. 3а) введение уже малых количеств ингибитора CdNTP (0.05–0.5 г/дм³) приводит к резкому снижению критической плотности тока коррозии i_c . Добавка CdNTP практически не влияет на величину потенциала транспассивности $E_{тр}$. При потенциале около -0.6 В наблюдается локальный пик плотности анодного тока, по-видимому, вследствие протекания реакции [7]



с участием ионов Cd²⁺, образующихся при диссоциации комплексного аниона $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$. Однако при концентрациях CdNTP более 1 г/дм³ наблюдается стимуляция коррозионных процессов.

При концентрации Cl⁻-ионов около 10 мг/дм³ в коррозионной среде ингибитор CdNTP влияет на процесс анодного растворения железа двухста-

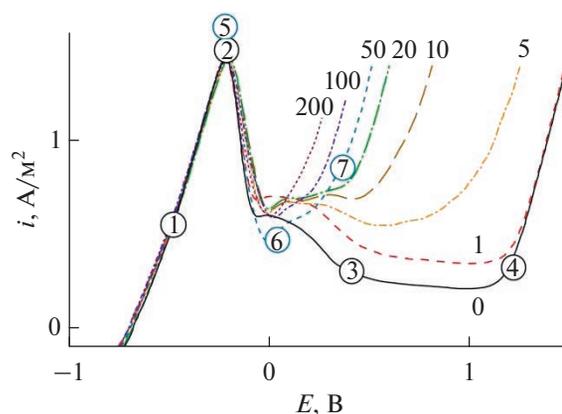


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые при поляризации образцов стали СтЗкп в ББР без добавок и с добавками Cl⁻-ионов. Зависимость плотности анодного тока растворения металла i , А/м², от анодного потенциала образца E , В. Цифры на кривых показывают концентрацию Cl⁻-ионов в мг/дм³. Цифры в окружении показывают точки отбора образцов для РФЭС.

дийно (рис. 3б). На первой стадии, т.е. при добавках ингибитора до 0.5 г/дм³, его введение приводит к снижению i_c и плотности тока анодного растворения металла i в области пассивного состояния. На второй стадии, при концентрации CdNTP 1 г/дм³ и более, наблюдается умеренное повышение $E_{тр}$, однако вместе с этим наблюдается увеличение i .

В коррозионной среде, содержащей 50 мг/дм³ Cl⁻-ионов, при концентрациях CdNTP 1.0 г/дм³ и менее наблюдается снижение плотности тока анодного растворения металла, однако состояние пассивности металла не достигается (рис. 3в). Добавка 3.0 г/дм³ ингибитора переводит металл в условно пассивное состояние, но значения i оказываются значительно выше, чем в чистом ББР.

Зависимость i_c и $E_{тр}$ от концентрации ингибитора CdNTP при различной концентрации Cl⁻-ионов графически показана на рис. 4. Минимальное значение i_c достигается при концентрации CdNTP около 0.15 г/дм³; это значение не зависит от концентрации Cl⁻-иона. Увеличение концентрации CdNTP C_{inh} в коррозионной среде, содержащей Cl⁻-ионы, приводит к возрастанию $E_{тр}$; причем чем больше концентрация Cl⁻-ионов в коррозионной среде, тем больше концентрация ингибитора, необходимая для повышения $E_{тр}$. Однако увеличение C_{inh} выше оптимальной приводит к росту i_c . Этим и объясняется неэффективность CdNTP как ингибитора при высокой концентрации Cl⁻-ионов.

Наиболее характерные РФЭ-спектры поверхности образцов представлены на рис. 5. Основными компонентами пассивных пленок, сформированных в свободном от добавок ББР при различных значениях анодного потенциала, яв-

Таблица 1. Характеристические точки анодных поляризационных кривых образцов стали СтЗкп в чистом ББР и с добавками Cl^- -ионов и ингибитора CdNTP

Состав коррозионной среды – концентрация добавок		Характеристические точки анодных поляризационных кривых				плотность анодного тока, A/m^2	минимальная в пассивной области i_p
Cl^- , mg/dm^3	CdNTP, g/dm^3	разомкнутой цепи E_{oc}	начала пассивации E_{pp}	транспассивности E_{tp}	критическая i_c		
0.0	–	–0.68	–0.21	1.17	1.43	0.23	
1.0	–	–0.70	–0.22	1.22	1.38	0.35	
5.0	–	–0.69	–0.28	0.82	1.35	0.40	
10.0	–	–0.69	–0.27	0.45	1.32	0.53	
20.0	–	–0.69	–0.27	0.26	1.28	0.58	
50.0	–	–0.69	–0.32	0.11	1.35	0.41	
100.0	–	–0.70	–0.33	0.00	1.42	0.48	
200.0	–	–0.71	–0.37	–0.19	1.40	0.40	
0.0	0.025	–0.71	–0.28	1.17	0.99	0.32	
0.0	0.05	–0.71	–0.32	1.17	0.81	0.30	
0.0	0.10	–0.71	–0.33	1.18	0.63	0.28	
0.0	0.20	–0.73	–0.33	1.18	0.49	0.24	
0.0	0.50	–0.75	–0.33	1.18	0.74	0.24	
0.0	1.00	–0.78	–0.34	1.19	0.90	0.25	
0.0	2.00	–0.80	–0.37	1.19	1.01	0.26	
5.0	0.025	–0.72	–0.30	0.56	0.97	0.48	
5.0	0.05	–0.71	–0.33	0.50	0.78	0.40	
5.0	0.10	–0.72	–0.33	0.52	0.72	0.42	
5.0	0.20	–0.74	–0.34	0.54	0.63	0.36	
5.0	0.50	–0.75	–0.36	0.68	0.69	0.28	
5.0	1.00	–0.76	–0.34	0.61	0.99	0.34	
5.0	2.00	–0.79	–0.36	0.95	1.25	0.32	
5.0	3.00	–0.80	–0.38	1.19	1.49	0.35	
10.0	0.025	–0.70	–0.30	0.45	0.95	0.49	
10.0	0.05	–0.71	–0.31	0.41	0.91	0.50	
10.0	0.10	–0.72	–0.32	0.45	0.72	0.45	
10.0	0.20	–0.73	–0.33	0.39	0.70	0.46	
10.0	0.50	–0.74	–0.33	0.45	0.79	0.41	
10.0	1.00	–0.75	–0.34	0.43	1.00	0.46	

