

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Чаусов Федор Федорович

Ижевск 2025

Оглавление

	С.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Коррозия, пассивация и депассивация стали в нейтральных водных средах	11
1.2. Ингибиторы коррозии стали в нейтральных водных средах	30
1.3. Выводы из литературного обзора	41
Глава 2. Методы синтеза и исследования	43
2.1. Объекты исследования	43
2.2. Синтез комплексов NTP с цинком и кадмием	43
2.2.1. Тридекагидрат нитрило-трис-метилеиофосфонатоцинката тетраиатрия $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	43
2.2.2. Гептагидрат нитрило-трис-метилеиофосфонатоаквакадмата тетраиатрия $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	44
2.3. Среды для проведения электрохимических испытаний и подготовки образцов	44
2.4. Элементный анализ	45
2.4.1. Титриметрический (комплексометрический) метод количественного опреде- ления металла-комплексобразователя	45
2.4.2. Титриметрический метод количественного определения содержания фосфора	45
2.4.3. Результаты элементного анализа	46
2.5. Рентгеноструктурный анализ и структура комплексов ZnNTP и CdNTP	47
2.5.1. Рентгеноструктурный анализ	47
2.5.2. Структура комплекса ZnNTP	48
2.5.3. Структура комплекса CdNTP	48
2.5.4. Структура гетерометаллических координационных полимеров $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$, $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$	49
2.6. Вольтамперометрический метод	51
2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	52

2.8. Методика количественного определения ZnNTP (CdNTP) и FeZnNTP (FeCdNTP) в поверхностных плёнках при их совместном присутствии	54
2.9. Сканирующая электронная микроскопия с электронным микрозондовым анализом	55
Глава 3. Формирование ОГС на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ионы Hg⁻	57
3.1. Формирование ОГС в ББР, свободном от примесей	57
3.2. Формирование ОГС в ББР, содержащем ионы Cl ⁻	64
3.3. Формирование ОГС в ББР, содержащем ионы Br ⁻	68
3.4. Формирование ОГС в ББР, содержащем ионы I ⁻	71
3.5. Формирование ОГС в ББР, содержащем ионы F ⁻	74
3.6. Выводы из Главы 3	79
Глава 4. Влияние комплекса ZnNTP на формирование ОГС на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ионы Hg⁻	81
4.1. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP	81
4.2. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP и ионы Cl ⁻	86
4.3. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP и ионы Br ⁻	93
4.4. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP и ионы I ⁻	97
4.5. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP и ионы F ⁻	102
4.6. Выводы из Главы 4	110
Глава 5. Влияние комплекса CdNTP на формирование ОГС на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ионы Hg⁻	113
5.1. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP	113
5.2. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP и ионы Cl ⁻	119
5.3. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP и ионы Br ⁻	125
5.4. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP и ионы I ⁻	130
5.5. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP и ионы F ⁻	136
5.6. Выводы из Главы 5	141
Заключение	144
Список сокращений и условных обозначений	147
Список литературы	149

Введение

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 (отношение 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 – ортофосфоновые 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 Cl^- , Br^- , I^- и F^- (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 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 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 Br^- , I^- и 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 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 Fe^{2+} остались неизученными.

Объекты исследования

Оксидно-гидроксидные слои, сформированные на поверхности образцов низкоуглеродистой стали СтЗкп в нейтральных водных средах, содержащих ионы Hg^- в отсутствие и в присутствии металлохелатных комплексов тридекагидрата нитрило-трис-метилефосфонатоцинката 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-метилефосфонатоаквакадмата 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 Hlg⁻ 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-метилеифосфонатоцинката 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-метилеифосфонатоаквакадмата 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 Hlg⁻ 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 Fe²⁺ – 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 Hlg⁻, включая диффузионный перенос ионов ингибиторов, Fe²⁺ и Hlg⁻ 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-определёнными 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 Hg^- , 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 полиядерных комплексов FeZnNTP и FeCdNTP, а также гидроксидов цинка и кадмия, которые коьматрируют поры и тем самым понижают диффузионную проницаемость ОГС. Толщина и состав формирующихся ОГС, пространственная локализация в них коьматрирующих осадков зависят от стехиометрии реакций ZnNTP и CdNTP с ионами Fe^{2+} и протекания конкурирующих процессов, в том числе с участием ионов Hg^- .

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 разрушение 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.

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 вольтамперо-

метрических 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. Ладынова за помощь в аттестации образцов стали;
- к.ф.-м.н. Н. В. Ломову, к.ф.-м.н. В. Л. Воробьева, 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.

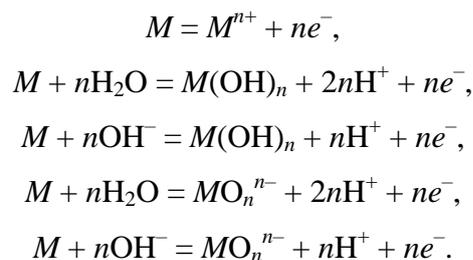
В диссертации использованы результаты работ, проведённых при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты 124021900017-1 и 1024032100142-6).

Глава 1. Литературный обзор

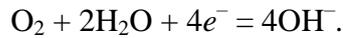
1.1. Коррозия, пассивация и депассивация стали в нейтральных водных средах

Коррозией называют необратимую межфазную реакцию материала (металла, керамики, полимера) с окружающей средой, которая приводит к расходованию материала или растворению в материале компонента окружающей среды [1]. Движущей силой коррозионного процесса является термодинамическая неустойчивость системы материал–среда. Например, многие металлы в среде электролита самопроизвольно переходят в окисленное состояние, которое является более устойчивым [2]. Различают химический и электрохимический механизмы коррозии металлов; в большинстве случаев в растворах электролитов реализуется второй – электрохимический – механизм при котором ионизация металла и восстановление окислителя, являющегося компонентом коррозионной среды, протекают независимо друг от друга и, как правило, эти два процесса пространственно разделены [2]. В большинстве случаев процесс электрохимической коррозии аналогичен работе гальванического элемента, в котором роль анода выполняет ионизирующийся участок поверхности металла, а роль катода – участок поверхности металла, где происходит восстановление ионов-деполяризаторов.

При электрохимической коррозии происходит по меньшей мере две электродные реакции, одна из которых является анодной, другая – катодной [1]. Согласно [2] анодные процессы, протекающие в нейтральных водных растворах, могут быть представлены следующими уравнениями реакций:



При коррозии металлов в нейтральных водных средах с естественной аэрацией, катодная реакция обычно представляет собой процесс с участием растворенного в электролите кислорода (процесс с кислородной деполяризацией) [2], описываемый уравнением:



В определенных условиях скорость коррозионного процесса существенно снижается в результате перехода металла в пассивное состояние. Явление пассивности металлов впервые заметил, по-видимому, М. В. Ломоносов, наблюдая действие азотной кислоты на железо [3]; он связал его с переносом «воздуха» (в современном понимании – кислорода) из кислоты в поры поверхности металла. Позднее явление пассивности описал Дж. Кейр [4]. М. Фарадей, изучая процессы растворения металла и, в частности, явление пассивности, пришёл к выводу: «У меня сложилось твердое убеждение, что поверхность железа окислена или что поверхностные частицы металла находятся в таком отношении к кислороду электролита, что это эквивалентно окислению, и что, таким образом, их сродство к кислороду удовлетворено, и при данных обстоятельствах они не растворяются кислотой...» [5]. Первые исследования анодной пассивации железа были проведены Хизингером и Берцелиусом в 1807 году, а в 1836 году Шёнбайн ввел слово «пассивный» [6]. Пассивность определяют [2, 7] как состояние повышенной коррозионной устойчивости металла или сплава (в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционноспособными), вызываемого преимущественным торможением анодного процесса растворения металла.

Существуют две основные теории пассивности – адсорбционная и плёночная. Согласно адсорбционной теории на поверхности металла возникают мономолекулярные адсорбционные слои кислорода, окислителя или других веществ, заполняющих поверхность полностью или частично (наиболее активные центры) и снижающих химическую активность металла. Плёночная теория объясняет пассивное состояние металла образованием плёнки продуктов взаимодействия металла и окислителя (как правило, оксидов и гидроксидов). Эти две теории не исключают, а дополняют друг друга [2]; наиболее правильным является синтетический подход, который рассматривает адсорбцию компонентов коррозионной среды как начальную стадию формирования пассивной плёнки.

Согласно принятым на настоящий момент представлениям, пассивное состояние характеризуется наличием непрерывной «пассивирующей плёнки» продуктов коррозии, отделяющей металлическую фазу от соседнего электролита. Коррозия в пассивном состоянии включает в себя рост пассивирующей плёнки и/или перенос ионов металла через плёнку в электролит [1].

В водных средах пассивное состояние может быть достигнуто за счёт формирования на поверхности металлов оксидных, гидроксидных или солевых плёнок. Так, железо под воздействием водной среды при температуре до 100 °С покрывается тонкой плёнкой, толщина которой составляет порядка 5 нм [8–10], что составляет примерно 20 атомных слоёв. Плёнка компактна и содержит Fe, O и, возможно, протоны [10–11] в форме оксидов, гидроксидов или оксогидроксидов. Предпринимались и предпринимаются многочисленные попытки изучить состав и структуру пассивной плёнки на металлах и сплавах. Ряд исследователей склоняется к модели двухслойной (многослойной) плёнки на основе схемы Fe/Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ с переменной стехиометрией в разных частях (рис. 1.1).

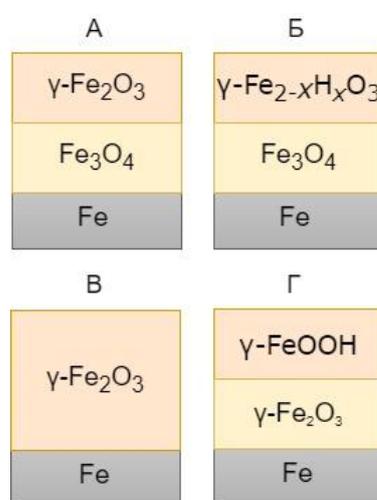


Рис. 1.1. Предполагаемые структуры пассивных плёнок на железе: двухслойная структура типа Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ (а); двухслойная с H во внешнем слое (б); однослойная (в); с гидратированным слоем γ-Fe₂O₃/γ-FeOOH (г)

На основании данных катодного гальваностатического восстановления в сочетании с химическим анализом находящихся в растворе восстановленных из оксида ионов металла или в сочетании с приборными методами, такими как эллипсометрия, кулонометрия, оптическая спектроскопия и электронная дифракция авторы работ [12–18] предлагают схему строения пассивной плёнки на железе, предполагающую наличие внешнего слоя маггемита γ-Fe₂O₃ и внутреннего слоя магнетита Fe₃O₄. Внутренний слой может быть описан как γ-Fe₂O₃ с градиентом включенных Fe²⁺ с возрастающей концентрацией по направлению к поверхности металла [19]. Авторы работ [20, 21] полагают, что пассивная плёнка на железе состоит из слоя маггемита γ-Fe₂O₃, над которым находится слой оксогидроксида γ-FeOOH. Ньювудт и др. [22] изучали состав пассивной плёнки, сформированной на железе в 0.05 М NaOH, *in situ* методом рамановской микроспектроскопии в сочетании с циклической потенциодинамической поляризацией. Было установлено, что внутренний слой плёнки является γ-Fe₂O₃, в то время

как внешний слой содержит смесь δ -FeOOH, α -FeOOH и γ -FeOOH наряду с Fe(OH)₂ и промежуточными продуктами окисления Fe(OH)₂. Харрингтон и др. [23] исследовали плёнки на железе, образующиеся в боратном буферном растворе, с помощью комбинации поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния (**СКР**) *in situ*, спектроскопии электрохимического импеданса (**СЭИ**) и тестов Мотта-Шоттки и пришли к выводу, что пассивный слой на железе представляет собой двухслойную плёнку, состоящую из внутреннего слоя Fe₃O₄, или γ -Fe₂O₃, или их смеси, и внешнего слоя неидентифицированного оксида/гидроксида Fe(III).

Концепция двухслойного строения пассивной плёнки была подтверждена экспериментами по катодному восстановлению в сочетании с экспериментами с использованием вращающегося кольцевого диска [24], с исследованиями масс-спектрометрии вторичных ионов (**МСВИ**) в боратном буферном растворе, обогащённом ¹⁸O [19], с исследованиями структуры ближнего поглощения рентгеновских лучей (**XANES**) *in situ* [25–26], данными Оже-спектроскопии, РФЭС, поверхностно-усиленной СКР, мёссбауэровской спектроскопии, дифракции быстрых электронов (**ДБЭ**), спектроскопии потерь энергии электронов и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) [27].

С точки зрения Дэвенпорта и Сансоне [26] в случае двухслойной структуры типа Fe₃O₄/ γ -Fe₂O₃ пассивная плёнка имела бы непрерывную область плотно упакованных ионов кислорода, в которой внешний слой имеет катионные центры, заполненные только ионами Fe³⁺, а внутренний слой представляет собой Fe₂O₃, содержащий некоторое количество Fe²⁺ (близок к магнетиту). Эти две структуры отличаются среди оксидов и оксогидроксидов тем, что содержат некоторое количество тетраэдрически скоординированного железа. Структуры всех других возможных продуктов имеют только восьмигранную координацию.

Наряду с двухслойной моделью пассивных плёнок существует однослойная модель на основе схемы Fe/Fe₂O₃–FeOOH с широким диапазоном стехиометрии оксогидроксида Fe(III) [28–31]. Модуляционные спектроскопические измерения [32] также подтвердили концепцию однослойности: обнаружено, что пассивные плёнки на чистом Fe состоят из оксидов Fe(III), содержащих небольшие количества ионов Fe²⁺. Керкар с соавт. на основании анализа EXAFS и XANES *in situ* показали, что плёнка, образованная на железе, состоит из FeO, октаэдров, соединённых вместе общими краями, образуя то, что, вероятно, является листами или цепочками, и предложили рассматривать структуру пассивной плёнки на железе как неупорядоченный γ -FeOOH [33].

Наличие результатов, подтверждающих и двухслойную, и однослойную модели, могут быть вызваны различиями в условиях формирования плёнки, влиянием способа удаления образца из раствора, воздействием воздуха и электронного пучка в анализах *ex situ* и т.д. [26,

31]. Шмуки и др. [34], исследуя тонкие плёнки Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , нанесённые распылением, наглядно показали с помощью XANES, что обнаружение двух стадий восстановления во время экспериментов по гальваностатическому восстановлению не обязательно означает, что изначально на поверхности присутствовала двухслойная плёнка. Бардвелл и др. [19] подчеркнули, что кривые гальваностатического восстановления могут быть использованы в качестве доказательства как для однослойных, так и для двухслойных моделей.

Облонский и др. [35] изучали пассивные плёнки на железе в боратном буферном растворе и пришли к выводу, что их состав можно описать как смесь оксидов железа в различных окисленных состояниях, содержащий как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} . В оксидной плёнке наблюдается постепенное изменение средней валентности железа, оксид содержит в основном ионы Fe^{3+} , а доля ионов Fe^{2+} изменяется с 7.3% при +0.4 В до 17.3% при -0.8 В. Эта точка зрения близка к концепции переходного слоя, введенной Сато и др. [36, 37]. Они предположили, что структура Fe/смешанный оксид Fe(II)–Fe(III)–FeOOH преобладает при низких потенциалах, а структура Fe/ Fe_2O_3 –FeOOH существует при высоких потенциалах в нейтральных растворах. Можно сделать вывод, что, вероятно, нет большого расхождения между двухслойной и однослойной концепциями строения пассивных плёнок.

В вопросах о степени гидратации плёнки и её возможной аморфной или кристаллической структуре сохраняется неопределённость. Установлено, что в зависимости от условий на железе формируются плёнки, состоящие из гидратированного маггемита $\gamma\text{-FeOOH}$ [15, 38]. Наличие гидратированных неупорядоченных слоёв $\gamma\text{-FeOOH}$ часто предполагалось для плёнок при комнатной температуре и наблюдалось также для высокотемпературных пассивных плёнок с помощью мёссбауэровской спектроскопии [39]. Измерения с помощью МСВИ *ex situ*, проведенные Грэмом [27], указали на кристаллическую природу и отсутствие гидроксид-ионов в пассивных плёнках на железе, Облонский и Девайн [35] продемонстрировали с помощью тестов *in situ*, что пассивная плёнка в боратном буфере содержит аморфный $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -подобный продукт в дополнение к аморфному Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Было высказано предположение, что гидратированная часть слоя почти исчезает в кислой среде [36, 37]. Керкар и др. [33] предполагают, что $\gamma\text{-FeOOH}$, входящий в состав пассивной плёнки, может быть преобразован в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ либо при повышенных температурах, либо при высушивании, и, вполне возможно, при воздействии электронного пучка.

Исследования *ex situ* методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [40] распылённых тонких плёнок чистого железа в боратных буферных растворах при $\text{pH} = 8.4$ показали дальний кристаллический порядок на поверхностях плёнок, причем на всех исследованных кристаллитах появляется одна и та же треугольная решетка с интервалом 0.30 ± 0.01 нм. Исследование методом СТМ *in situ* при промежуточных потенциалах после

пассивирования при высоких потенциалах показало одинаковую решётку на большом количестве участков; это означает, что ориентация в оксиде никак не связана с ориентацией подложки. Структура пассивной плёнки согласуется со структурой $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Полученные результаты опровергают предположение о том, что плёнка представляет собой сильно неупорядоченный или аморфный материал. Результаты Райана и др. [40] согласуются с наблюдениями Дэвенпорта и Сансоне [26], согласно которым возможны только соединения с железом в смешанной координации (т.е. Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или гипотетические структуры с искажёнными координационными полиэдрами, но не гидратированные соединения. Тони, Давенпорт и др. [41, 42] использовали рентгеноструктурный анализ (РСА) для определения структуры пассивной плёнки, сформированной при высоких анодных потенциалах на Fe(110) и Fe(001) в боратном буфере (pH = 8.4). Структура плёнки основана на Fe_3O_4 , но с катионными вакансиями на октаэдрических и тетраэдрических позициях (80% и 66% заполнения соответственно) и с катионами, занимающими октаэдрические промежуточные позиции (12% заполнения). Авторы полагают, что структура пассивной плёнки представляет собой новую фазу (ЛАММ-фаза). Было обнаружено, что плёнка представляет собой нанокристаллическую микроструктуру с многочисленными протяжёнными дефектами (противофазные границы, дефекты укладки) с небольшим размером кристаллитов (~ 50 Å).

В работе [43] Ньювудт и др., изучая состав пассивной плёнки, сформированной на железе в 0.05 М NaOH, *in situ* методом поверхностно-усиленной СКР в процессе её роста при циклической потенциодинамической поляризации. Результаты указывают на то, что $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствовали в плёнке в начале пассивной области анодной поляризации, в этих условиях образовывалась более гидратированная плёнка. При более положительных значениях потенциала в пассивной области наблюдались дегидратация и уменьшение содержания $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$ в пользу увеличения количества $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности не обнаруживались.

Авторы работы [44] исследовали пассивные плёнки, сформированные на нержавеющей стали в щелочной среде, методами ПЭМ, сканирующей электрохимической микроскопии и РСА. В пассивной плёнке обнаружена непрерывная многослойная кристаллическая структура, которую в процессе роста можно разделить на пять слоёв. Между внутренней частью пассивной плёнки и металлом происходит сложный процесс трансформации. Атомные кластеры трансформируются в разные слои по принципу «порядок–беспорядок–новый порядок». Межкристаллитные границы являются слабым местом пассивной плёнки, что делает пассивную плёнку неспособной расти непрерывно и равномерно (рис. 1.2).

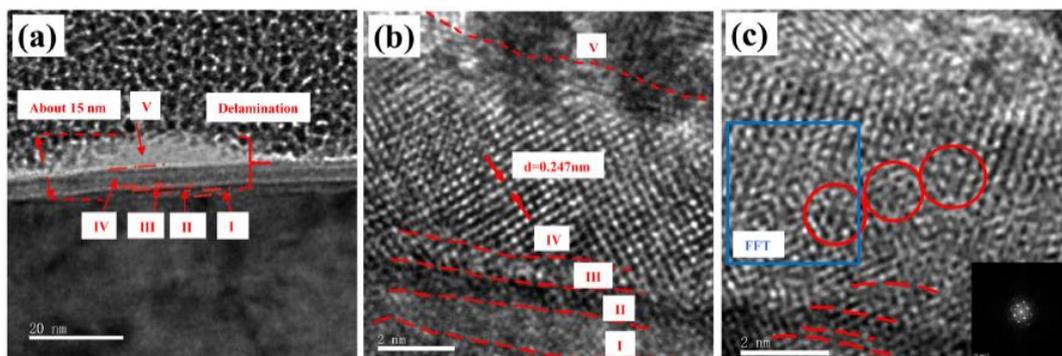
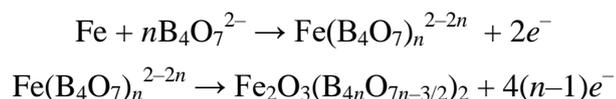


Рис. 1.2. Структура пассивной плёнки, просматриваемая в ПЭМ: общая флуктуация и расслоение (а), мелкое расслоение (b) и нанокристаллические структуры в пассивной плёнке (с) по данным [44]

Особого внимания заслуживают пассивные плёнки, формирующиеся в среде боратно-борнокислого буферного раствора (**ББР**) [45], поскольку эта среда чаще других используется для изучения электрохимического поведения железа и стали. Это обусловлено несколькими причинами [46]: во-первых, в этом растворе железо присутствует в пассивном состоянии в широком диапазоне потенциалов – от +142 мВ до +942 мВ относительно стандартного водородного электрода для значений рН от 7.5 до 11.5; во-вторых, плотности тока в активной и пассивной областях сравнительно низкие, что способствует формированию поверхности с низкой степенью шероховатости; в-третьих, этот буферный раствор позволяет изучать поведение железа в широком диапазоне значений рН – приблизительно от 7.0 до 12.8.

Огура провёл сравнительный анализ коррозионно-электрохимического поведения железа в различных буферных растворах [47]. Эксперименты по анодной поляризации, катодному восстановлению и результаты химического анализа показали, что в растворах, содержащих $B_4O_7^{2-}$ -ионы, ионы железа не были обнаружены после анодной поляризации, однако в растворе без $B_4O_7^{2-}$ -ионов всегда обнаруживалось некоторое количество ионов железа. Огура предположил, что это может означать участие иона $B_4O_7^{2-}$ в процессе пассивации железа и предложил механизм пассивации в растворе, содержащем борат-ионы:



Присутствие бора в пассивной плёнке было подтверждено в эксперименте по Оже-спектроскопии, предложен механизм формирования пассивной плёнки с участием бора и ионов Fe^{2+} с образованием промежуточного комплексного железо-боратного иона $[FeB(OH)_4]^-$, анодное окисление которого приводит к осаждению плёнки состава $FeOH[B(OH)_4]_2/Fe(OH)_2[B(OH)_4]$ [18].

Макдугалл, изучая анодную пассивацию железа в перхлоратных, сульфатных и боратных растворах, обнаружил пассивирующее действие последнего и связал благоприятное действие бората на пассивацию Fe его способностью стимулировать образование поверхностной оксидной плёнки [48]. Хотя буферная способность бората по pH может играть определённую роль, возможно, что боратный буфер содержит сильно взаимодействующие анионы, которые придают ему ингибирующую способность. Макдугалл также отметил, что поскольку в боратном буферном растворе растворение Fe во время анодной поляризации невелико, то шероховатость поверхности электрода при такой обработке не возрастает. Это значительно облегчает последующий анализ поверхности (методами *ex situ*, такими как ДБЭ, Оже-спектроскопия, РФЭС, МСВИ и т.д.).

Шарифкер и др. методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) с преобразованием Фурье *in situ* обнаружили адсорбцию ионов бората на пассивном железе и предположили, что их присутствие на границе раздела имеет фундаментальное значение для стабилизации пассивной плёнки [49]. Ионы бората, вероятно, прочно связаны с поверхностью, что препятствует диффузии Fe^{2+} -ионов через плёнку и снижает ток анодного растворения железа до очень низкого значения.

Мартини и соавт. [50] изучали электрохимическое поведение железа в боратных растворах методом циклической вольтамперометрии с вращающимся дисково-кольцевым электродом и пришли к выводу, что взаимодействие борат-ионов с поверхностью электрода происходит путём химической адсорбции в соответствии с изотермой Ленгмюра. В работе [51] также отмечается высокая адсорбционная способность борат-анионов на поверхности на оксиде железа. Результаты исследований [52] показали, что бораты действуют как ингибитор депассивации железа в хлоридсодержащем растворе. Авторы работы [53] установили, что обработка поверхности H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$ и $NaH_4B_5O_{10}$ имеет антикоррозионный эффект. Они исследовали способ связывания между борнокислородными лигандами и Fe-подложкой и обнаружили, что $[BO_3]$ связывается с Fe связями Fe–B, в то время как $[BO_4]$ имеет тенденцию образовывать связи Fe–O. Большое координационное число B и O обуславливает лучшие защитные свойства обработанной поверхности.

Таким образом, некоторые авторы объясняли ингибирующие свойства боратсодержащих сред исключительно буферными свойствами для регулирования pH, другие рассматривали борат-анион в качестве адсорбционного ингибитора [50]. В целом можно сделать вывод, что влияние борат-ионов на кинетику анодного растворения, пассивации и депассивации железа необходимо принимать во внимание при использовании ББР как модели коррозионной среды при исследовании коррозионно-электрохимического поведения железа.

В основе современных представлений о механизме формирования и функционирования пассивного слоя лежит подход немецкой школы электрохимиков (К. Феттер и др.) [54–65]. Классическая теория пассивности Феттера связывает пассивацию металла с механическим экранированием поверхности термодинамически равновесным слоем оксида. Феттер и др. предположили, что рост оксидной плёнки происходит из-за миграции ионов в сильном поле (10^6 – 10^7 В/см). Рост и существование пассивного слоя происходит благодаря обмену анионами кислорода между анионной подрешёткой пассивного слоя и электролитом, с одной стороны, и миграции катионов металла от поверхности металла к границе с электролитом, поддерживающей катионную подрешётку пассивного слоя, с другой. Таким образом, катионный состав пассивного слоя постоянно обновляется, а анионный сохраняется неизменным, внедряясь в глубину металла и образуя новые ячейки оксида. В стационарном состоянии постоянство пассивного тока объясняется химическим растворением оксида, обусловленным реакцией $M^{z+}_{\text{плёнка}} \rightarrow M^{z+}_{\text{aq}}$; при этом суммарная величина тока, ответственного за рост или растворение плёнки, равна нулю.

Данная концепция содержит ряд противоречий: потенциалы активации и пассивации отличаются от потенциалов образования соответствующих оксидов, зависят от состава электролита, способа обработки поверхности и её свойств. Кроме того, постулат о постоянстве пассивного тока, эквивалентного скорости химического растворения пассивирующего оксида, был опровергнут экспериментальными данными, доказавшими электрохимический механизм перехода запассивированного металла в раствор [66, 67]. Однако в своей основе классическая теория пассивности содержала правильные представления о том, что оксидному слою принадлежит существенная роль в механизме пассивации.

Основываясь на данных представлениях Попов разработал количественную модель пассивного состояния металлов [67], основанную на предположении о том, что пассивирующий слой находится в динамическом равновесии с электролитом за счёт обмена ионами кислорода. Равновесие является неполным, поскольку запассивированный металл растворяется. В равновесии с электролитом находится лишь кислородная подрешётка пассивирующего слоя. Состав анионной подрешётки остается неизменным, анионы по механизму прыжковой миграции в решётке пассивирующего слоя смещаются вслед за смещением межфазной границы металл/оксид. Состав катионной подрешётки непрерывно обновляется вследствие перехода в электролит ионов металла. В стационарном режиме на границе металл/оксид непрерывно образуются новые ячейки оксида. Попов рассматривает также основные закономерности адсорбционной и солевой пассивации.

Д. Д. Макдональд и др. представили модель точечных дефектов [68, 69] для описания явлений роста и переноса оксидных плёнок барьерного типа (рис. 1.3).

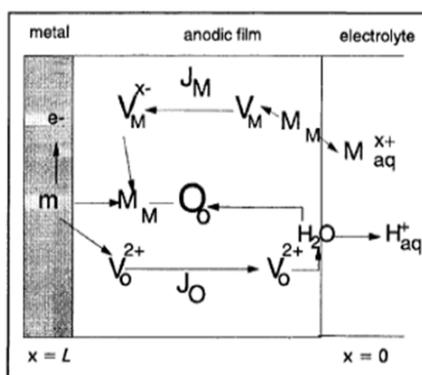


Рис. 1.3. Схема формирования пассивной плёнки с точки зрения теории точечных дефектов

Модель точечных дефектов подчеркивает роль подвижных заряженных точечных дефектов в проведении тока через плёнку. Предполагается, что точечные дефекты присутствуют в виде катионных и анионных вакансий из-за преобладания механизма Шоттки. Кислородные вакансии рождаются на границе раздела металл/плёнка и аннигилируют на границе раздела плёнка/раствор, способствуя росту плёнки. Металлические вакансии, рождающиеся на границе раздела плёнка/раствор и аннигилирующие на границе раздела металл/плёнка, приводят к растворению металла через плёнку. В результате переходов от одной вакансии к другой ионные частицы могут переноситься через плёнку. Модель была разработана на количественном уровне, она успешно объясняет наблюдаемую линейную зависимость толщины оксидной плёнки от потенциала и экспоненциальную зависимость установившегося тока от потенциала, обнаруженную экспериментально для многих систем.

Макдональд рассматривает пассивность как метастабильное состояние, подчёркивая, что не может существовать никакого термодинамически равновесного состояния. Пассивная плёнка существует лишь постольку, поскольку устанавливается определенное соотношение между скоростями образования и растворения барьерного слоя. Если такой баланс нарушается по какой-либо причине, пассивность исчезает, и металлическая подложка начинает корродировать с большой скоростью [70].

В. И. Алексеев и соавт. в [71], которые экспериментально исследовали основные закономерности изменения термодинамических свойств кубического карбида ванадия в зависимости от состава в области гомогенности, экстраполировали эти закономерности на оксиды металлов. Предполагается, что физико-химическая природа пассивности при коррозии металлов состоит в образовании на поверхности металлов оксидов, отвечающих верхнему пределу концентрации кислорода в области гомогенности; в этих условиях равновесные химические потенциалы металлического компонента в сопряжённых фазах равны, так что практически исчезает термодинамический стимул дальнейшей коррозии.

Итак, пассивность металлов обусловлена образованием барьерного слоя на поверхности, роль которого заключается в экранировании металла от внешней среды. При установлении пассивного состояния физико-химические свойства металлов по отношению к коррозионной среде в значительной степени заменяются свойствами этой плёнки [7]. В работе [72] отмечается, что образование оксидной плёнки на поверхности металла приводит к изменению структуры двойного электрического слоя и, следовательно, к изменению скорости электрохимических реакций.

Присутствие в коррозионной среде некоторых примесей может приводить к существенному изменению структуры пассивной плёнки, повышению её проницаемости и, как следствие, снижению защитных свойств. Это явление называется депассивацией. Большинство авторов обсуждают три основных механизма депассивации: механизм адсорбции, механизм проникновения и механизм разрыва плёнки.

Разрушение металла по механизму адсорбции (рис. 1.4, *a*) начинается с адсорбции агрессивных анионов на поверхности металла с дальнейшим образованием комплексов катиона металла с этим анионом и переносом комплекса в коррозионную среду [73], [74]. Анион катализирует перенос катионов металлов в электролит. Этот эффект приводит к истончению пассивного слоя и началу интенсивного локального растворения.

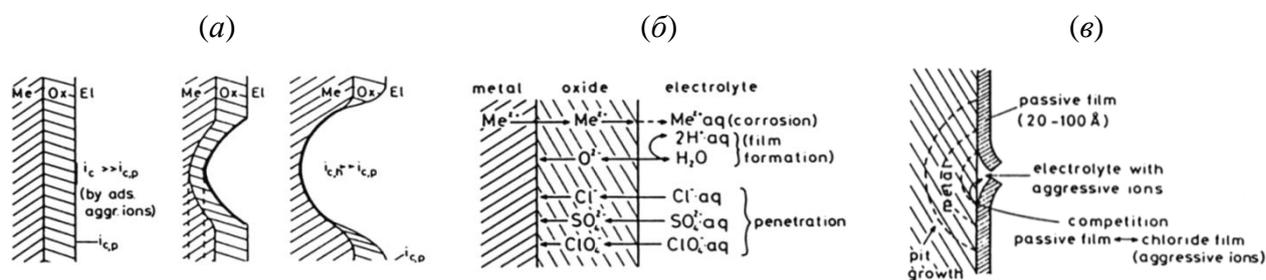


Рис. 1.4. Схема депассивации по механизму адсорбции (*a*), проникновения (*b*) и механического разрушения плёнки (*в*)

В работах [75, 76] предполагается, что в местах питтингообразования агрессивные ионы вытесняют адсорбированный кислород, что может привести к образованию поверхностных комплексов с ионами металлов, переходящих в электролит, что приводит к истончению плёнки. В более тонкой оксидной плёнке возникает более высокая напряженность электрического поля внутри слоя, следствием чего является большая миграция ионов металла. Согласно Хойслеру и Фишеру [77] локализованная адсорбция Cl⁻-ионов приводит к усиленному растворению оксида в этих местах, истончению оксидной плёнки вплоть до полного удаления плёнки и активного растворения металла.

Траунбенберг и Фоули в [78] предложили включать образование и существование комплексов металл-анион в любые механизмы пассивации или растворения железа.

Халил и др. [79] считали, что образование растворимых комплексов, связанное с адсорбцией агрессивных анионов на поверхности металла, инициирует растворение пассивной плёнки. Они исследовали влияние ионов Cl^- , Br^- , I^- на пассивную плёнку на железе методом РФЭС. Наибольшее уменьшение толщины пассивной плёнки наблюдалось с ионами Cl^- , а наименьшее – с ионами I^- .

В модели, предложенной Окада [81], предполагается, что в результате локальных флуктуаций электродного потенциала и концентраций ионов, происходит образование островков галогенидов металла на пассивной поверхности. Если начальный радиус таких островков превышает критическое значение, рост такого островка продолжается внутрь через пассивную плёнку и металл под ней, приводя к образованию ямки, покрытой солевой плёнкой. Соляные островки с радиусом меньше критического растворяются.