Таблица 1. Продолжение

Состав коррозионной среды – концентрация добавок		Характеристические точки анодных поляризационных кривых				
		потенциалы, В			плотность анодного тока, А/м ²	минимальная в пассивной области i_p
Cl ⁻ , мг/дм ³	CdNTP, г/дм ³	разомкнутой цепи E_{oc}	начала пассивации E_{pp}	транспассивности E_{tp}		
10.0	2.00	-0.78	-0.35	0.54	1.25	0.50
10.0	3.00	-0.79	-0.37	1.18	1.50	0.52
20.0	0.025	-0.72	-0.30	0.26	0.99	0.50
20.0	0.05	-0.71	-0.33	0.26	0.86	0.40
20.0	0.10	-0.73	-0.36	0.24	0.81	0.47
20.0	0.20	-0.74	-0.31	0.23	0.68	0.47
20.0	0.50	-0.75	-0.32	0.28	0.81	0.61
20.0	1.00	-0.75	-0.34	0.29	1.07	0.76
20.0	2.00	-0.79	-0.37	0.19	1.64	0.92
20.0	3.00	-0.82	-0.38	0.57	2.34	0.45
50.0	0.05	-0.71	-0.35	0.21	0.75	0.42
50.0	0.20	-0.74	-0.35	0.23	0.64	0.46
50.0	1.00	-0.76	-0.34	0.20	0.97	0.82
50.0	3.00	-0.78	-0.37	0.19	1.52	1.15
50.0	5.00	-0.81	-0.39	0.18	2.10	0.66
50.0	7.00	-0.82	-0.39	0.21	2.57	0.61
50.0	10.00	-0.82	-0.40	0.24	3.16	0.53
100.0	0.05	-0.72	-0.36	0.06	0.80	0.48
100.0	0.20	-0.74	-0.35	0.06	0.67	0.54
100.0	1.00	-0.76	-0.33	0.10	1.02	0.85
100.0	3.00	-0.80	-0.40	0.08	1.61	0.99
100.0	5.00	-0.82	-0.41	0.04	1.96	1.03
100.0	10.00	-0.83	-0.41	0.04	3.10	1.02
200.0	0.05	-0.72	-0.37	0.05	0.80	0.49
200.0	0.20	-0.74	-0.37	0.05	0.68	0.54
200.0	1.00	-0.76	-0.33	0.08	1.03	0.95
200.0	3.00	-0.80	-0.40	0.05	1.62	0.98
200.0	5.00	-0.82	-0.41	0.05	1.96	1.03
200.0	10.00	-0.83	-0.41	0.04	3.10	1.04