Механизм проникновения (рис. 1.4, б) заключается в переносе анионов через оксидную плёнку к поверхности металла, где они начинают свое специфическое действие. Эванс [82] предложил модель, в которой ионы Cl^- проникают через оксидный слой, и как только они достигают поверхности металла, происходит разрушение оксидного слоя. Адсорбция агрессивных ионов на оксидной плёнке рассматривалась как первый шаг к нарушению пассивности. Локализованный характер питтингообразования объяснялся более легким проникновением ионов в дефекты плёнки.

Аналогичный механизм обсуждался в [83], где агрессивные ионы проникали в оксидную плёнку под действием сильного электрического поля ($\sim 10^6$ В/см) после их адсорбции на поверхности плёнки. Ионы Cl^- оказались более агрессивными, чем Br^- или I^- , из-за их меньшего диаметра и последующей способности легче проникать через решётку оксида.

Поу и др. [84] предположил, что плёнка может иметь структуру гидратированного координационного полимера. Ионы Cl^- , являясь более сильными основаниями Льюиса, чем молекулы воды, вытесняют последние из плёнки. В результате этого замещения образуются комплексы Fe-Cl , которые диффундируют из плёнки. При изучении этих плёнок методом МСВИ Cl^- были обнаружены по всей толщине плёнки. В поддержку механизма проникновения было обнаружено, что скорость пробоя пропорциональна концентрации Cl^- . Авторы работы [79] связывали коррозионную активность галогенид-ионов с различной стабильностью их комплексов с металлами.

Для реализации механизма разрыва плёнки (рис. 1.4, в) необходимы, например, образование пузырей, микрокапилляров, накопление вакансий внутри плёнки, которые обеспечивают прямой доступ анионов к незащищенному металлу [85, 86]. Хоар [87] предположил, что

адсорбция агрессивных анионов снижает поверхностное натяжение пассивной плёнки, так что возникают трещины, позволяющие анионам достигать поверхности металла. Сато [86] произвёл термодинамический расчёт давления, действующего на поверхность плёнки, с учётом электрострикционного напряжения внутри плёнки и поверхностного натяжения. При некоторой критической толщине плёнки происходит её разрыв. Критическая толщина плёнки уменьшается с увеличением напряженности поля и уменьшением поверхностного натяжения. Как и Хоар [87], Сато предположил, что адсорбция анионов будет уменьшать поверхностное натяжение плёнки, облегчая разрушение плёнки.

Гальвеле [88] полагает, что процесс депассивации должен происходить постоянно даже при потенциале меньшем, чем потенциал питтингообразования. В отсутствие агрессивных анионов дефекты в пассивной плёнке быстро залечиваются, а в присутствии агрессивных анионов и при достаточно высоких потенциалах происходит активация поверхности металла. Таким образом, агрессивные ионы скорее предотвращают репассивацию, а не содействуют разрушению.

Бурштейн и соавт. [89] предложили модель для нержавеющей стали, в которой язвы образуются в результате механического разрыва пассивной плёнки, вызванного образованием солевой плёнки под оксидной. В результате одновременной миграции анионов кислорода и ионов Cl^- к границе раздела плёнка/металл последние образуют хлорид металла. Объём таких солей в 2–8 раз больше объёма оксидов или металлов, поэтому пассивная плёнка над солью расширяется и в конечном итоге растрескивается.

В работе [90] развито предположение, что ключевой особенностью, приводящей к разрушению пассивных плёнок на углеродистой стали, являются тонкие изменения в структуре/составе оксида при более высоких потенциалах: преобразование оксида $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с помощью электрического поля в $\gamma\text{-FeOOH}$ при pH 10.6 приводит к изменению объёма, создаёт напряжение в оксидной плёнке, в конечном итоге вызывая её разрушение.

В модели точечных дефектов предполагается [70], что катионные вакансии в пассивной плёнке мигрируют от границы плёнка/раствор к границе металл/плёнка, что эквивалентно переносу катионов в обратном направлении. Если инъекция катионов металла на границе металл/плёнка происходит с меньшей скоростью, чем образование вакансий, последние накапливаются на границе металл/плёнка, приводя к росту напряжений внутри пассивной плёнки и её последующему разрушению.

Галогенид-ионы присутствуют как в природных, так и в технологических средах [91]. Среди галогенид-ионов наиболее изученным касательно влияния на коррозию металлических материалов является Cl^- .

Колотыркин разделял ионы на агрессивные и неагрессивные; к агрессивным, в частности, он относил Cl^- , Br^- , I^- [92]. Коррозионная стойкость металла может быть оценена по величине потенциала питтингообразования E_{pit} , который для многих металлов описывается полулогарифмической зависимостью от концентрации агрессивных ионов $[A]$, чаще всего галогенид-ионов [93]:

$$E_{\text{pit}} = a + b \log [A]$$

где a и b — константы. Агрессивность галогенид-ионов тем выше, чем меньше константа a ($a_{\text{Cl}^-} < a_{\text{Br}^-} < a_{\text{I}^-}$). Такой же порядок депассивирующей способности галогенид-ионов отмечался во многих работах [79, 94–102].

Что касается иона F^- , то в литературе нет единого мнения относительно его влияния на процессы коррозии стали. Изучая активацию железа в ББР ($\text{pH} = 8.4$) Колотыркин и Фрейман [103] отмечали, что ионы F^- при концентрации 0.01 моль/дм³ не влияют на потенциал активации железа, в то время как Cl^- , Br^- и I^- существенно снижают его. Ранее Чэпмен [104] отмечал, что растворы KF с концентрацией менее 0.8 моль/дм³ вызывают коррозию железа таким же образом, как растворы KCl эквивалентной концентрации. Однако в отличие от растворов KCl , растворы KF концентрации 0.85 моль/дм³ и выше не вызывали коррозии железной фольги и оказывали ингибирующее влияние на коррозионную активность хлорид-ионов. Этот эффект приписывался образованию защитной плёнки из фторида или двойного фторида железа на поверхности металла.

По данным [95], среди галогенид-ионов фторид-ион обладает наименьшим потенциалом питтингообразования ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$). Напротив, Огура и Охата [97] обнаружили, что потенциал питтингообразования железа становится более положительным в следующем порядке: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{F}^-$. Есть данные [98], что ионы фтора способны вызывать точечную коррозию мягкой стали, но потенциал точечной коррозии является более положительным, чем в присутствии SO_4^{2-} или Cl^- . Описано [105] снижение скорости коррозии мягкой стали во фторидсодержащих щелочных растворах при концентрации фторид-ионов более 25 ppm. В работе [102] отмечается, что потенциал питтингообразования нержавеющей стали в средах, содержащих галогенид-ионы, уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{F}^- > \text{I}^-$ при различных экспериментальных условиях.

В табл. 1.1 приведены значения ионного радиуса r , ионного потенциала Π_i , абсолютной жесткости η_{B} , энтальпии гидратации ΔH_{hyd} и энергии Гиббса адсорбции на поверхности грани $\text{Fe}(110)$ ΔG_{ads} для ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^- .

Фторид-ион резко отличается от других галогенид-ионов по своему влиянию на структуру водной коррозионной среды. По сравнению с другими галогенид-ионами, F^- -ион

обладает малым ионным радиусом [106], низкой поляризуемостью, высокими ионным потенциалом и жёсткостью [107]. В водном растворе ионы F^- взаимодействуют с окружающими молекулами воды, образуя толстую структурированную гидратную оболочку, в отличие от других галогенидов. Из-за тенденции сохранять гидратную оболочку фторид-ионы будут обладать более слабой удельной адсорбцией по сравнению с другими галогенид-ионами [106].

Таблица 1.1

Величины ионного радиуса (r), ионного потенциала (Π_i), абсолютной жесткости (η_B), энтальпии гидратации (ΔH_{hyd}) и изобарно-изотермического потенциала адсорбции (ΔG_{ads}) на поверхности грани Fe(110) для ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^-

Ион	r , нм [106]	Π_i , e/нм	η_B , эВ [107]	ΔH_{hyd} , кДж/моль [106]	ΔG_{ads} , кДж/моль [108]
F^-	0.133	7.519	7.0	-510	—
Cl^-	0.181	5.525	4.7	-367	-54.39
Br^-	0.196	5.102	4.2	-336	-58.58
I^-	0.220	4.545	3.7	-291	-62.67

Ганбари и др. исследовали влияние ионного радиуса галогенид-иона на индуцированное разрушения углеродистой стали при pH = 8.9 [109]. Экспериментальные результаты показали, что критический потенциал питтингообразования располагается в порядке $F^- \ll Cl^- > Br^- > I^-$. В рамках модели точечных дефектов [70] авторы связывают этот факт с величинами энергии расширения кислородной вакансии, изменения энтропии и энергии дегидратации аниона. По-видимому, ввиду большой энергии дегидратации F^- и слабой удельной адсорбции потенциал питтингообразования E_{pit} низкоуглеродистой стали во фторидсодержащих растворах много меньше, чем в растворах других галогенид-ионов.

Специфическое действие ионов F^- на коррозионное поведение железа и сплавов на его основе можно связать с растворимостью образующихся фторсодержащих фаз. В табл. 1.2 представлены данные о растворимости галогенидов железа(II) и железа(III). Анализ данных по растворимости (табл. 1.2) показывает, что за исключением фторидов железа(II) и безводного FeF_3 галогениды Fe^{2+} и Fe^{3+} хорошо растворимы в воде. Таким образом, меньшая коррозионная агрессивность иона F^- может быть обусловлена солевой пассивацией поверхности железа во фторидсодержащих средах, на что указывали авторы работ [103, 104].

С позиций теории жестких и мягких кислот и оснований [117] к химическому взаимодействию склонны частицы с близкими значениями абсолютной жесткости. Ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} имеют значения абсолютной жесткости 7.3 и 13.1 эВ соответственно [107]. С этих позиций

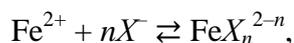
наиболее устойчивые комплексы образуются между ионами железа(II) и ионами F⁻. По мнению авторов [118] для галогенид-ионов образующиеся комплексы тем прочнее, чем большей абсолютной жесткостью обладает лиганд, по этой причине именно F⁻ склонен образовывать наиболее прочные комплексы с ионами железа(III).

Таблица 1.2

Растворимость галогенидов железа в воде

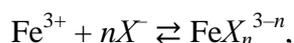
Соединение	Данные о растворимости
FeF ₂	Малорастворим. ПР = 2.36·10 ⁻⁶ [110]
FeF ₂ ·4H ₂ O	Малорастворим [111]
FeF ₃	0.91 г/дм ³ (25 °С) [112]
FeF ₃ ·3H ₂ O	55.9 г/дм ³ (25 °С) [113]
FeCl ₂	39.82 % вес. [112]; 62.6 г/дм ³ (20 °С) [114]
FeCl ₂ ·4H ₂ O	73.0 г/100 г H ₂ O (30 °С) [115]
FeCl ₃	74.4 г/100 г H ₂ O [116]; 96.9 г/дм ³ (20 °С) [114]
FeCl ₃ ·6H ₂ O	91.9 г/100 г H ₂ O (20 °С) [115]
FeBr ₂	116 г/100 г H ₂ O (20 °С) [114]
FeBr ₂ ·6H ₂ O	115 г/100 г H ₂ O (20 °С) [115]
FeBr ₃	455 г/100 г H ₂ O (25 °С) [114]
FeI ₂	Растворим [114]

Согласно [118] общее уравнение для образования моноядерных комплексов галогенидов железа(II) представлено в виде:



где X = F, Cl, Br; n = 1, 2. С ионами Cl⁻ образуются комплексы более сложного состава – FeCl₃⁻, FeCl₄²⁻. Кроме того, имеются доказательства существования систем FeBr₂·nH₂O, где n = 2, 4, 6, 9. С I⁻-ионом Fe²⁺ образует комплекс FeI₂.

Общее уравнение образования комплексов галогенидов железа(III):



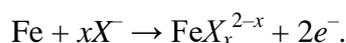
где X = F, Cl, Br; n = 1–3. В водных средах с Cl⁻-ионами Fe³⁺ образует смешанные аква- и гидроксо-комплексы: Fe³⁺·6H₂O·Cl⁻, FeCl²⁺·5H₂O, FeCl₂⁺·4H₂O, FeCl₃·3H₂O, FeCl₄⁻·2H₂O, FeCl₄⁻, FeCl₅²⁻·H₂O, FeCl₆³⁻, FeClOH·4H₂O. Указывают на существование аква-комплекса

сложного состава, образованного Fe^{3+} и Br^- – $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{FeBr}_4)_3$. Комплексы Fe^{3+} и Γ^- нестабильны ввиду протекания реакции (1.1) [118]:



Траубенберг и Фоули [119] предполагали, что ион Cl^- образует интермедиат $[\text{FeCl}]$. В большинстве случаев процесс анодного растворения протекает настолько быстро, что стабильность $[\text{FeCl}]$ достаточна для удаления Fe^{2+} с поверхности растворяющегося металла. С механистической точки зрения комплекс $[\text{FeCl}]$ может образовываться в конкуренции с частицами FeO или $[\text{FeOH}]$, что затрудняет достижение пассивного состояния.

Огура и Охама [120] предполагали существование поверхностных комплексных ионов, образованных атомами железа с агрессивными ионами:



Значительное количество исследований посвящено пассивным плёнкам, образованным в средах, содержащих хлорид-ионы. При этом ряд исследований подтверждают наличие Cl^- в составе пассивных плёнок, в то время как другие экспериментальные данные несут противоположную информацию.

Шклярска-Смяловска и др. [121] методами РФЭС и оже-спектроскопии с травлением ионами аргона исследовали плёнки, сформированные на железе в хлоридсодержащих средах. Они обнаружили, что Cl^- -ионы не проникают в глубинные слои плёнки, а присутствуют только на поверхности.

Кок и соавт. [122] получили РФЭС-спектры пассивных плёнок, электрохимически сформированных в хлоридсодержащих средах на железных электродах. Они установили, что хлорид-ионы увеличивают химическую реакционную способность пассивного слоя, вероятно, за счёт образования дефектов (потери гидроксильных ионов и воды) и увеличения кислотности поверхности. Кроме того, в спектрах пассивных плёнок Cl^- -ионы не были обнаружены.

Халил и др. [79], изучая влияние галогенид-ионов на коррозию железа методом РФЭС, не обнаружили галогенид-ионы в оксидной плёнке. Гетц и соавт. [123], используя методы оже-спектроскопии и МСВИ, также не обнаружили Cl^- в плёнках, сформированных на железе в ББР. Грэм, используя методы оже-спектроскопии и МСВИ, установил, что пассивные плёнки, сформированные на никеле в присутствии 1 моль/дм³ ионов Cl^- , содержат до 4% хлорид-ионов, тогда как плёнки, сформированные на железе, не содержат хлоридов [124].

Поглощение хлорид-ионов пассивной оксидной плёнкой на аустенитной нержавеющей стали, поляризованной при потенциалах ниже потенциала питтингообразования в рас-

творе $0.6 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$, изучали с помощью РФЭС. Спектры РФЭС показали, что хлориды не адсорбировались и не присутствовали в пассивной оксидной плёнке [125].

Напротив, данные МСВИ, представленные в работе [126], для образцов пассивированного железа, помещенных в хлоридсодержащий раствор, обнаруживают проникновение Cl^- в пассивные плёнки вплоть до границы раздела металл / плёнка. Авторы полагают, что ион Cl^- вытесняет связанную воду, поскольку оба лиганда приводят к сходному расщеплению кристаллического поля при образовании октаэдрических комплексов переходного металла, а хлорид-ион является более сильным основанием Льюиса по сравнению с водой или гидроксильными ионами.

Аль-Саадия и др. [127] изучали плёнки, сформированные на нержавеющей стали в растворе NaCl методом МСВИ, и обнаружили, что Cl^- проникают через поверхностную плёнку и накапливаются на границе раздела металл/плёнка.

Интересные результаты получены Чжан и др. [128]. Они исследовали пассивную плёнку, сформированную на монокристалле $\text{FeCr}_{15}\text{Ni}_{15}$ в бесхлоридных и хлоридсодержащих средах, используя просвечивающую электронную микроскопию с коррекцией аберраций в сочетании с компьютерным моделированием. Обнаружено, что Cl^- сконцентрирован во внутреннем слое (среднее содержание около 1 ат. %); во внешнем слое содержится значительно меньшее количество Cl^- (около 0.1 ат.%). Ионы Cl^- встраиваются в пассивную плёнку, делая границу раздела металл/плёнка нечёткой и волнистой (рис. 1.5). Также обнаружено, что пассивная плёнка в основном аморфная с некоторыми нанокристаллитными включениями. Экспериментальные и вычислительные результаты показали, что граница раздела между нанокристаллитами и аморфной зоной обеспечивает готовые пути для переноса хлорид-ионов.

В работе [44] для характеристики наноструктуры и механизма проникновения ионов Cl^- в пассивную плёнку, сформированную на нержавеющей стали в щелочной среде, были проведены исследования методами ПЭМ, сканирующей электрохимической микроскопии и РСА в сочетании с компьютерным моделированием. Установлено, что кратковременное присутствие хлорид-ионов в коррозионной среде способствует быстрому образованию пассивной плёнки. Однако со временем в плёнке образуются ионные каналы, что может нарушить её сплошность. Хлорид-ионы проникают в пассивную плёнку и разрушают её в основном через ионные каналы.