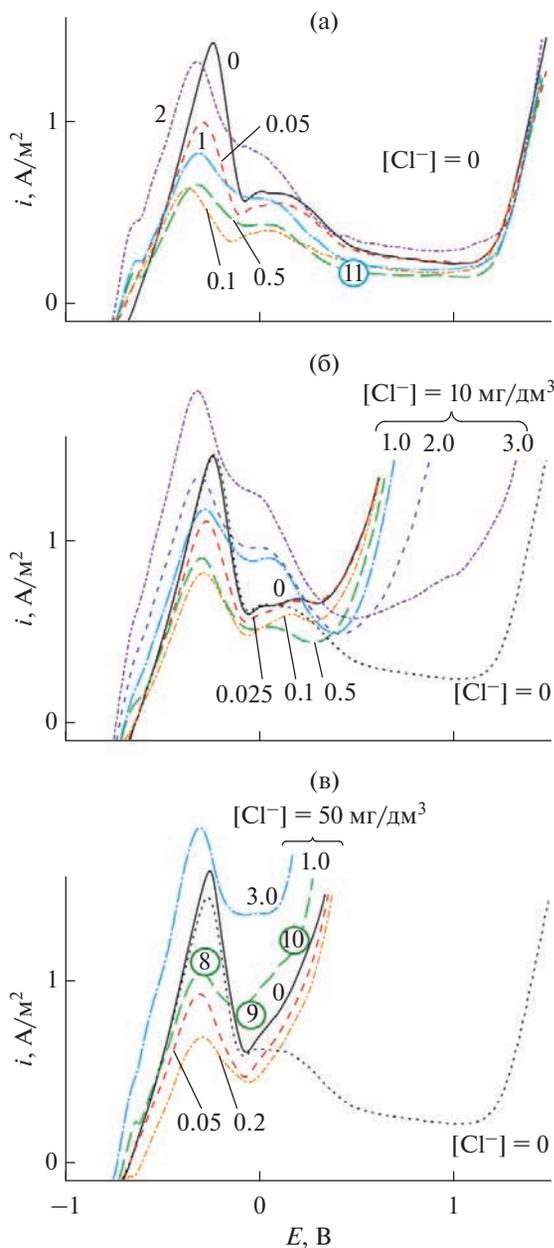


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые при поляризации образцов стали Ст3кп в ББР с добавками различных концентраций Cl^- -ионов (а–в) и различных концентраций ингибитора CdNTP. Зависимость плотности анодного тока растворения металла i , A/M^2 , от анодного потенциала образца E , В, относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Цифры на кривых показывают концентрацию ингибитора CdNTP в $\text{г}/\text{дм}^3$. Цифры в окружении показывают точки отбора образцов для РФЭС.

ляются железом и кислородом. Кислород присутствует в форме оксидов железа ($E_{\text{В}}$ около 530.0 эВ) и ионов OH^- ($E_{\text{В}} = 532.0\text{--}533.0$ эВ). Железо на поверхности образца присутствует в состояниях Fe^{2+} ($E_{\text{В}} = 709.0\text{--}711.0$ эВ) и Fe^{3+} ($E_{\text{В}} = 711.0\text{--}713.0$ эВ). В области пассивности (точка 3 на рис. 2, спектр 3 на

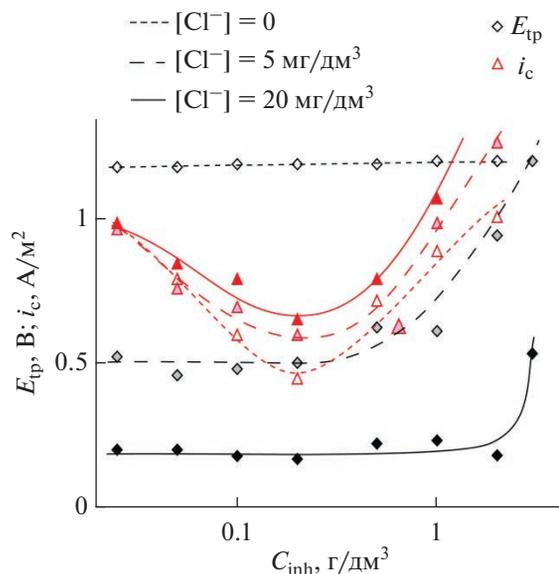


Рис. 4. Зависимость потенциала транспассивности $E_{\text{тр}}$, В, и критической плотности тока коррозии $i_{\text{с}}$, A/M^2 , от концентрации ингибитора CdNTP C_{inh} , $\text{г}/\text{дм}^3$ при различных концентрациях иона-депассиватора Cl^- .

рис. 5) и транспассивном состоянии (точка 4 на рис. 2, спектр 4 на рис. 5) в спектрах $\text{Fe}2p_{3/2}$ появляется вклад неокисленного железа ($E_{\text{В}} = 707.0\text{--}707.6$ эВ). В составе пассивных пленок обнаруживаются борат-ионы H_4BO_4^- или $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ ($E_{\text{В}} = 191.5\text{--}193.0$ эВ), причем их количество в области активного растворения незначительно (точка 1 на рис. 2, спектр 1 на рис. 5).

Наиболее характерные РФЭС-спектры образцов, которые подвергались поляризации в ББР с добавкой $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$ Cl^- -ионов, представлены на рис. 6. Образующиеся при этом пассивные пленки, также состоят, главным образом, из железа и кислорода в различных формах. Кислород присутствует в основном в составе ионов OH^- . Спектры железа $\text{Fe}2p$ содержат составляющие, соответствующие вкладам ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также неокисленного железа Fe^0 , что свидетельствует о несплошности и проницаемости пассивной пленки вследствие разрушающего действия Cl^- -ионов. Наблюдается присутствие небольшого количества борат-ионов и более существенное содержание Cl^- -ионов ($E_{\text{В}} = 199.0\text{--}202.0$ эВ).

На рис. 7 представлены РФЭС-спектры образцов, подвергнутых поляризации в ББР с добавками $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$ Cl^- -ионов и $1 \text{ г}/\text{дм}^3$ ингибитора CdNTP. В начале активно-пассивного перехода (точка 8 на рис. 3в, спектр 8 на рис. 7), наблюдается присутствие элементов, адсорбированных из буферного раствора (В и Cl), и адсорбированных ионов ингибитора $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$, которые регистрируются по спектрам $\text{P}2p$, $\text{N}1s$ и $\text{Cd}3d$. Ин-