Годз и др. [129] использовали РФЭС для изучения свойств пассивной оксидной плёнки, образованной на углеродистой стали в насыщенном растворе гидроксида кальция и влияния хлорид-ионов на свойства плёнки. Было определено, что присутствие Cl^- -ионов уменьшает толщину оксидных плёнок и изменяет их стехиометрию таким образом, что вблизи

границы раздела плёнка/металл соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ увеличивается по сравнению с плёнками, сформированными в отсутствие ионов Cl^- .

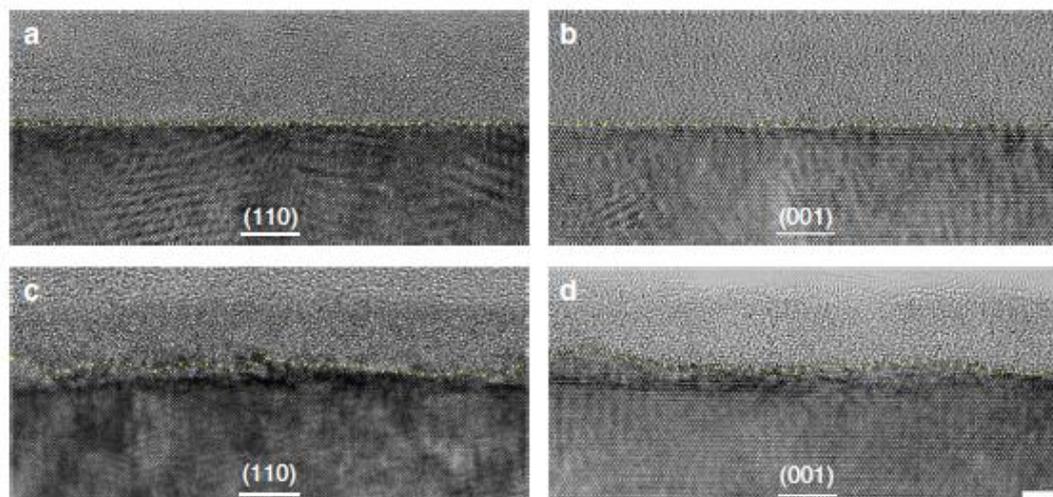


Рис. 1.5. Изображения границы раздела металл/пассивная плёнка (жёлтая линия), выращенной на монокристалле $\text{FeCr}_{15}\text{Ni}_{15}$: 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 (a, b), 0,3 моль/дм³ NaCl + 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 (c, d), просвечивающий электронный микроскоп [128]

Литературных данных о составе и строении пассивных плёнок, сформированных в средах, содержащих ионы F^- , Br^- , и I^- , очень мало.

Учитывая величины ионных радиусов галогенид-ионов (табл. 1.1), можно было бы ожидать, что F^- обладает наибольшей способностью проникать в решетку оксида в отличие от Br^- и I^- . Однако Лёхель и Штреблов [130] обнаружили с помощью РФЭС, что пассивные плёнки, сформированные в слабокислых и нейтральных фторидсодержащих средах, не содержат фтора.

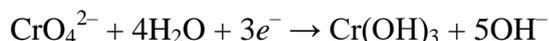
Лиань и др. [131] исследовали методом РФЭС плёнки, сформированные на поверхности металлических стёкол на основе Fe в кислых растворах, содержащих Cl^- - и Br^- -ионы, и не обнаружили Br^- в составе плёнки, в то время как Cl^- присутствовал во внешнем слое плёнки.

Прочность адсорбции галогенид-ионов на активном металле, покрытие поверхности галогенидами и эффективность ингибирования увеличиваются с увеличением ионного радиуса галогенид-иона [132, 133]. Адсорбция галогенид-ионов на поверхности металла в кислых растворах может при определённых условиях препятствовать активному растворению металла. Добавки Cl^- , Br^- и I^- к раствору H_2SO_4 приводят к более низким скоростям растворения мягкой стали [132], никеля [134] и нержавеющей стали [135]. Однако это ингибирующее действие галогенидов на активное растворение металлов в кислых растворах наблюдается ниже концентрации, которая специфична для каждого галогенид-иона и материала.

1.2. Ингибиторы коррозии стали в нейтральных водных средах

Ингибиторами коррозии называют вещества, которые при введении в коррозионную среду заметно снижают скорость коррозии металла [136]. В зависимости от pH среды, в которой действуют ИК, последние подразделяются на ингибиторы кислотной коррозии, ингибиторы щелочной коррозии и ингибиторы коррозии в нейтральных средах. В зависимости от характера контакта с защищаемой поверхностью различают контактные и летучие ингибиторы. Ингибиторы, которые тормозят преимущественно анодную реакцию, называют анодными, а тормозящие катодную реакцию – катодными. По механизму действия современная классификация включает ингибиторы-окислители, ингибиторы адсорбционного, комплексообразующего и полимерного типа [133].

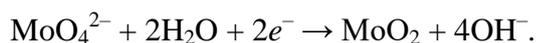
Было широко исследовано пассивирующее действие неорганических анионов типа MeO_4^{n-} , например, перренатов ReO_4^- , перманганатов MnO_4^- , хроматов CrO_4^{2-} , вольфраматов WO_4^{2-} , пертехнатов TcO_4^- , молибдатов MoO_4^{2-} и некоторых других [7]. Специфическое действие этих ингибиторов-окислителей связывается с тем, что, адсорбируясь на поверхности металла, они понижают общую свободную энергию системы и повышают стабильность оксидных плёнок. В области потенциала полной пассивации формирование пассивных слоёв берет на себя кислород воды [137]. Наиболее широко известны в качестве ингибиторов-окислителей в широком диапазоне pH среды хроматы [133].



Механизм действия хроматов заключается не столько в окислении металла, сколько в образовании защитной поверхностной плёнки труднорастворимых гидроксидов хрома(III) и железа. Менее токсичными ингибиторами окислительного типа являются молибдаты. В слабокислых растворах при $\text{pH} < 6$ молибдат образует труднорастворимую соль железа FeMoO_4 :



при $\text{pH} < 5$ формируются плёнки MoO_2 :



В нейтральных же средах окислительные свойства молибдата на железе и сплавах на его основе не проявляются. Нельзя не учитывать способность MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и др. образовывать гетерополисоединения. Так введение в коррозионную среду производных фосформолибденовой кислоты не только повышает окислительную способность раствора, но и изменяет состав оксидных плёнок на поверхности стали ввиду внедрения в их состав фрагментов фосформолибденовой кислоты [133].

Некоторые вещества (NaOH , Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) облегчают пассивацию железа и других металлов, создавая более благоприятные условия для адсорбции кислорода. Эти вещества не являются окислителями и для достижения ингибирующего эффекта требуется присутствие растворённого кислорода, который и является пассивирующим агентом [138].

При формировании защитного слоя ингибиторами адсорбционного типа адсорбция – не только первый, но и основной акт. Возможность пассивации железа без образования оксидной плёнки на его поверхности впервые показана в водном растворе фенилантраниловой кислоты; это явление было названо адсорбционной пассивацией. В 1950-х годах был открыт эффект перезарядки двойного электрического слоя некоторыми анионами, адсорбирующимися на изначально положительно заряженной поверхности металла [133].

С позиций теории жестких и мягких кислот и оснований [117] поверхность *d*-металлов является «мягким» реагентом, но при окислении она приобретает свойства «жестких» реагентов, по крайней мере, при образовании Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO [133]: значения $\eta_{\text{В}}$ Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} составляют 3.7; 7.3; 13.1 эВ соответственно [107]. С этих позиций склонность иона Γ^- , как мягкого льюисовского основания, адсорбироваться на неокисленном железе является вполне обоснованной. Изучение адсорбции иодид-ионов на различных оксидах железа в широком диапазоне рН и ионной силы раствора подтвердило предположение о низкой адсорбционной способности иона Γ^- на оксидах железа [139]. С ростом радиуса галогенид-ионов, и, как следствие, их поляризуемости и гидрофобности возрастает способность этих ионов адсорбироваться на поверхности железа в кислых средах [133].

Галогенид-анионы, адсорбируясь на поверхности стали, уменьшают положительный заряд металла и тем самым облегчают адсорбцию органических катионов [140]. Многие исследователи отмечают синергетический эффект действия иодид-ионов и органических ингибиторов коррозии в кислых средах [140–149]. В кислых растворах существует высокая вероятность того, что органическая молекула подвергнется протонированию. В таком случае синергизм с ионами Hg^- может улучшить показатели адсорбции и ингибирования [150].

Ещё одна группа ИК – ингибиторы комплексообразующего типа. Защитное действие этих ИК связано с образованием труднорастворимых соединений с катионами защищаемого металла. Среди этих ингибиторов выделяют две основные группы: гетероциклические соединения и органофосфоновые кислоты и их комплексы с катионами металлов. К первой группе относятся азолы, порфирины, фталоцианины. В частности, бензотриазол и его производные используются для защиты меди от коррозии. Представителями второй группы ИК являются 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая (**HEDP**), нитрило-трис-метиленфосфоновая (**NTP**) и их комплексы с металлами [133] (подробнее см. ниже).

Механизм действия полимерных ИК также связан с формированием защитной плёнки на поверхности металла. Полифосфаты образуют на поверхности защищаемого металла плохо растворяющиеся соединения с катионами этого металла, особенно эффективны полифосфаты в смесях с Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} . Известны полимерные ИК на основе полиакрилатов, полипептидов, поливинилпиролитона и др. Некоторые гидрофильные мономеры способны полимеризоваться при адсорбции на поверхности металла, например, производные ацетилена (алифатические и ароматические ацетиленовые спирты) [133].

Важнейшим классом ИК низкоуглеродистых сталей являются органофосфоновые кислоты и их комплексы с металлами [151]. Эти соединения чаще всего применяются в аэрируемых нейтральных и слабощелочных средах. Их широкое использование в качестве ИК началось в 1970-х годах.

Изучению механизма действия органофосфоновых кислот посвящено большое количество работ. Ряд ученых склоняется к адсорбционному механизму действия данных соединений, другие полагают, что их защитное действие обусловлено образованием малорастворимых комплексных соединений.

Ван Альстеном [152] показана возможность формирования монослоев органофосфоновых кислот на низкоуглеродистой стали, нержавеющей стали, алюминии, меди и латуни. Автор рассматривает образование монослоев как процесс адсорбции органофосфоновых кислот фосфоновыми группами на поверхности металла или оксида металла. Органодифосфоновые кислоты с концевым положением фосфоновых групп, содержащие от 2 до 18 атомов углерода в углеродной цепи, способны к образованию полимолекулярных слоев. Этот процесс облегчается при наличии в растворе ионов металла, например, Zn^{2+} , связывающих между собой фосфоновые группы соседних молекул (рис. 1.6).

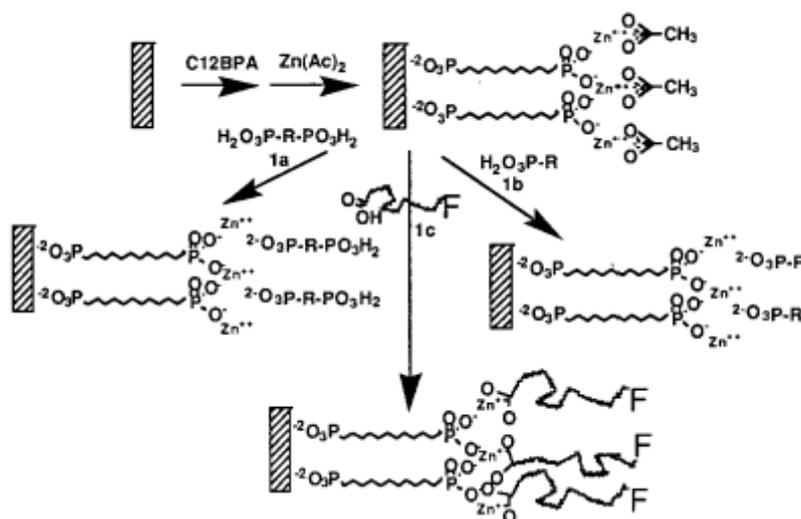


Рис. 1.6. Схема формирования адсорбционных слоёв органофосфоновых кислот на стали [152]

Авторы работы [153] исследовали системы Ca^{2+} -HEDP и Zn^{2+} -HEDP и их влияние на коррозионное поведение низкоуглеродистой стали и связали ингибирующее действие этих смесей с адсорбцией HEDP. Спектры РФЭС показали химическую и структурную перестройку защитного слоя, что проявлялось в одновременном уменьшении содержания O-Fe и увеличении содержания HO-Fe. Данные атомно-силовой микроскопии продемонстрировали образование гладкого, плотного защитного слоя в присутствии ингибирующей смеси.

Фелхоси и соавт. [154] изучали химическую модификацию поверхности железа Армо производными 1-фосфонатоалканов в нейтральных аэрированных водных средах. По мнению авторов в ходе погружения образцов в растворы алканфосфоновых кислот происходит адсорбция молекул кислоты на поверхности железа и протекают процессы упорядочивания структуры адсорбированного слоя во времени. С увеличением время выдержки образца в растворе алканфосфоновой кислоты наблюдался рост потенциала открытой цепи, возрастало поляризационное сопротивление и наблюдалось уменьшение межфазной ёмкости. Авторы отмечали, что мономолекулярные адсорбционные слои алканмонофосфонатов повышают гидрофобность железа. Данные эффекты усиливались с увеличением длины углеродной цепи. В присутствии α , ω -алкандифосфоновых кислот образование адсорбционного слоя на железе протекает быстрее, чем в случае с алканмонофосфоновыми кислотами. Алкандифосфонаты образуют тонкие мультимолекулярные слои путем межмолекулярного взаимодействия фосфоновых групп.

Органофосфоновые кислоты с длинной углеродной цепью, адсорбируясь на металлической поверхности, способны повышать ее гидрофобность. В работе [155] отмечается способность октадецилфосфоновой кислоты к образованию гидрофобного покрытия на поверхности нержавеющей и углеродистой стали. Отмечается, что поверхность становится однородной, а гидрофобность увеличивается со временем погружения образцов в раствор.

Авторами [156] была оценена антикоррозионная эффективность NTP по отношению к низкоуглеродистой стали в растворе 1 М HCl с использованием гравиметрического метода, потенциодинамической поляризации и СЭИ. По мнению авторов, антикоррозионная эффективность NTP обусловлена её адсорбцией на поверхности углеродистой стали. Адсорбция ингибитора описывается изотермой Ленгмюра. Рассчитанное значение ΔG_{ads} и влияние времени погружения подтвердили физическую адсорбцию NTP.

Авторы работы [157] связывают ингибирующее действие NTP и HEDP с процессами адсорбции на поверхности углеродистой стали. Адсорбция (хемосорбция) рассматривается как результат кислотно-основного электронного обмена Льюиса, приводящего к образованию кольцевых комплексов металл-ингибитор.

Однако использование адсорбционной гипотезы для объяснения ингибирующего действия органофосфоновых кислот сталкивалось с некоторыми противоречиями. Так, Секине и Хиракава [158] обнаруживаясь на данных гравиметрических и поляризационных измерениях на углеродистой стали в 0,3% растворе NaCl, что при концентрации HEDP ниже 50–100 мг/л сталь ингибировалась хемосорбцией в соответствии с изотермой адсорбции Ленгмюра. При высоких концентрациях ингибирующий эффект кислоты снижался. УФ-спектрофотометрическое исследование раствора показало присутствие значительного количества комплексов HEDP с железом как при низких, так и при высоких концентрациях HEDP, что свидетельствует о процессах химического взаимодействия ингибитора и стали.

Кубицки и соавт. в [159] исследовали защитные свойства ряда аминофосфоновых кислот. На основании изотермы Фрумкина они рассчитали значения ΔG_{ads} этих веществ на железе Армко в растворе 0.1 М KF. Однако с точки зрения адсорбционной гипотезы невозможно объяснить, почему аминотилефосфоновая кислота, обладающая значительной гидрофобностью и поверхностной активностью, имеет самую низкую по абсолютной величине ΔG_{ads} ; гидрофильная же кислота NTP должна быть наименее склонна к адсорбции, но характеризуется наибольшей по абсолютной величине ΔG_{ads} .

Таким образом, для объяснения экспериментальных результатов необходимо привлечь рассмотрение иных процессов, не связанных исключительно с физической адсорбцией. По-видимому, адсорбция частиц ингибитора на металлической поверхности является начальным этапом в механизме ингибирования, за адсорбцией следует химическое взаимодействие субстрата с ингибитором, приводящее к образованию поверхностных комплексных соединений, выполняющих защитную функцию.

Так, авторы [160] связывали ингибирование коррозии гександифосфоновой кислотой с адсорбцией этого соединения на поверхности железа, а также с включением органофосфоната в образующийся на поверхности оксидный слой, что приводит к формированию более гомогенного и компактного покрытия. В работе [161] представлены результаты исследования плёнок, образованных на углеродистой стали в присутствии фосфобутантриацетата. Авторы предположили образование двуслойной плёнки, нижний слой которой состоит из оксидов и гидроксидов железа, а верхний – преимущественно из труднорастворимого органофосфоната железа(III). Секине и Хиракава [158], изучая влияние HEDP на коррозию углеродистой стали, также предположили образование на поверхности стали труднорастворимого комплекса железа.

Кузнецов и Раскольников изучили большое количество органофосфоновых кислот [162] и их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение металлов в нейтральных средах. Они заключили, что изученные органофосфоновые кислоты при определенных усло-

виях замедляют коррозию стали, и с возрастанием хелатообразующей способности лиганда-комплексообразователя этот эффект усиливается. Механизм действия органофосфоновых кислот учитывает возможность протекания в приповерхностном слое двух противоположных процессов. С одной стороны, при взаимодействии органофосфоновых кислот с поверхностью стали может происходить образование растворимых комплексов ML :



С другой стороны, при недостатке молекул лиганда образуются труднорастворимые комплексы:



где всегда $n > m$. В условиях недостатка лиганда благодаря реакции (1.3) увеличение устойчивости комплексов может вести не к ускорению, а к ингибированию коррозии ввиду образования на поверхности металла защитной плёнки.

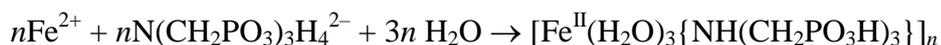
В работе [163] описываются выделенные и структурно охарактеризованные моно- и дипротонированные комплексы НТР с катионами Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . Установлено, что фрагменты молекул НТР связываются атомами металлов в полимерные цепи, соединенные друг с другом посредством водородных связей.

Гуань и Ван [164] синтезировали ряд аналогичных структурно-координационных полимеров общей формулы $\{M[HN(CH_2PO_3H)_3](H_2O)_3\}_n$, где $M = Mg(II)$, $Mn(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$ и $Cd(II)$, и охарактеризовали их методами РСА, элементного и термогравиметрического анализа. Все соединения обнаруживали волнообразные 1D-цепные структуры, которые построены из двух типов восьмичленных циклов, соединенных попеременно через фосфонатные атомы кислорода.

Хи с коллегами установили, что на поверхности цинкового электрода в среде, содержащей пентаэритритолфосфат, образуется трёхмерная сетка с включением атомов цинка и фрагментов алкилфосфата, что повышает стабильность цинкового электрода [165].

По-видимому, антикоррозионная эффективность органофосфоновых кислот связана с их способностью образовывать полимерные цепочечные структуры с катионами металлов, которые покрывают поверхность металлов.

Так, Чаусов и соавт. связывают ингибирующую активность НТР ее взаимодействием с образующимися при коррозии стали ионами Fe^{2+} с последующим формированием антикоррозионной плёнки из малорастворимого линейного органо-неорганического координационного полимера $[Fe(H_2O)_3\mu\{-NH(CH_2PO_3H)_3\}]_n$ (**FeНТР**) на поверхности стали.



FeNTP был выделен, его структура изучена методом монокристалльного РСА [166]. В работе [167] с помощью теории функционала плотности были рассчитаны две уточненные структуры данного комплекса для состояний с низким и высоким спином ($m_{\text{Fe}} = 0$ и $m_{\text{Fe}} = 4 \mu_B$). Показано, что высокоспиновое состояние имеет меньшую суммарную энергию, чем второе, метастабильное низкоспиновое, что соответствует эксперименту.

Аминофосфоновые кислоты в узком интервале концентраций способны выступать в роли ИК [168]. Однако гораздо более эффективными ИК являются комплексы этих кислот с катионами металлов [156, 157, 168–176].

Авторы работы [168], изучая органофосфонатные комплексы Ca^{2+} и Mg^{2+} с различными аминофосфовыми кислотами, установили, что при одинаковом катионе-комплексообразователе решающим фактором является константа устойчивости комплексоната $K_y(ML)$. Для органофосфонатов кальция и магния, обычно менее устойчивых, чем аналогичные комплексонаты железа, зависимость защитной концентрации от $K_y(ML)$ имеет максимум, причем более эффективны комплексонаты тех кислот, чьи защитные свойства выражены наиболее слабо.

Кузнецов и Раскольников [170] методами поляризационного сопротивления и гравиметрическим изучали ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали комплексами NTP с двухвалентными металлами в нейтральных водных средах с низким солевым содержанием. Авторы выделили две характеристические концентрации комплексонатных ингибиторов: C_1 – при которой резко снижается скорость коррозии стали, но не предотвращается появление мелких питтингов, и C_2 ($C_2 > C_1$) – достаточная и для подавления локальной коррозии. Величину C_1 авторы связывают с осаждением на поверхности труднорастворимого $M(\text{OH})_2$ (наименьшее значение C_1 – для комплексов Ni и Zn, рис. 1.7, а), C_2 – с осаждением нерастворимых полиядерных комплексонатов (наилучшими защитными свойствами обладают комплексы Cd и Mn, рис. 1.7, б). Связывая защитные свойства комплексов NTP–M с их константами устойчивости, авторы установили, что наилучшими защитными свойствами обладает комплекс NTP–Cd (рис. 1.8). Таким образом, комплексы кадмия и цинка с NTP, по оценкам авторов, обладают высокими защитными свойствами. Похожие результаты были получены для HEDP-комплексов [169].

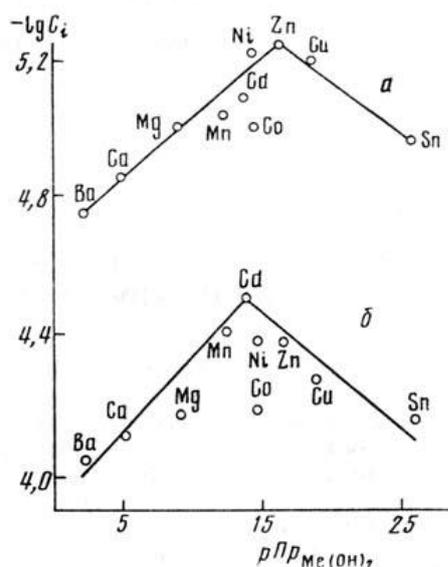


Рис. 1.7. Зависимости характеристических защитных концентраций $\lg C_1$ (a) и $-\lg C_2$ (б) комплексов НТР–М от $Pr(M(OH)_2)$ [170]

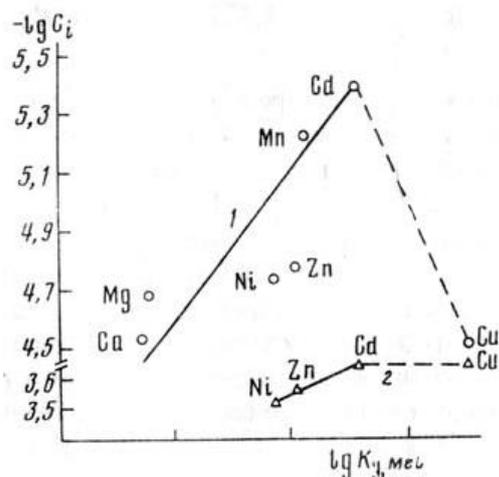
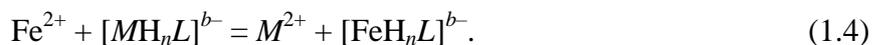


Рис. 1.8. Влияние констант устойчивости комплексов НТР–М на их минимальную концентрацию, обеспечивающую увеличение поляризационного сопротивления до 50 кОм в воде, содержащей 30 мг/дм³ NaCl и 70 мг/дм³ Na₂SO₄ при 20 °С (1) и 60 °С (2) [170]

Таким образом, защитные свойства металлофосфонатов улучшаются с уменьшением значения произведения растворимости их гидроксидов $Pr(M(OH)_n)$ и с ростом константы устойчивости комплексов $ML K_y(ML)$, причем $K_y(ML)$ не должна превышать $K_y(FeL)$ [162, 169, 170]. На основании многочисленных исследований Кузнецовым с сотр. был предложен механизм действия металлофосфонатов в качестве ИК [162, 177]. Образующиеся в результате анодного растворения стали ионы Fe^{2+} могут вступать в реакцию электрофильного замещения с катионами металла, входящего в состав органофосфонатного комплекса:



Труднорастворимые органофосфонатные комплексы железа, осаждаясь, образуют защитную плёнку на поверхности стали. Термодинамически реакция (1.4) возможна, если $K_y([FeH_nL]^{b-}) > K_y([MN_nL]^{b-})$. Если же $K_y([FeH_nL]^{b-}) < K_y([MN_nL]^{b-})$, то такие комплексы обладают низкой противокоррозионной эффективностью, т.к. вероятность протекания реакции электрофильного замещения мала. Механизм защиты стали более устойчивыми комплексонами также связан с электрофильным замещением M^{2+} в органофосфонатном комплексе, но за счет образования биядерного комплекса с Fe^{2+} или моноядерного – с Fe^{3+} , хотя такой путь реакции кинетически затруднен. Таким образом, эффективными защитными свойствами обладают комплексы с величинами $K_y([MN_nL]^{b-})$, находящимися в определенном диапазоне, который зависит от природы защищаемого металла и металлофосфоната.

Кроме того, в результате сопряжённой реакции восстановления кислорода образуются OH^- -ионы, участвующие в реакции осаждения малорастворимого гидроксида $M(\text{OH})_2$:



Осажденный гидроксид $M(\text{OH})_2$ также вносит свой вклад в защиту стали, поэтому важно, чтобы $M(\text{OH})_2$ образовывался именно в приэлектродном слое или непосредственно на поверхности, а не в объеме раствора. Генерация на электроде ионов OH^- создает благоприятные условия для локализации реакции образования малорастворимых гидроксидов металлов именно вблизи защищаемой поверхности.

Данные предположения подтвердили исследования Демадиса и др. [178]. Они оценили антикоррозионные свойства предварительно выделенных и структурно охарактеризованных методом РСА комплексов Sr^{2+} и Ba^{2+} с гексаметилендиаминтетраметилефосфоновой кислотой (**HMDATP**). При $\text{pH} = 7.0$ эти комплексы обеспечивают хорошую защиту от коррозии низкоуглеродистой стали. По данным сканирующей электронной микроскопии ингибирующая плёнка содержит M^{2+} ($M = \text{Sr}$ или Ba) и P в молярном соотношении приблизительно 1:2, что соответствует соотношению двух катионов M^{2+} и одной молекулы кислоты. В ИК-спектрах плёнок обнаружены множественные полосы, относящиеся к фосфонатным группам, которые соответствуют полосам индивидуальных комплексов металлов с кислотой. Состав поверхностных плёнок выражается общей формулой $\{M_2[L(\text{H}_2\text{O})_{12}]\}_n$.

Кроме того, Телегди и соавторы в работе [179], изучая ингибирующие свойства смесей N, N-бис(фосфометил)глицина с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , установили методом РФЭС, что молярное соотношение M/N , N-бис(фосфометил)глицин в растворе 2:1 привело к образованию поверхностного слоя с соотношением M/N , N-бис(фосфометил)глицин примерно 1.3:1.

Наиболее изученными в качестве ИК стали являются комплексы органофосфоновых кислот с цинком, обладающие высокой антикоррозионной активностью [171, 175, 180–186].

Авторы работы [182] изучали эффективность ингибирования коррозии низкоуглеродистой стали в системе $\text{Zn}^{2+}/\text{HEDP}$ в среде, содержащей ионы Cl^- . Методами УФ-спектроскопии отражения и РСА установлено, что защитная плёнка состоит из комплексов $\text{Fe}^{(II)}\text{HEDP}$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

В работе [179] изучалось межфазное взаимодействие смеси ионов Zn^{2+} с ингибитором N, N-бис(фосфометил)глицином с поверхностью стали: методом РФЭС установлено, что поверхностный слой состоял из смеси слабо растворимого соединения с молярным соотношением Zn^{2+}/N , N-бис(фосфометил)глицин 3:1 и гидроксида цинка. Катионы цинка и ингиби-

тор приводили к мгновенному образованию тонкого слоя, а после утолщения со временем поверхность покрывалась мелкими, колоколообразными, нерастворимыми частицами гидроксида цинка, что визуализировалось с помощью атомно-силовой микроскопии и определялось количественно с помощью РФЭС.

В работе [171] описывается синергетический эффект NTP и Zn^{2+} . Поляризационные измерения и измерения электрохимического импеданса показывают, что ингибирующая смесь образует компактный слой, непроницаемый для ионной и молекулярной диффузии. В исследуемой среде ингибирующая эффективность оценивалась примерно в 98%. РФЭС-спектры свидетельствуют о наличии Zn, P и O в составе плёнки, наблюдается присутствие оксида железа под слоем ингибитора. ИК-спектры плёнки указывают на наличие продуктов взаимодействия NTP с Zn^{2+} и оксидом железа.

Демадис и др. изучили структуру и антикоррозионные свойства комплексов Zn^{2+} с NTP [180] и HMDATP [181]. Синергетические комбинации Zn^{2+} с этими органофосфовыми кислотами обеспечивают превосходную защиту от коррозии углеродистой стали. По данным ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, рентгенофлуоресцентного анализа и энергодисперсионной спектроскопии защитная плёнка представляет собой материал, содержащий Zn, P и Fe. В ИК-спектрах зарегистрированы множественные полосы, связанные с фосфонатными группами, которые очень близки к полосам комплексов цинка с изучаемыми органофосфовыми кислотами.

Прабакаран и др. [184] изучали защитную плёнку, сформированную на низкоуглеродистой стали в хлоридсодержащей среде в присутствии ингибитора иминобисметилфосфоновой кислоты (**IDMP**) $NH(CH_3PO(OH)_2)_2$ и ионов Zn^{2+} . Гравиметрические испытания показали, что комбинация 50 ppm Zn^{2+} и 100 ppm IDMP в водных средах (pH = 5.0–7.0), содержащих 60 ppm Cl⁻, обнаруживает синергетический эффект и дает степень защиты от коррозии около 99%. По данным ИК-Фурье спектров на поверхности стали образуется защитная плёнка, состоящая из комплексов ZnIDMP, Fe^{II}IDMP и $Zn(OH)_2$. По данным спектров энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии плёнка содержит C, Na, N, P, Fe, Zn, O и Cl. Причем содержание Cl в плёнке, образованной в присутствии ингибитора, значительно меньше, чем в холостом опыте. По мнению авторов, механизм действия ингибитора связан с образованием на анодных участках поверхности железа комплексов $[(Fe^{II}, Fe^{III}, ZnIDMP)]$. На катодных участках осаждается гидроксид цинка.

Шабан и соавторы [185] методом оже-спектроскопии с послойным травлением исследовали плёнки, сформированные в растворах $NaClO_4$ в присутствии смесей Ca^{2+} /фосфометилглицин и Zn^{2+} /фосфометилглицин. Ингибирующий эффект этих смесей приписывается образованию комплексов фосфометилглицина с катионами Ca^{2+} и Zn^{2+} в

составе защитных плёнок. Обнаружено, что цинк и кальций также содержатся в плёнке по всей ее толщине вплоть до раздела поверхности, причем интенсивность сигналов Ca^{2+} и Zn^{2+} возрастает с увеличением времени контакта раствора с образцом.

В работе [175] сообщается о синергетическом эффекте Zn^{2+} и NTP. Защитные свойства ингибирующей смеси приписываются образованию комплекса ZnNTP , который диффундирует из объема раствора к поверхности металла, превращаясь в комплекс $\text{Fe}^{\text{II}}\text{NTP}$ на анодных участках в результате реакции замещения: $\text{ZnNTP} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{NTP} + \text{Zn}^{2+}$. Образующиеся ионы Zn^{2+} , вступая во взаимодействие с OH^- , на катодных участках осаждаются в виде $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Сомов и Чаусов в работе [187] описали структуру кристаллогидрата тетранатриевой соли цинкового комплекса NTP $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, который обладает высокими ингибирующими свойствами. В синтезированных монокристаллах $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ комплексный анион содержит три хелатных цикла $\text{N}-\text{Zn}-\text{O}-\text{P}-\text{C}$ с общей связью $\text{N}-\text{Zn}$. Комплексы димеризованы связями $\text{Zn}-\text{O}$, благодаря чему атом Zn приобретает тригональнوبيрамидальную координацию. Внешняя координационная сфера представлена гидратированными ионами Na^+ . Показана копланарность фрагмента $\text{N}-\text{Zn}-\text{O}-\text{P}$, возможно, объясняемая образованием общей связывающей электронной подсистемы, выравнивание связей $\text{P}-\text{O}^{\delta-}$ и отсутствие оси третьего порядка в группах PO_3 .

Авторы работы [188] выделили и изучили гетерополинуклеарные комплексы $[\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ и $[\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$, которые образуются в результате взаимодействия комплексов $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, являющихся ИК, с ионами железа Fe^{2+} , выделяемыми поверхностью корродирующей стали. В результате реакции происходит замещение части ионов Zn^{2+} или Cd^{2+} со сферически-симметричной внешней оболочкой d^{10} на ионы Fe^{2+} , которые проявляют эффект Яна-Теллера из-за электронного строения d^6 . Ян-теллеровское сокращение расстояний $M-\text{O}$ вдоль основной полимерной цепи образующихся комплексов и определяет их основные функциональные свойства (нерастворимость в воде и способность к формированию защитного слоя).

В работах [189, 190] авторы связывают магнитное состояние атомов Fe со свойствами химических связей в гетерометаллических полимерных комплексах $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ и $[\text{Cd}_{1/8}\text{Fe}_{7/8}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$. Cd -содержащий ингибитор образует защитный антикоррозионный слой на поверхности стали с низкоспиновым состоянием ионов железа, что приводит к изменению геометрии ближайшего окружения атомов железа и увеличению силовых констант химических связей $\text{Fe}-\text{O}$, и как следствие, к повышению стабильности защитных покрытий.