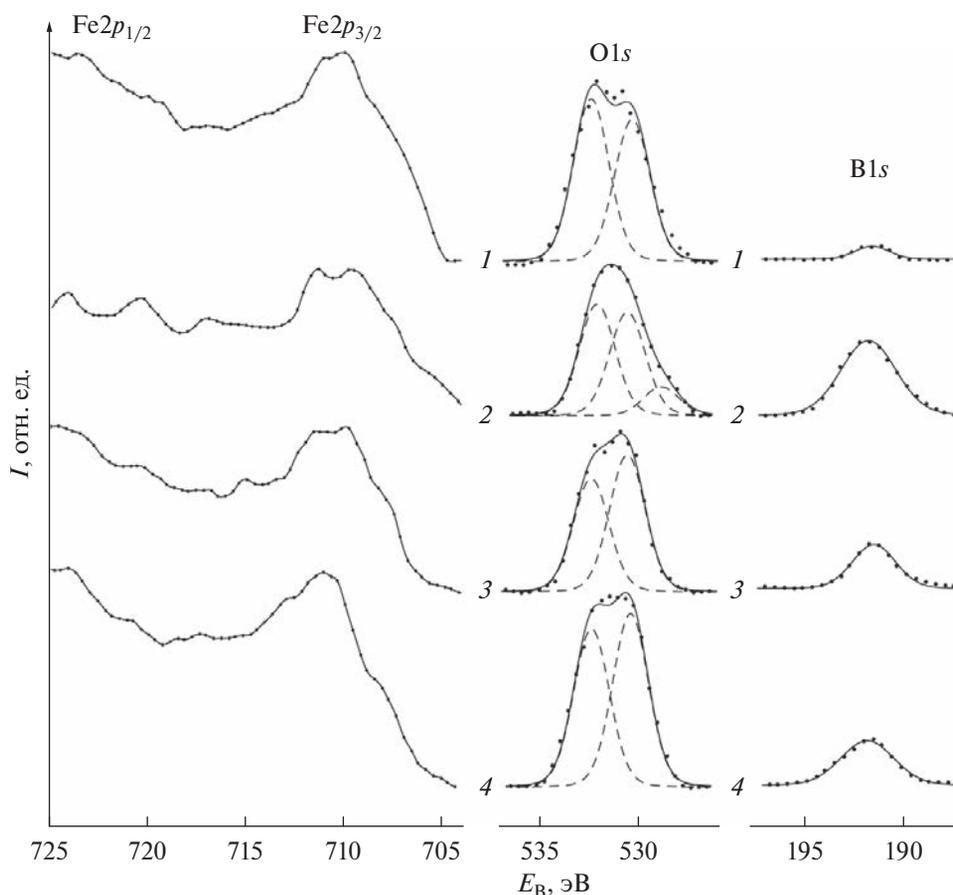


Рис. 5. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов, подвергнутых поляризации в ББР без добавок Cl^- -ионов при различных значениях анодного потенциала; номера спектрограмм (1–4) соответствуют точкам отбора образцов, отмеченным цифрами в окружении на рис. 2. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Отрезки при экспериментальных точках показывают 95% доверительные интервалы.

тенсивность всех этих спектров в начале активно-пассивного перехода мала из-за небольшой толщины пассивной пленки. Спектр N1s имеет максимум при $E_B = 401.5$ эВ, что соответствует протонированному состоянию атомов азота в структуре комплекса $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}]$, который является продуктом реакции (1) [7]. Кислород присутствует на поверхности образца в форме адсорбированных ионов OH^- , а железо представлено как в неокисленной форме, так и в форме различных оксидов и гидроксидов, представленных в спектре широкой полосой.

При потенциале полной пассивации (точка 9 на рис. 3в, спектр 9 на рис. 7) концентрация ионов бората на поверхности пассивной пленки увеличивается, а Cl^- -ионов – снижается. Интенсивность спектров элементов, входящих в состав ингибитора, резко увеличивается, что свидетельствует об увеличении их количества на поверхности образца вследствие увеличения толщины пассивного слоя. Кислород присутствует на поверхности образца в форме ионов OH^- . В спектре железа исчезает вклад металлического состояния,

что свидетельствует о полном покрытии поверхности образца достаточно толстой пассивной пленкой, в которой железо представлено Fe^{2+} .

При потенциале транспассивного состояния металла (точка 10 на рис. 3, в, спектр 10 на рис. 7) на поверхности сохраняется присутствие элементов, адсорбированных из буферного раствора, а содержание ингибитора $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_3)]^{4-}$ резко снижается, что свидетельствует о разрушении пассивной пленки. Спектр P2p приобретает структуру, характерную для гетерометаллического полиядерного комплекса $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ [7]. В спектре кислорода появляется составляющая, характерная для оксидов железа, а в спектре железа – вклад неокисленного металла.

Пленки, сформированные в среде ББР с добавками Cl^- -ионов, характеризуются меньшей сплошностью по сравнению с пленками, образованными в чистом ББР, на что указывает наличие неокисленного железа согласно данным РФЭ-спектров (рис. 6). Очевидно, такие пленки обладают большей проницаемостью для частиц коррозионной среды и ионов Fe^{2+} . Депассивирующее дей-

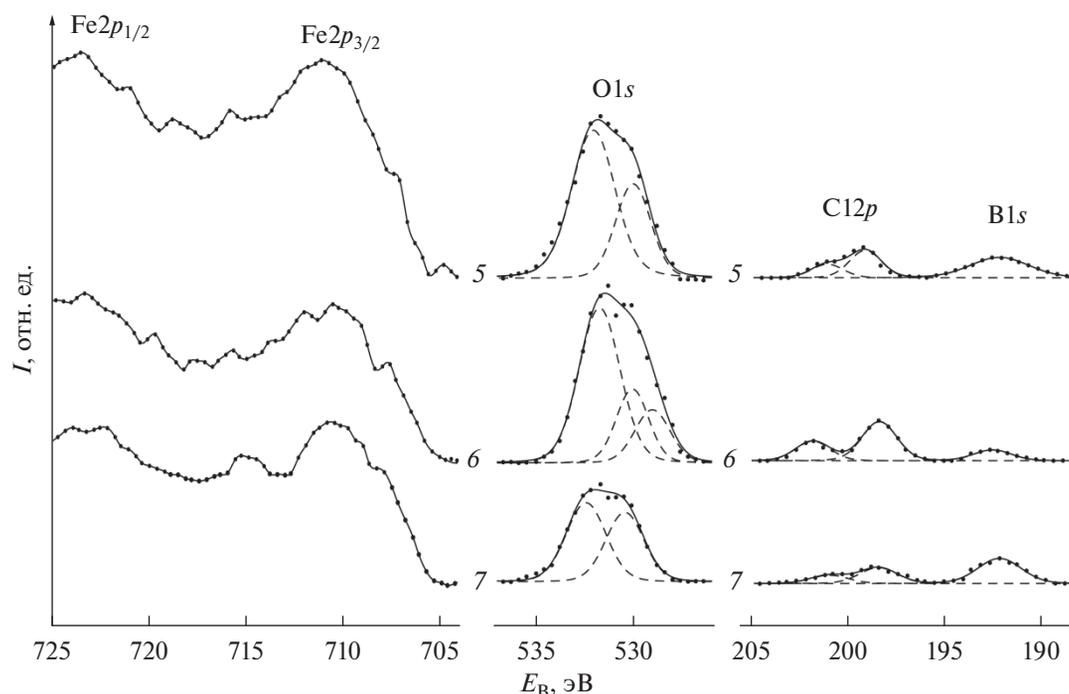


Рис. 6. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов, подвергнутых поляризации в ББР с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов при различных значениях анодного потенциала; номера спектрограмм (5–7) соответствуют точкам отбора образцов, отмеченным цифрами в окружении на рис. 2. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Отрезки при экспериментальных точках показывают 95% доверительные интервалы.

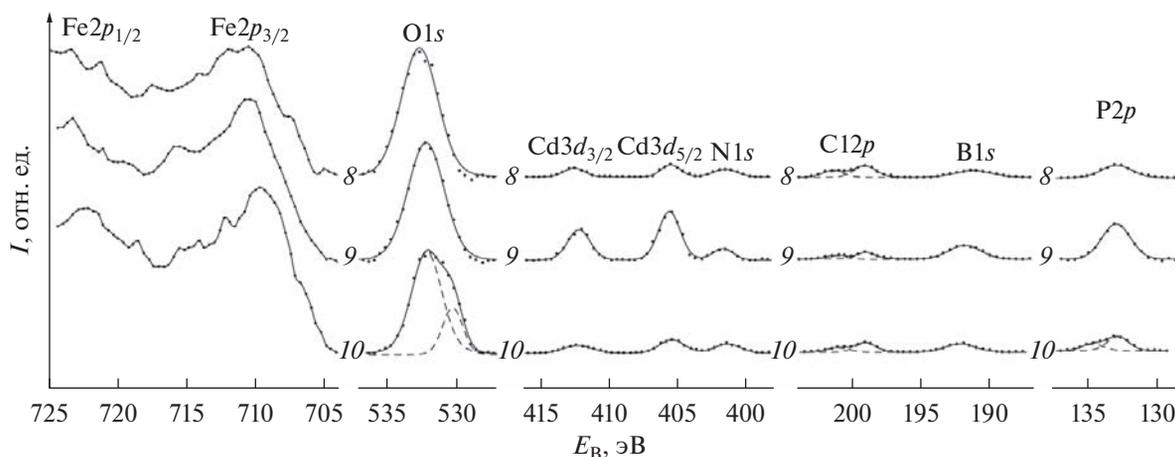


Рис. 7. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов, подвергнутых поляризации в ББР с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов и 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP при различных значениях анодного потенциала; номера спектрограмм (8–10) соответствуют точкам отбора образцов, отмеченным цифрами в окружении на рис. 3в. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Отрезки при экспериментальных точках показывают 95% доверительные интервалы.

стве хлорид-ионов, по-видимому, связано с образованием растворимых комплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_x\text{Cl}]$ и их интенсивным переносом в коррозионную среду. Ингибитор CdNTP, введенный в коррозионную среду, образует гетерометаллический полиядерный комплекс $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$, входящий в со-

став пассивной пленки наряду с оксидами и гидроксидами Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 7).

Профили элементного состава поверхностных слоев образцов, подвергнутых поляризации в области пассивности в ББР без добавок представлены на рис. 8а (соответствует точке 3 на рис. 2), а

при потенциале перехода от области активно-пассивного перехода к состоянию транспассивности с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов – на рис. 8б (соответствует точке б на рис. 2).