1.3. Выводы из литературного обзора

1. Установлено, что пассивация стали в нейтральных водных коррозионных средах обусловлена образованием на её поверхности защитных плёнок, содержащих оксиды и гидроксиды железа. При этом различные авторы расходятся во мнении о составе и строении этих плёнок: одни полагают, что пассивные плёнки состоят из фазовых слоёв магнетита, маггемита, гётита и других оксидов и оксогидроксидов железа, другие же указывают на существование мелких, вплоть до наноразмерных, фрагментов этих соединений, разделённых границами раздела и зонами концентрации дефектов структуры. Кинетика образования пассивных плёнок описывается различными моделями, учитывающими замедление роста плёнки с увеличением её толщины и защитных свойств и динамический характер пассивных плёнок, находящихся всегда в мгновенном равновесии процессов образования и разрушения. Описаны процессы диффузии ионов кислорода, гидроксид-ионов и ионов металла в пассивных плёнках. Присутствие галогенид-ионов в коррозионной среде стимулирует процессы разрушения пассивных плёнок с образованием растворимых продуктов. Большинство исследователей связывают депассивирующую активность галогенид-ионов с растворимостью их комплексов с железом в водных средах. Что касается сравнительной коррозионной агрессивности ионов Hg^- и их локализации в пассивных плёнках, то единого мнения на этот счёт не существует. Наибольшее количество исследований проведено в отношении ионов Cl^- , гораздо меньше информации, зачастую противоречивой, об ионах F^- , Br^- и I^- .

2. Известны ИК стали в нейтральных средах с различным механизмом действия. Наиболее эффективными в нейтральных средах являются ИК, которые формируют на поверхности стали защитную плёнку или уплотняют естественно формирующуюся оксидно-гидроксидную пассивную плёнку. Несмотря на большой объём публикаций по тематике органофосфоновых кислот и металлофосфонатов, механизм и физико-химические закономерности их ингибирующего действия в нейтральных водных средах, в том числе содержащих ионы Hg^- , остаются недостаточно изученным. Информация об особенностях влияния металлофосфонатов на процессы формирования и роста пассивных плёнок, их составе и строении, о роли ионов Hg^- в данных процессах является неполной и зачастую противоречивой. Наиболее достоверные данные получены школой Ю. И. Кузнецова, который показал, что при формировании пассивных плёнок на поверхности стали в нейтральных средах в присутствии фосфонатных ингибиторов происходит образование гидроксидов металлов и гетерометаллических фосфонатных комплексов, уплотняющих защитную плёнку. Наиболее эффективными против коррозии стали в нейтральных средах являются комплексы цинка и кадмия с НТР.

Предложены соответствующие ингибиторы с индивидуально-определённой структурой и технологические процессы их производства.

При этом физико-химические закономерности их взаимодействия с ионами Fe^{2+} , образования гидроксидов цинка и кадмия, состав и строение гетерометаллических комплексов, стехиометрия соответствующих реакций, пространственная локализация протекания этих реакций и накопления их продуктов в толще ОГС остаются неизученными.

3. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

3.1. Исследовать влияние ионов Hg^- на формирование и состав ОГС на поверхности стали и на её электрохимическое поведение в нейтральных водных средах.

3.2. Изучить влияние металлохелатных 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.

3.3. Разработать методику количественного определения комплексов ZnNTP и CdNTP и продуктов их взаимодействия с ионами Fe^{2+} – гетерометаллических полиядерных комплексов FeZnNTP и FeCdNTP – при их совместном присутствии, определения степени конверсии и пространственной локализации протекания этих реакций в наноразмерных слоях на поверхности стали с использованием РФЭС с послойным ионным травлением.

3.4. Установить закономерности формирования ОГС в присутствии ZnNTP и CdNTP и ионов Hg^- , включая диффузионный перенос ионов ингибиторов, ионов железа и галогенид-ионов в ОГС, реакции ингибиторов с ионами железа, сопутствующие процессы, локализацию протекания этих реакций и накопления их продуктов.

Глава 2. Методы синтеза и исследования

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являются ОГС, сформированные на поверхности образцов низкоуглеродистой стали СтЗкп в нейтральных водных средах, содержащих ионы Hg^- , в присутствии металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP. Согласно результатам, представленным в работе [191], данные комплексы обладают высокой противокоррозионной активностью. Кроме того, в качестве сырья для их получения могут быть использованы распространённые и доступные отходы гальванических производств [192].

Для испытаний были использованы образцы стали СтЗкп по ГОСТ 380-2005. Элементный состав стали СтЗкп, использованной для испытаний, мас. %: С 0.20, Cr 0.1, V 0.02, Ti 0.01, Ni 0.0, Mn 0.22, Si 0.0, остальное – Fe. Выбор в пользу марки стали СтЗкп в качестве материала для образцов обусловлен тем, что данная сталь характеризуется неоднородностью состава и структуры, содержит примеси, в т.ч. кислород, имеет дендритную и зональную ликвацию [193]. Такие характеристики стали позволяют наилучшим образом продемонстрировать способность ZnNTP и CdNTP к локализованному действию на участках с повышенной продукцией ионов Fe^{2+} .

2.2. Синтез комплексов NTP с цинком и кадмием

2.2.1. Тридекагидрат нитрило-трис-метиленфосфонатоцинката тетранатрия



К смеси 0.01 моль (0.8 г) оксида цинка (ч.д.а.) с водным раствором 0.04 моль (1.6 г) гидроксида натрия (ч.д.а.) добавили по каплям при непрерывном интенсивном перемешива-

нии при температуре 60–90 °С раствор 0.01 моль (3 г) дважды перекристаллизованной NTP в 50 мл дистиллированной воды [191].



К полученному прозрачному раствору добавили диметилсульфоксид (ДМСО) квалификации х.ч. в объемном соотношении 4:1, полученную смесь оставили для кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся крупные прозрачные триклинные кристаллы ZnNTP отделили, промыли смесью этанол–вода (1:1 по объему), затем диэтиловым эфиром и высушили на воздухе (4.6 г, 67%).

2.2.2. Гептагидрат нитрило-трис-метилефосфонатоаквакадмата тетранатрия



Навеску 1.28 г (0.01 моль) оксида кадмия CdO (х.ч.) смешали с 50 мл водного раствора NaOH (1.6 г, 0.04 моль NaOH) при 60–75 °С. В полученную суспензию по каплям добавили около 50 мл водного раствора 3 г (0.01 моль) NTP при непрерывном интенсивном перемешивании при той же температуре [191].



Полученный бесцветный прозрачный раствор профильтровали и добавили ½ объёмной части ДМСО. При медленном испарении растворителя при комнатной температуре образовались мелкие, легко растворимые в воде бесцветные пластинчатые кристаллы CdNTP. Кристаллы были механически отделены, промыты смесью ДМСО–вода (1:1 по объёму), далее чистым ДМСО, диэтиловым эфиром и высушены в эксикаторе (5.2 г, 80%).

2.3. Среды для проведения электрохимических испытаний и подготовки образцов

В качестве среды для проведения испытаний использовали боратно-борнокислый буферный раствор Холмса с рН = 7.4, приготовленный согласно [45] с использованием декагидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и борной кислоты H_3BO_3 (х.ч.). ББР обладает слабым пассивирующим действием по отношению к стали (см. главу 1), что нельзя не учитывать при проведении электрохимических испытаний. ББР Холмса поддерживает рН среды в диапазоне 7.4–9.0. Для проведения испытаний было выбрано значение рН = 7.4 как наиболее близкое к значениям рН нейтральных сред. Использовать для этих целей, например, фосфатный буферный раствор с рН = 4.8–8.0, приготовленный из смеси KH_2PO_4 и

Na_2HPO_4 [115], нецелесообразно, поскольку наличие фосфора в составе раствора усложняет интерпретацию данных РФЭС и СЭМ.

В коррозионную среду вводились добавки NaF (ч.д.а.), NaCl (х.ч.), NaBr (х.ч.) или NaI (ч.д.а) в зависимости от условий испытаний в следующей концентрационной шкале (ммоль/дм³): 0.028, 0.14, 0.28, 0.56, 1.4, 2.8, 5.6.

ZnNTP и CdNTP вводили в коррозионную среду в количествах (г/дм³): 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 20.0, 50.0 в зависимости от условий эксперимента.

2.4. Элементный анализ

Элементный анализ использовали для определения содержания металла-комплексообразователя и фосфора в синтезированных комплексах Zn и Cd с NTP.

2.4.1. Титриметрический (комплексометрический) метод количественного определения металла-комплексообразователя

Навеску анализируемого соединения, содержащую около 0.0025 моль определяемого металла, растворяли в приблизительно 100 см³ дистиллированной воды, добавляли 3.0–4.0 г персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ч.д.а., ГОСТ 20478-75) и 3–5 капель концентрированной серной кислоты (рН раствора должен составлять 1.5–2.0). Смесь кипятили в течение 15–20 мин. до полного разрушения комплексного соединения и перехода 3*d*-металлов в аквакомплексы. Раствор деструктурированного соединения доводили до 100 см³ дистиллированной водой.

Для количественного определения ионов-комплексообразователей Zn^{2+} и Cd^{2+} аликвоту раствора деструктурированного комплекса объёмом 10 см³ вносили в коническую колбу, разбавляли дистиллированной водой до объёма 100 см³. Количественное определение ионов металла проводили по соответствующей методике ГОСТ 10398-2016, титруя раствором динатриевой соли этилендиамина-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты (трилона Б) концентрацией 0.025 моль/дм³.

2.4.2. Титриметрический метод количественного определения содержания фосфора

Содержание фосфора определяли молибдатным методом [194]. Навеску исследуемого комплекса, содержащую не более 0.02 г фосфора, растворяли в дистиллированной воде, объём раствора доводили до 100 см³. 10 см³ анализируемого раствора (аликвота) помещали в

термостойкую коническую колбу и разбавляли дистиллированной водой приблизительно до 40 см³, к раствору добавляли около 0.4 г персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ (ч.д.а., ГОСТ 20478-75). Раствор кипятили в течение 20–25 минут, в случае быстрого упаривания приливая дистиллированную воду. К охлажденному раствору по каплям прибавляли 25%-ный раствор аммиака до достижения pH = 6–7, затем добавляли 10 см³ азотной кислоты (ρ = 1.2 г/см³) и еще 5 см³ 25%-ного раствора аммиака. В колбу с анализируемым раствором вносили 50 см³ молибденовой жидкости (75 г молибдата аммония, 212 см³ концентрированной азотной кислоты (ρ = 1.4 г/см³), дистиллированная вода до 1000 см³), встряхивали и оставляли на 12 часов для полного осаждения фосфат-ионов.

Смесь фильтровали через плотный фильтр, промывали осадок 1–2 раза 1%-ным раствором азотной кислоты, а затем насыщенным раствором фосфоромолибдата аммония до тех пор, пока pH промывных вод не достигало 5–6. Фильтр с осадком переносили в колбу, измельчали с помощью стеклянных палочек, приливали 100 см³ дистиллированной воды, предварительно освобожденной кипячением от углекислого газа. Осадок растворяли в растворе гидроксида натрия с точно известной концентрацией, прибавляя его в избытке 3–5 см³. Избыток щелочи титровали раствором соляной кислоты концентрацией 0.1 моль/дм³ в присутствии фенолфталеина.

Массовую долю фосфора в пробе (%) вычисляли по формуле:

$$w(\text{P}) = 0.001109p(V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}})/m,$$

где $w(\text{P})$ – массовая доля фосфора, %;

V_{NaOH} – добавленный объем раствора гидроксида натрия, см³;

C_{NaOH} – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;

V_{HCl} – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование избытка щелочи, см³;

C_{HCl} – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³;

p – разведение (100/10 – отношение объема анализируемого раствора к объему аликвоты);

m – масса навески анализируемого соединения.

2.4.3. Результаты элементного анализа

Результаты элементного анализа полученных образцов ZnNTP и CdNTP приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты элементного анализа синтезированных образцов ZnNTP и CdNTP, использованных для испытаний

Соединение	Содержание элемента, вес. %			
	Вычислено		Найдено	
	P	Zn/Cd	P	Zn/Cd
$\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	13.57	9.55	13.65±0.5	9.7±0.2
$\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14.28	17.28	13.9±0.5	17.4±0.2

2.5. Рентгеноструктурный анализ и структура комплексов ZnNTP и CdNTP

2.5.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ проводится для определения пространственной группы симметрии полученных кристаллов координационных соединений, положений и тепловых параметров атомов в кристаллической структуре, межатомных расстояний, валентных углов, иных параметров кристаллической структуры синтезированных соединений, а также получения экспериментально наблюдаемого распределения электронной плотности в кристаллической структуре. Метод исследования основан на измерении угловой зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения (Mo-K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) на монокристалле исследуемого вещества [195].

Для выполнения РСА использовали автоматизированные четырёхкружные дифрактометры Rigaku XtaLAB MM003 P200K и Oxford Diffraction Gemini S (ННГУ им. Н. И. Лобачевского).

Первичный фрагмент структуры находили прямым методом в программном комплексе SHELX'97 [196]. Положения остальных атомов определяли в разностном синтезе электронной плотности; на положения некоторых атомов водорода при необходимости накладывали ограничения. Уточнение параметров модели кристалла осуществляли методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в программном комплексе SHELX'97 с использованием программы WinGX [197]. Итоговое уточнение проводили с использованием расчетной весовой схемы

$$w=[\sigma^2(F_o^2)+(0.0199P)^2+0.2181P]^{-1},$$

где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$. Положения неводородных атомов уточняли в анизотропном приближении; при уточнении параметров атомов водорода применяли изотропное приближение.

2.5.2. Структура комплекса ZnNTP

На рис. 2.1 представлена микрофотография монокристалла $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Методом РСА монокристалла определена структура данного соединения. Фрагмент молекулярной структуры ZnNTP показан на рис. 2.2. Комплекс ZnNTP имеет хелатную структуру, в которой атом цинка находится в центре тригональной бипирамиды; в углах её основания лежат атомы кислорода трёх различных групп PO_3 молекулы NTP, а в вершинах – атом азота молекулы NTP и атом кислорода группы PO_3 соседней молекулы NTP. В кристаллической упаковке молекулы комплекса окружены натрий-гидратной матрицей, включающей ионы Na^+ и молекулы кристаллизационной воды. Структура ZnNTP задепонирована в Кембриджском банке структурных данных [198] и описана в работе [191].



Рис. 2.1. Микрофотография кристалла ZnNTP, оптический микроскоп, увеличение 40×

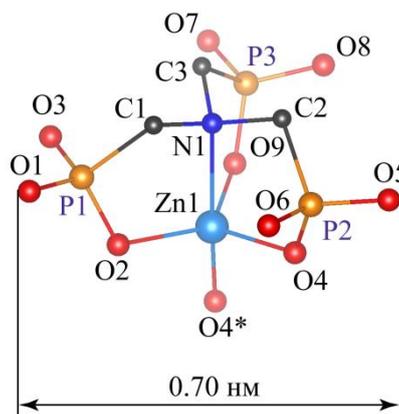


Рис. 2.2. Молекулярная структура ZnNTP по данным монокристалльного РСА. Атомы, принадлежащие к соседним блокам отмечены звёздочкой (*)

2.5.3. Структура комплекса CdNTP

На рис. 2.3 представлена микрофотография кристаллов $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Молекулярная структура комплекса CdNTP установлена методом монокристалльного РСА, её фрагмент приведён на рис. 2.4. Соединение имеет линейную полимерную структуру, при этом основная цепь имеет зигзагообразную форму. Все три группы PO_3 молекулы NTP полностью депротонированы и координируют атом Cd посредством одного атома кислорода из каждой группы PO_3 . Атом азота также образует донорно-акцепторную связь с атомом Cd. Атом металла координирован в искажённой пятиугольной бипирамиде. Одна апикальная вершина занята атомом O7 одной из групп PO_3 молекулы

лиганда, а другая апикальная вершина занята молекулой воды (O1_w). В одной из вершин основания бипирамиды лежит атом N молекулы NTP, при этом атомы O1 и O4 двух групп PO₃ расположены в двух других вершинах основания бипирамиды, еще в двух вершинах основания находятся два атома O группы PO₃, принадлежащей молекуле NTP соседнего звена основной полимерной цепи (O8* и O9*). Структура CdNTP задепонирована в Кембриджском банке структурных данных [199] и описана в работе [191].