В пассивной пленке, сформированной на поверхности стали в свободном от добавок ББР, доля железа составляет около 20 ат. % и повышается до 60 ат. % на глубине 10–15 нм (рис. 8а). Концентрация кислорода, соответственно, снижается от примерно 60 ат. % на поверхности до 35 ат. % на глубине 10–15 нм. Мольное отношение $\text{O} : \text{Fe}$ плавно снижается от приблизительно 3 (что близко к отношению $\text{O} : \text{Fe}$ для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на поверхности пассивного слоя до 0.53 (что соответствует субоксидам железа) на глубине 10–15 нм; полностью бескислородного слоя обнаружить не удалось и при более длительном ионном травлении поверхности. Глубину, характеризующую соотношением $\text{O} : \text{Fe} = 1.0$, характерным для нижнего оксида железа FeO , можно принять за толщину оксидно-гидроксидной пассивной пленки, а слой с соотношением $\text{O} : \text{Fe} < 1$ может быть охарактеризован как субоксид железа FeO_{1-x} . Из рис. 8, а видно, что толщина оксидно-гидроксидной пассивной пленки, сформированной в чистом ББР, составляет 5 нм.

Введение в коррозионную среду ионов-депассиваторов Cl^- изменяет толщину пассивной пленки, ее состав и структуру. В пассивной пленке на образце, поляризованном в ББР с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов (рис. 8б), доля железа меньше и изменяется от 10 ат. % на поверхности до 50 ат. % на глубине 10 нм, а доля кислорода больше и составляет примерно 70 ат. % на поверхности и 43 ат. % на глубине 10 нм. Толщина оксидно-гидроксидной пассивной пленки, соответствующая соотношению $\text{O} : \text{Fe} = 1.0$, лежит на глубине около 3 нм. Распределение в пассивной пленке В и Na близко к таковому при пассивации в среде без добавки Cl^- -ионов. В сравнении с другими компонентами коррозионной среды ионы Cl^- присутствуют в малых концентрациях (0.4–0.6 ат. %); это может быть объяснено высокой растворимостью комплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_x\text{Cl}]$ и их переходом в коррозионную среду при растворении пассивной пленки.

Профили элементного состава, построенные по данным РФЭС с послойным травлением поверхностных слоев образцов, подвергнутых поляризации в ББР с добавкой 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP показаны на рис. 9а (соответствует точке 11 на рис. 3а), а в ББР с добавками $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов и 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP – на рис. 9б (соответствует точке 9 на рис. 3в).

В образце, поляризованном в ББР с добавкой 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP (рис. 9а), доля железа изменяется от примерно 5 ат. % на поверхности пассивной пленки до приблизительно 45 ат. % на глубине 30 нм, а концентрация кислорода, соответственно – от примерно 50 до 40 ат. %. Толщи-

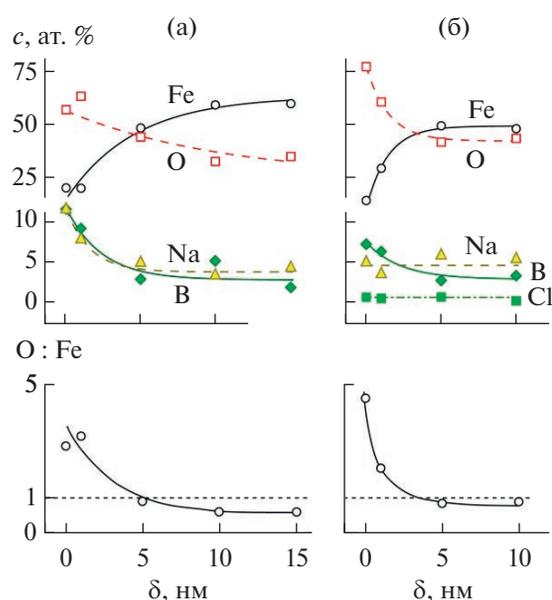


Рис. 8. Профили элементного состава поверхностных слоев образцов, подвергнутых поляризации в области пассивности в ББР без добавок (а) и с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов (б). Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, и атомного отношения $\text{O} : \text{Fe}$ от глубины травления δ , нм.

на пассивной пленки достигает 20 нм, что согласуется с выводами о значительной толщине пассивной пленки, формируемой на поверхности стали в присутствии CdNTP при потенциале полной пассивации (спектр 9 на рис. 7). Распределение в пассивной пленке элементов, адсорбированных из буферного раствора (В и Na) и элементов, входящих в состав ингибитора (Р и Cd) резко изменяется от десятков атомных процентов на поверхности до единиц процентов на глубине 30 нм, что свидетельствует о высоком диффузионном сопротивлении пассивной пленки, формируемой ингибитором CdNTP в отсутствие Cl^- -ионов.

На поверхности образца, поляризованного в ББР с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов и 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP (рис. 9б), доля железа с увеличением глубины травления возрастает медленнее – от 5 ат. % на поверхности до 30 ат. % на глубине 40 нм. При этом доля кислорода остается такой же, как и в отсутствие иона-депассиватора – от примерно 50 ат. % на поверхности до 40 ат. % на глубине 40 нм. Мольное отношение $\text{O} : \text{Fe}$ составляет около 2 на поверхности и на глубине 40 нм остается свыше 1, таким образом, условная граница пассивной пленки, соответствующая соотношению $\text{O} : \text{Fe} = 1.0$, не достигается: формально толщина оксидно-гидроксидного слоя превышает 40 нм. Однако, как видно по анодным поляризационным кривым на рис. 3в, плотность тока анодного растворения металла остается при этом значительной. Содержание в пассивной пленке

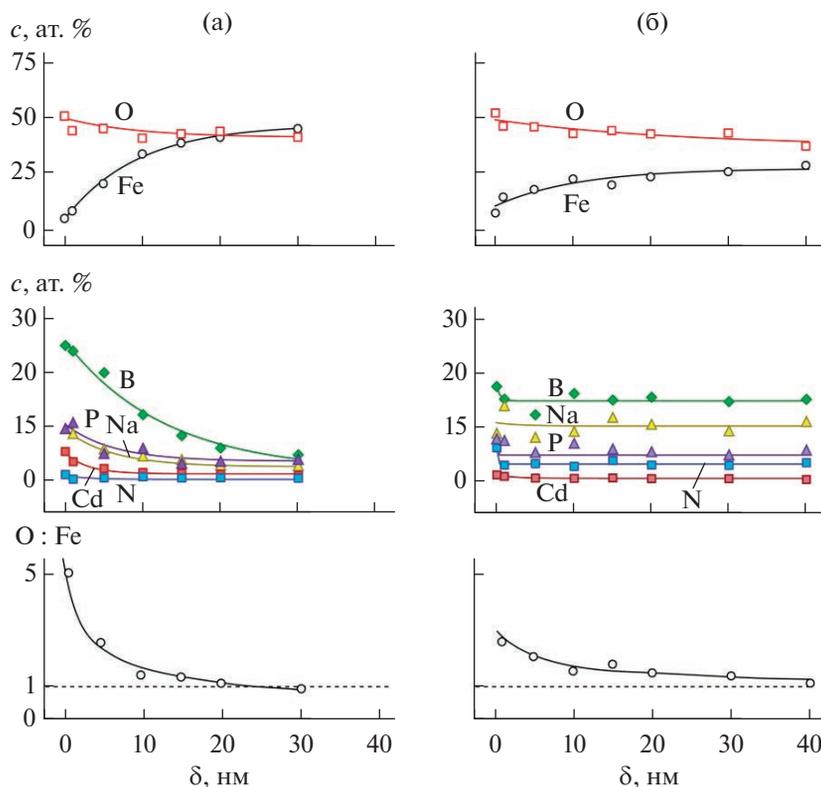


Рис. 9. Профили элементного состава по данным РФЭС с послойным травлением поверхностных слоев образцов, подвергнутых поляризации при потенциале полной пассивации в ББР с добавкой 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP ((а) соответствует точке 11 на рис. 3а) и в ББР с добавками $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов и 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP ((б) соответствует точке 9 на рис. 3в). Зависимость концентрации основных элементов, ат. %, и атомного отношения O : Fe от глубины травления δ , нм.

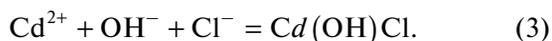
адсорбированных элементов из буферного раствора и ингибитора оказывается довольно высоким (до 15 ат. %) по всей толщине пассивной пленки, что свидетельствует о низком диффузионном сопротивлении пассивной пленки, о ее достаточно развитой поверхности и большой адсорбционной способности из-за ее несплошного характера и проницаемости.

Связывая защитные свойства ингибитора CdNTP с формированием пассивной пленки, следует отметить следующее: во-первых, i_c характеризует способность ингибитора облегчать начало формирования пассивной пленки: чем меньше i_c , тем легче и быстрее начинает формироваться пассивная пленка при данных условиях; во-вторых, $E_{\text{тр}}$ указывает на сопротивляемость пассивной пленки растворению в коррозионной среде: чем выше $E_{\text{тр}}$, тем больше стойкость пассивной пленки к растворению. Увеличение концентрации CdNTP выше оптимальной приводит к росту i_c , т.е. ухудшает условия начала формирования пассивной пленки. Концентрация ингибитора практически не влияет на величину $E_{\text{тр}}$ в коррозионной среде, не содержащей Cl^- -ионы. Повышение концентрации CdNTP в коррозионной среде, содержащей Cl^- -ионы, приводит к возрастанию $E_{\text{тр}}$, т.е.

повышает стойкость пассивной пленки к действию коррозионной среды; однако при этом наблюдается увеличение плотности тока анодного растворения металла. Таким образом, повышая стойкость пассивной пленки к растворению под влиянием иона-депассиватора Cl^- , ингибитор CdNTP одновременно повышает проницаемость пассивной пленки для ионов железа.

Защитное действие ингибитора CdNTP связано с образованием гетерометаллического полиядерного комплекса $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ и гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$, которые наряду с оксидами и гидроксидами Fe^{2+} и Fe^{3+} входят в состав пассивной пленки. Присутствие в составе пассивной пленки комплекса $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ приводит к повышению устойчивости пассивной пленки к воздействию коррозионной среды и ее проницаемости для диффузии ионов железа по сравнению с оксидно-гидроксидной пленкой, сформированной в среде ББР без добавок CdNTP.