Рис. 2.3. Микрофотография кристаллов CdNTP, оптический микроскоп, увеличение 40×

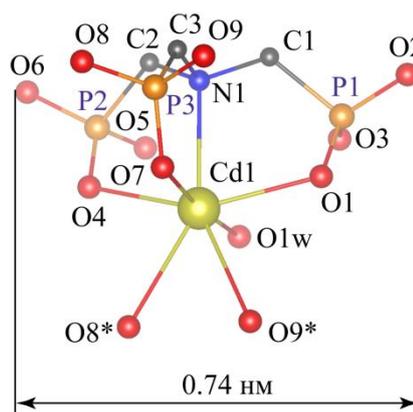
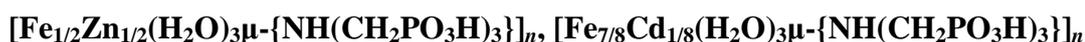
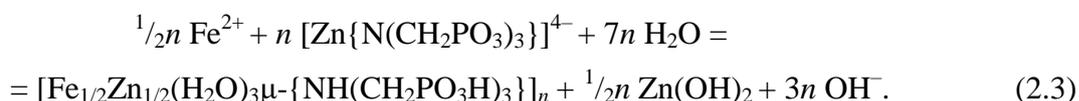


Рис. 2.4. Фрагмент молекулярной структуры CdNTP по данным монокристалльного РСА. Атомы, принадлежащие к соседним звеньям основной цепи полимера, отмечены звездочкой (*)

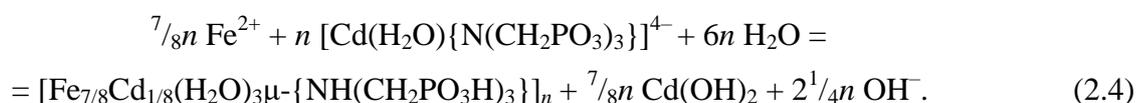
2.5.4. Структура гетерометаллических координационных полимеров



При взаимодействии комплексных анионов нитрило-трис-метилефосфонатоцинката с ионами железа(II) в водной среде, близкой к нейтральной [188, 200], образуется гетерометаллический полядерный комплекс $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$:



Аналогичная реакция ионов нитрило-трис-метилефосфонатоаквакадмата с ионами железа [188, 200] приводит к получению $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$:



На рис. 2.5 и 2.6 представлены микрофотографии монокристаллов FeCdNTP и FeZnNTP [188].

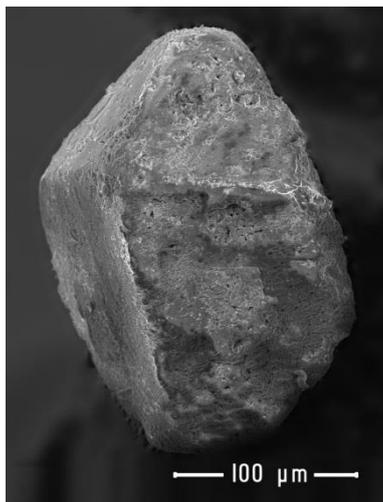


Рис. 2.5. Монокристалл FeZnNTP, сканирующий электронный микроскоп, увеличение 250×



Рис. 2.6. Монокристалл FeCdNTP, сканирующий электронный микроскоп, увеличение 250×

Молекулярная структура комплексов FeZnNTP и FeCdNTP установлена методом монокристаллического РСА. Эти соединения изоструктурны и отличаются долей замещённых ионами Fe^{2+} ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} . Молекулярная структура комплексов представлена на рис. 2.7. Каждый атом металла в комплексах октаэдрически координирован. Основная полимерная цепь $[-M-O-P-O-]_n$ неорганическая; боковые группы – удерживаемые координационными связями молекулы воды и молекулы лиганда. Молекула лиганда в структуре полимерного комплекса сохраняет структуру цвиттер-иона, характерную для свободной NTP. Каждая фосфонатная группа лиганда содержит два депротонированных атома кислорода и один протонированный; атом азота также протонирован и не участвует в координации металла. При образовании полимерных комплексов происходит замещение двух протонов фосфонатных групп лиганда ионом Zn^{2+} или Cd^{2+} . В каждой фосфонатной группе все атомы кислорода являются симметрично неэквивалентными друг другу. Все три PO_3 -группы также симметрично неэквивалентны друг другу: одна из них координирует два атома металла (через разные атомы кислорода), другая – один, третья не принимает участия в координации металла.

Сведения о структурах FeZnNTP и FeCdNTP внесены в Кембриджский банк структурных данных [201, 202]. Стойкость и низкая растворимость этих соединений обусловлена переходом атомов Fe(II) в низкоспиновое состояние [203, 204], в результате чего изменяется распределение электронной плотности вокруг атома Fe(II) и межатомные расстояния Fe–O [190, 204].

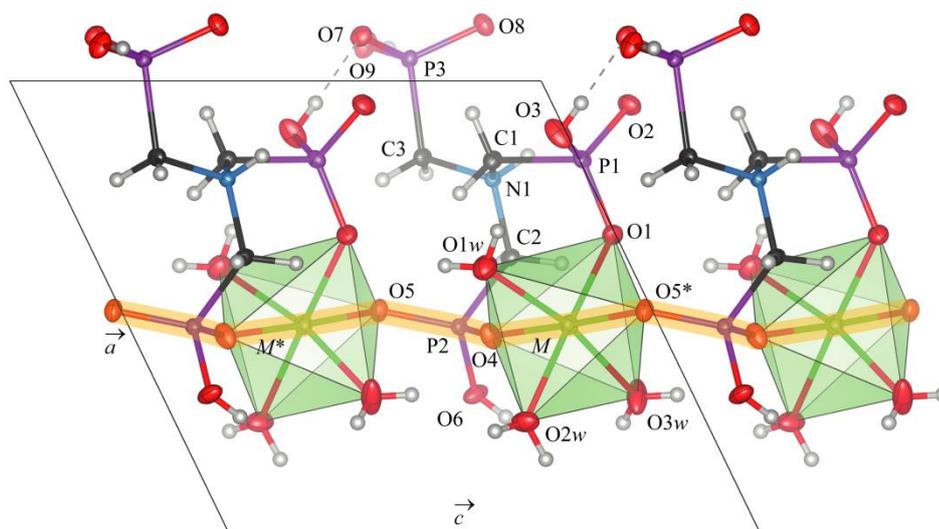


Рис. 2.7. Фрагмент молекулярной структуры FeZnNTP (FeCdNTP) по данным монокристалльного РСА, $M = \text{Zn}, \text{Cd}$. Главная полимерная цепь выделена жёлтой полосой. Атомы, принадлежащие к соседним звеньям основной цепи полимера, отмечены звёздочкой (*)

2.6. Вольтамперометрический метод

Вольтамперометрический метод представляет собой определение тока I как функции приложенного потенциала E . Вольтамперометрия считается динамическим электрохимическим методом, поскольку приложенный потенциал изменяется с течением времени. Вольтамперометрические методы исследуют реакции, происходящие на границах раздела электрод/электролит.

В вольтамперометрических измерениях зачастую используются трёхэлектродные электрохимические ячейки. Исследуемый образец (рабочий электрод) с площадью поверхности S помещают в электрохимическую ячейку с электролитом. Вспомогательный электрод служит для поляризации системы исследуемый образец–электролит, референсный (стандартный) электрод – для определения потенциала рабочего электрода относительно стандартного водородного электрода. Проводники второго рода – диафрагмы или электрохимические мостики – обеспечивают электрический контакт электролита со вспомогательным и референсным электродами.

Для проведения измерений силы тока I через поверхность раздела исследуемый образец/электролит в зависимости от приложенной разности потенциалов на этой поверхности E используется потенциостат. Потенциостат обеспечивает пропускание через цепь исследуемый образец–электролит–вспомогательный электрод тока такой величины, что разность потенциалов E , контролируемая при помощи референсного электрода, измеряется во времени линейно с заданной скоростью. Результатом потенциодинамических измерений является

вольтамперная характеристика поверхности раздела исследуемый образец/электролит. Графическое представление этой вольтамперограммы, как правило, в координатах разность потенциалов E – плотность тока $i = I/S$ (или $E - \lg|i|$), называется поляризационной кривой.

Для поляризационных измерений использовали образцы из стали СтЗкп в виде пластин размером $100 \times 40 \times 2.0$ мм. Перед проведением испытаний поверхность образцов протравливалась 15% раствором HCl (ч.д.а.), затем промывалась дистиллированной водой. Образцы высушивались, шлифовались наждачными бумагами с разной зернистостью до $Ra = 0.6-1$ мкм и обезжиривались спиртом. Подготовленные к испытаниям образцы помещали в электрохимическую ячейку с электролитом соответствующего состава.

Использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (ХСЭ) ЭСр-10101 и вспомогательный платиновый электрод ЭПВ-1-100. Все приведенные в работе величины потенциалов измерены относительно ХСЭ Ag, AgCl | KCl (нас.), потенциал которого составляет $0.202 \pm 0,003$ В относительно нормального водородного электрода при температуре 25 °С. Перед регистрацией вольтамперограмм испытуемый образец выдерживали при потенциале -0.8 В в течение 10 минут. Вольтамперограммы регистрировали в интервале потенциалов от -1.0 В до $+1.5$ В со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с в условиях естественной аэрации электролита при температуре 25 °С. Погрешность измерения потенциала составила ± 0.01 В, плотности тока – ± 0.01 А/м².

Анализ полученных вольтамперограмм включал определение характеристических потенциалов (потенциала разомкнутой цепи E_{oc} , потенциала начала пассивации E_{pp} , потенциала полной пассивации E_F , потенциала транспассивности E_{tp}), а также значений критической плотности тока анодного растворения металла i_c и плотности тока в области пассивности i_p .

2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС – чувствительный спектроскопический метод анализа поверхности, основанный на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения. Метод позволяет определять энергии электронных уровней на основании измеренных кинетических энергий фотоэлектронов [205]. В основе метода лежит уравнение Столетова–Эйнштейна:

$$\hbar\omega = E_{св} + E_{кин} + \varphi_0,$$

где $\hbar\omega$ – энергия кванта возбуждающего излучения, $E_{св}$ – энергия связи электрона в атоме вещества, $E_{кин}$ – кинетическая энергия электрона после фотоионизации, φ_0 – постоянная прибора.

Энергия связи электронов $E_{\text{св}}$ рассчитывается, исходя из известной энергии излучения ($\hbar\omega$) и измеренной кинетической энергии фотоэлектронов $E_{\text{кин}}$. Каждому химическому элементу соответствует свой специфический набор значений энергий связи для внутренних электронов, на основании чего можно судить об элементном составе образца и ближайшем окружении атомов, то есть о химической связи [206].

РФЭ-спектры получали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [207] с магнитной фокусировкой электронов при возбуждении Al-K $_{\alpha}$ излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ). РФЭ-спектры с послойным травлением поверхности образцов ионами Ag $^{+}$ с энергией 1000 эВ проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭС-2401 (АО «ЭЗАН») с возбуждением Mg-K $_{\alpha}$ излучением ($h\nu = 1253.6$ эВ). Шкала энергии связи электронов ($E_{\text{В}}$) была откалибрована с использованием линии C1s ($E_{\text{В}} = 284.5$ эВ).

Математическую обработку результатов РФЭС (определение погрешностей измерений, вычитание фона по Ширли [208] и деконволюция сложных спектров) проводили в программном пакете Fityk 0.9.8 [209].

Тонкие порошки (<10 мкм) кристаллических продуктов ZnNTP и CdNTP наносили на подложку из пиролитического графита и получали РФЭ-спектры на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ЭМС-3.

Для проведения испытаний с последующей РФЭС использовали образцы размером 15 × 17 × 0.5 мм, а для испытаний с последующей РФЭС с послойным травлением поверхности – образцы размером 8 × 10 × 0.5 мм. Для формирования пассивных плёнок для дальнейшего исследования методом РФЭС образцы стали поляризовали в электрохимической ячейке в коррозионной среде соответствующего состава при заданных значениях анодного потенциала в течение 10 минут. 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 $^{-5}$ –10 $^{-3}$ Па, минимизируя контакт поверхности образца с воздухом.

Абсолютная погрешность определения положения пика – средняя геометрическая сумма абсолютных погрешностей положения измеряемого пика $\Delta E_{\text{изм}}$ и пика внутреннего стандарта $\Delta E_{\text{ст}}$ (по паспорту прибора $\Delta E_{\text{изм}} = \Delta E_{\text{ст}} = 0.1$ эВ) составила 0.15 эВ. Абсолютную погрешность определения интенсивности пика вычисляли по формуле $\Delta I = t_{\text{ст}}\sigma I$, где σI – среднее квадратичное отклонение числа событий в пике I , $t_{\text{ст}} \approx 2$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0.95$ и $I > 50$. Относительная погрешность определения интенсивности пика $\delta I = \Delta I/I$ для всех выполненных измерений составила менее 5%.

2.8. Методика количественного определения ZnNTP (CdNTP) и FeZnNTP (FeCdNTP) в поверхностных слоях при их совместном присутствии

С целью определения пространственной локализации протекания реакций (2.3) и (2.4) и степени конверсии ZnNTP (CdNTP) в продукты этих реакций FeZnNTP (FeCdNTP) в наноразмерных ОГС на поверхности стали разработана методика количественного определения этих комплексов с использованием РФЭС с послойным травлением ионами Ag^+ [200]. Описание методики подготовки образцов, использованной приборной базы и математической обработки полученных спектров представлены в разделе 2.7.

Связи, формирующие характерную структуру ближнего окружения атомов фосфора в соединениях FeZnNTP и FeCdNTP, являются сравнительно прочными. Энергия разрыва для связи P–C составляет 513 ± 8 кДж/моль, для связи P–O – 596 ± 6 кДж/моль, для связи Fe–O – 409 ± 13 кДж/моль [210]; менее прочными являются связи Zn–O – 284 ± 14 кДж/моль и Cd–O – 142 ± 42 кДж/моль [211]. Всё же энергия разрыва этих связей значительно меньше, чем энергия ионов Ag^+ , используемых для травления оксидно-гидроксидных слоёв на поверхности стальных образцов. Проверка, проведённая на индивидуальных образцах соединений ZnNTP, CdNTP, FeZnNTP и FeCdNTP, показала, что при травлении ионами Ag^+ с энергией 1000 эВ сохраняется характерная для исходных соединений структура спектров (рис. 2.8, а–г), позволяющая идентифицировать эти соединения. По-видимому, это объясняется сложным характером переноса в поверхностном слое энергии, рассеиваемой ионом Ag^+ при соударении с поверхностью, и уносом части энергии фрагментами разрушаемого слоя поверхности; при этом РФЭ-спектр протравленной поверхности формируется молекулярными структурами, лежащими на глубине до 5 нм [212], которые не подверглись разрушению ионами Ag^+ .

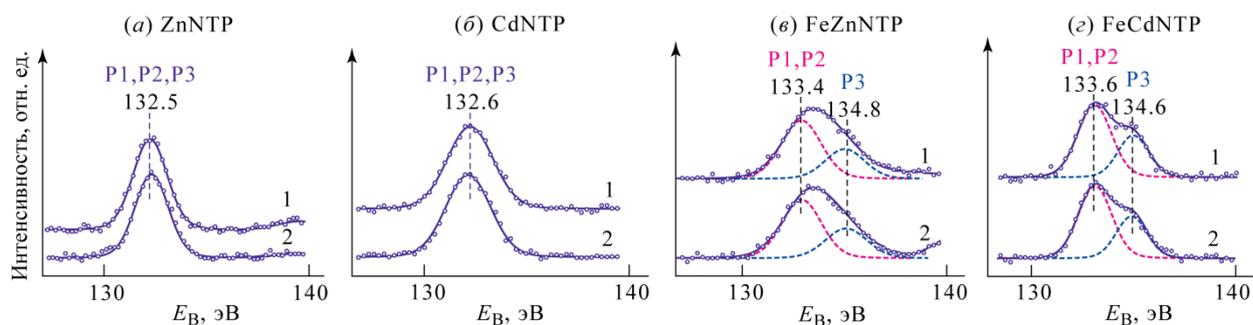


Рис. 2.8. РФЭ-спектры P2*p*-электронов ZnNTP (а), CdNTP (б), FeZnNTP (в) и FeCdNTP (г). Кривые 1 соответствуют спектрам исходных эталонных соединений; кривые 2 – спектрам соответствующих соединений после травления ионами Ag^+ с энергией 1000 эВ в течение 5 мин [200]

Спектры $P2p$ -электронов эталонных комплексов $ZnNTP$ и $CdNTP$ представлены одной составляющей с максимумом интенсивности при $E_B = 132.5$ эВ и при $E_B = 132.6$ эВ соответственно, что указывает на химическую эквивалентность всех атомов фосфора в PO_3 -группах $ZnNTP$ и $CdNTP$, каждая из которых связана с атомом металла, являющимся донором электронов (см. рис. 2.2 и рис. 2.4).

Деконволюцию спектров $P2p$ -электронов $FeZnNTP$ и $FeCdNTP$ с проводили с использованием программного обеспечения Fityk 0.9.8 [209], выделяя две составляющих с шириной на половине высоты 2 эВ и с отношением Гаусс:Лоренц 0.9:0.1. В спектре $P2p$ -электронов $FeZnNTP$ присутствуют составляющие с энергиями связи $E_B = 133.4$ и 134.8 эВ, интегральная интенсивность которых относится друг к другу как 2:1. Этот спектр соответствует $P2p$ -спектру эталонного образца комплекса $FeZnNTP$, в котором атомы фосфора входят в состав химически неэквивалентных PO_3 -групп комплекса $FeZnNTP$ (см. рис. 2.7): две PO_3 -группы ($E_B = 133.4$ эВ) участвуют в координации атома металла, являющегося донором электронов, а третья PO_3 -группа не координирована атомом металла и имеет большую величину энергии связи ($E_B = 134.8$ эВ). Аналогично в спектре $P2p$ -электронов $FeCdNTP$ присутствуют две составляющих с энергиями связи $E_B = 133.6$ и 134.6 эВ с отношением интегральных интенсивностей 2:1 [200].