Значительная толщина пассивной пленки, сформированной в коррозионной среде, содержащей CdNTP и ионы Cl^- , по-видимому, может быть связана с образованием малорастворимого гидроксохлорида кадмия(II) $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ по реакции:



Таким образом, наблюдается также и солевая пассивация поверхности стали. Однако, пленка, сформированная в данных условиях, отличается малым диффузионным сопротивлением, несплошностью и проницаемостью для ионов Fe^{2+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния ингибитора $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CdNTP) на коррозию стали СтЗкп в среде ББР (pH 7.4) в присутствии иона-депассиватора Cl^- .

При содержании Cl^- -ионов не более 20 мг/дм^3 ингибитор в интервале концентраций $0.025\text{--}1.00 \text{ г/дм}^3$ снижает плотность тока анодного растворения металла и повышает потенциал транспассивности. Минимум критической плотности тока анодного растворения металла достигается при концентрации ингибитора около 0.15 г/дм^3 ; эта величина не зависит от концентрации Cl^- -иона. Избыток CdNTP приводит к увеличению плотности тока анодного растворения металла. При концентрациях Cl^- -иона 50 мг/дм^3 и более CdNTP не эффективен как ингибитор коррозии.

Методом РФЭС с послойным травлением исследованы состав и структура пассивных пленок при различных анодных потенциалах. Толщина пленки, сформированной в ББР в отсутствие Cl^- -ионов, составляет около 5 нм, а пленки, сформированной в ББР, содержащем 50 мг/дм^3 ионов Cl^- , – около 3 нм. Введение ингибитора CdNTP изменяет состав и структуру пассивной пленки. Толщина пленки, сформированной в ББР в присутствии 1 г/дм^3 ингибитора без Cl^- -ионов, – около 20 нм; в ее составе присутствуют комплекс $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, что снижает ее растворимость и проницаемость для диффузии ионов железа. При содержании в ББР 50 мг/дм^3 Cl^- -ионов и 1 г/дм^3 CdNTP толщина пленки достигает более 40 нм, а в ее состав, помимо $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, входит малорастворимый $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$. Однако при этом пленка характеризуется несплошностью и высокой проницаемостью для ионов железа.

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований № 121030100002-0 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov Yu.I.* Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. NY: Springer. 1996. 284 p.
2. *Ralston P.H.* // J. Pet. Chem. 1969. V. 21. P. 1029–1036.

3. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.
4. *Benner R.S., Green L.A.* / Treating water to retard corrosion // US Patent 3901651.
5. *Carter D.A., Vogt F.G.* / Silicate-based corrosion inhibitor // US Patent 3960576.
6. *Кузнецов Ю.И., Казанская Г.Ю., Цирульникова Н.В.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 141–146.
7. *Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M., Lomova N.V. et al.* // Chemistry Select. 2020. V. 5. P. 13711–13719.
8. *Saha G., Kurmai N.* // Corros. Sci. 1986. V. 42. P. 233–235.
9. *Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф.* // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 2. С. 249–256.
10. *Gonzalez Y., Lafont M.C., Pebere N., Moran F.* // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 1259–1265.
11. *Yabuki A., Kunimoto H.* // Zairyo to Kankyo. 2005. V. 54. P. 74–78.
12. *Papadaki M., Demadis K.D.* // Comments Inorg. Chem. 2009. V. 30. P. 89–118.
13. *Labjar M., Lebrini N., Bentiss F., Chihib N.E. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 119. P. 330–336.
14. *Umoren S.A., Solomon M.M., Environ J.* // Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 246–273.
15. *Kavipriya K., Rajendran S., Sathiyabama J., Suriya Prabha A.* // Eur. Chem. Bull. 2012. V. 1. P. 366–374.
16. *Muthumani N., Rajendran S., Pandiarajan M., Lydia Christy J. et al.* // Port. Electrochim. Acta. 2012. V. 30. P. 307–315.
17. *Daly J.J., Wheatley P.J.* // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 212–221.
18. *Popov K., Rönkkömäki H.H., Lajunen L.H.J.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. №. 10. P. 1641–1677.
19. *Sawada K., Miyagawa T., Sakaguchi T., Doi K.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. V. 24. P. 3777–3784.
20. *Sawada K., Araki T., Suzuki T.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. №. 8. P. 1199–1208.
21. *Sawada K., Araki T., Suzuki T., Doi K.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2687–2698.
22. *Sharma C.V.K., Clearfield A., Cabeza A., Aranda M.A.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 2885–2886.
23. *Guan L., Wang Y.* // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. P. 253–254.
24. *Holmes W.* // The Anatomical Record. 1943. V. 86. P. 157–187.
25. *Кузнецов Ю.И., Трунов Е.А.* // Журн. прикладной химии. 1984. Т. 57. № 3. С. 498–504.
26. *Kazantseva I.S., Chausov F.F., Lomova N.V., Vorob'yov V.L. et al.* // Mater. Today Communications. 2022. V. 32. Article number 104022.
27. *Чайусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Закирова Р.М., Алялькин А.А. и др.* // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 3. С. 394–396.
28. *Dobysheva L.V., Chausov F.F., Lomova N.V.* // Mater. Today Communications. 2021. V. 29. Article number 102892.
29. *Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M., Lomova N.V., Maratkanova A.N., Somov N.V.* CCDC 2036586: Experimental Crystal Structure Determination, 2020.
30. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. 1972. B. 5. P. 4709–4714.
31. *Wojdyr M.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126–1128.