2.9. Сканирующая электронная микроскопия с электронным микронзондовым анализом

В основе метода СЭМ лежит сканирование поверхности образца тонко сфокусированным пучком электронов (электронным зондом) и детектирование возникающего при этом широкого спектра излучений. Электроны зонда взаимодействуют с материалом образца и генерируют различные типы сигналов: вторичные электроны, обратно отраженные электроны, оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение и т. д. Эти сигналы дают информацию о топографии поверхности и материале образца. Энергия вторичных электронов невелика, поэтому глубина анализа не превышает 10 нм. Количество вторичных электронов зависит от угла столкновения электронного пучка с поверхностью образца, поэтому сигнал вторичных электронов применяется для воспроизведения топографии образца [213, 214].

Сигнал отражённых электронов может нести информацию либо о составе образца, либо о его топографии. Поскольку интенсивность сигнала отражённых электронов напрямую связана со средним атомным номером элементов облучаемой области образца, изображения отражённых электронов несут информацию о распределении различных элементов в образце.

Метод электронного микронзондового анализа заключается в регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего при бомбардировке образца пучком ускоренных электронов, что позволяет определить качественный и количественный элементный состав в точке взаимодействия электронов с веществом.

Микрофотографии поверхности образцов получали при помощи сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro S (США) с электронной пушкой с полевой эмиссией. Микроанализ поверхности образца проводили при помощи системы энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX «Octane Elect Plus EDS System» (США).

Для исследования поверхности методом СЭМ с применением микроанализа использовали образцы размером $15 \times 17 \times 0.5$ мм. Для формирования пассивных плёнок образцы стали поляризовали в электрохимической ячейке в коррозионной среде соответствующего состава при заданных значениях анодного потенциала в течение 10 минут. Образец переносили из ячейки в среду диэтилового эфира (ч.д.а.), затем образец, смоченный эфиром, быстро устанавливали в рабочую камеру электронного микроскопа и немедленно вакуумировали последнюю до 10^{-4} Па, исключая контакт поверхности образца с воздухом. Относительная погрешность определения концентраций элементов – 2–5%.

Глава 3. Формирование ОГС на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ионы Hlg^-

3.1. Формирование ОГС в ББР, свободном от примесей

Для оценки защитных свойств ОГС, образованных на поверхности стали, а также с целью выбора значений потенциала формирования ОГС (для дальнейших исследований методами РФЭС и СЭМ) проводились испытания образцов стали вольтамперометрическим методом.

Вид вольтамперограммы, полученной для образцов стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$), приведён на рис. 3.1 (сплошная линия красного цвета).

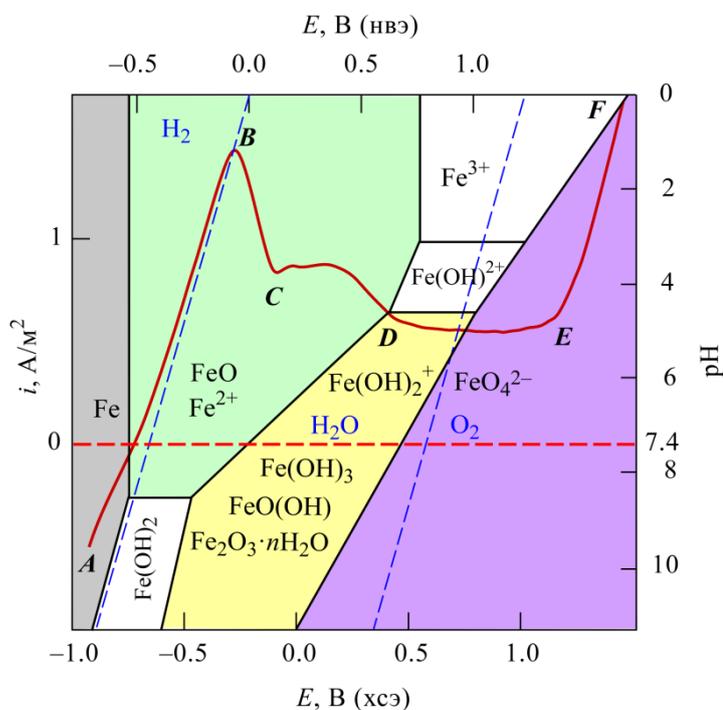


Рис. 3.1. Вольтамперограмма для образца стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$), наложенная на упрощённую диаграмму Пурбэ для системы $\text{Fe-H}_2\text{O}$ [215]

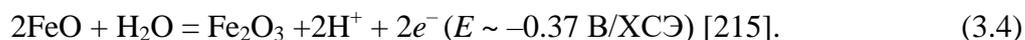
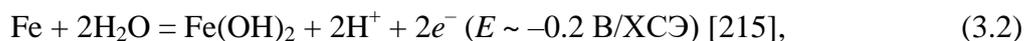
В ББР (рН = 7.4) для стали СтЗкп характерны значения потенциала разомкнутой цепи $E_{oc} = -0.73$ В, потенциала начала активно-пассивного перехода $E_{pp} = -0.28$ В, потенциала окончания активно-пассивного перехода $E_F = -0.1$ В и потенциала транспассивности $E_{tp} = 1.1$ В [216]. Значение критической плотности тока, соответствующей началу активно-пассивного перехода, i_c составляет 1.43 А/м², минимальное значение плотности тока на участке CE $i_{p, min} = 0.55$ А/м².

В области активного растворения (рис. 3.1, участок AB) при потенциалах, близких к значению E_{oc} металла в данных условиях, при смещении потенциала E в положительную сторону наблюдается увеличение скорости анодного растворения металла; для железа этот процесс описывается уравнением



В области потенциалов от -0.73 В до -0.28 В зависимость плотности тока i от потенциала E в основном описывается уравнением Тафеля.

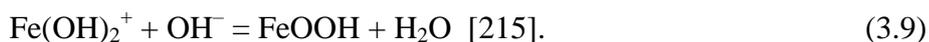
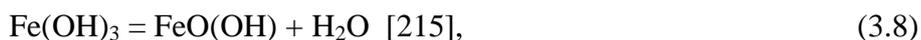
В области активно-пассивного перехода (рис. 3.1, участок BC) при $E > -0.28$ В начинают протекать процессы образования ОГС:



При этом наблюдается снижение i с увеличением E : образование ОГС начинает преобладать над его анодным растворением. На этом участке поверхность металла частично покрыта оксидами и гидроксидами железа. При $E > -0.2$ В значительный вклад вносят процессы окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} :



а также процессы формирования ОГС:

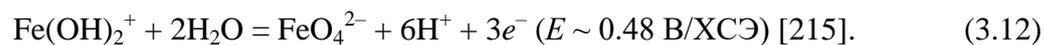
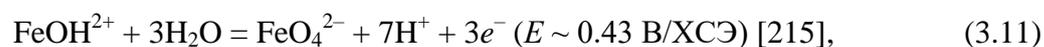
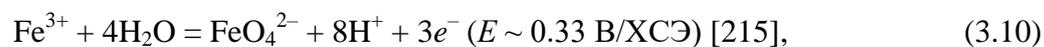


При достижении значения $E_F = -0.1$ В ОГС полностью покрывает поверхность металла. Участок CE кривой характеризуется относительным постоянством величин i , здесь устанавливается динамическое равновесие между процессами окисления металла, формирования

ОГС и его растворения. $i_{p, \min}$ на данном участке велико и составляет 0.55 A/m^2 – по этой причине данную область будем считать условно пассивной областью (УПО).

УПО характеризуется наличием двух участков – с повышенными (рис. 3.1, участок *CD*) и пониженными (рис. 3.1, участок *DE*) значениями плотности тока. Эти участки будем называть соответственно *первым* и *вторым участками УПО*. Снижение плотности тока на втором участке пассивной области обусловлено, по-видимому, уплотнением пассивной ОГС и снижением её диффузионной проницаемости.

Рост потенциала до величины $E_{\text{р}} = 1.1 \text{ В}$ приводит к резкому подъёму плотности тока (рис. 3.1, участок *EF*). В этой области происходит интенсивное разрушение поверхностного слоя вследствие превращения малорастворимых оксидов и гидроксидов железа в растворимые производные железа(VI):



В этой области потенциалов возможно выделение кислорода:



Значения потенциала, выбранные для поляризации образцов с целью формирования ОГС, – потенциал области активно-пассивного перехода $E = -0.5 \text{ В}$, $E_{\text{рр}} = -0.28 \text{ В}$, потенциал УПО $E = 0.5 \text{ В}$ и потенциал области транспассивности $E = 1.2 \text{ В}$.

Наиболее характерные РФЭ-спектры поверхности образцов, поляризованных в ББР (рН = 7.4) при различных значениях E , представлены на рис. 3.2 [216]. Основными компонентами ОГС, сформированных в свободном от добавок ББР, являются железо и кислород. Кислород присутствует в форме оксидов железа (энергия связи $E_{\text{В}}$ около 530.0 эВ) и ионов OH^- ($E_{\text{В}} = 532.0\text{--}533.0 \text{ эВ}$). Железо на поверхности образца присутствует в окисленных состояниях Fe^{2+} ($E_{\text{В}} = 709.3\text{--}710.5 \text{ эВ}$) и Fe^{3+} ($E_{\text{В}} = 710.8\text{--}711.7 \text{ эВ}$). В УПО и области транспассивности в спектрах $\text{Fe}2p_{3/2}$ появляется вклад неокисленного железа ($E_{\text{В}} = 706.7\text{--}707.2 \text{ эВ}$). В составе ОГС обнаруживаются борат-ионы H_4BO_4^- или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ($E_{\text{В}} = 191.5\text{--}193.0 \text{ эВ}$), причем их количество в области активного растворения незначительно (спектрограмма 1). Отжиг *in situ* при 227°C (спектрограмма 3, б) приводит к существенному изменению спектра $\text{Fe}2p$ -электронов, который приобретает вид, характерный для магнетита Fe_3O_4 [217].

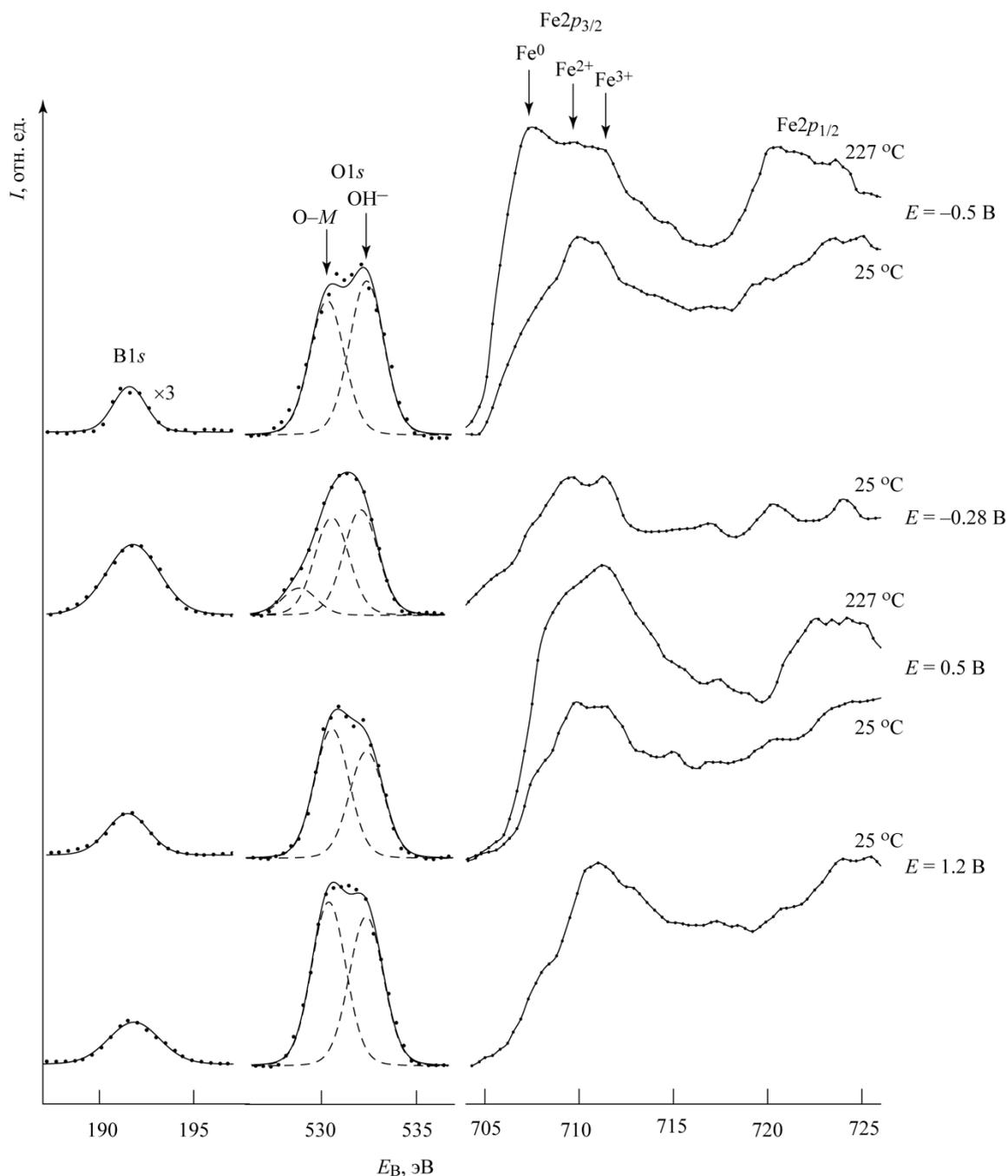


Рис. 3.2. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров, измеренных при комнатной температуре (а) и в условиях термического воздействия на образец *in situ* (b), с поверхности образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР (рН = 7.4) при различных значениях E . Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [216]

На поверхности образца, поляризованного в ББР в УПО при $E = 0.5$ в ББР (рис. 3.3, спектрограмма 0), неокисленное железо отсутствует; наблюдается наличие, в основном, ионов Fe^{3+} . На глубине 1 нм (спектрограмма 1) преобладают ионы Fe^{2+} . (Данные по составу на поверхности образца и на глубинах 0 и 1 нм нельзя считать полностью разрешёнными по глубине, так как аналитическая глубина метода РФЭС составляет 4–6 нм.) На глубине 5 нм

(спектрограмма 5) наблюдается максимум, отвечающий неокисленному железу, и развитое плечо, соответствующее окисленным состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} . На глубине 15 нм (спектрограмма 15) окисленное состояние железа +3 практически отсутствует [216].

На рис. 3.4 графически представлены спектры $\text{O}1s$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в УПО при $E = 0.5$ В в ББР при $\text{pH} = 7.4$. В составе ОГС кислород присутствует в форме ионов OH^- и атомов кислорода в составе оксидов железа. В поверхностных слоях пассивных плёнок на глубинах 0–5 нм (спектрограммы 0, 1, 5) содержание кислорода в составе ионов OH^- преобладает над содержанием О в составе оксидов железа, лишь на глубине 15 нм эти величины становятся приблизительно одинаковыми [216].

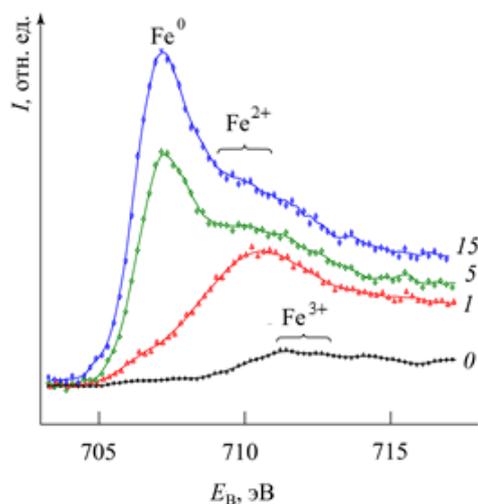


Рис. 3.3. Спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного при $E = 0.5$ В в ББР ($\text{pH} = 7.4$). Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у кривых соответствуют глубине травления в нанометрах [216]

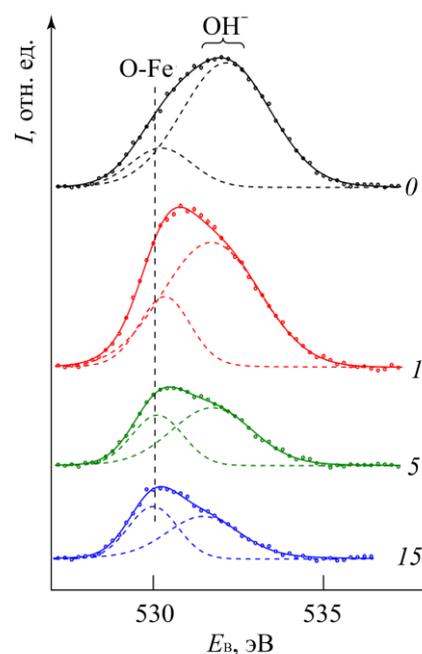


Рис. 3.4. Спектры $\text{O}1s$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного при $E = 0.5$ В в ББР ($\text{pH} = 7.4$). Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , В. Цифры у кривых соответствуют глубине травления в нанометрах [216]

На рис. 3.5 графически представлены профили элементного состава поверхностных слоёв образца, поляризованного при $E = 0.5$ В (УПО) в ББР [216]. Доля железа в ОГС составляет около 20 ат.% на поверхности и повышается до 60 ат.% на глубине 10–15 нм. Концен-

трация кислорода, соответственно, снижается от примерно 60 ат.% на поверхности до 35 ат.% на глубине 10–15 нм. Концентрация В снижается от ~ 11 ат. % на поверхности до ~ 2 ат.% на глубине 15 нм; концентрация Na – от ~ 12 до ~ 3 ат % соответственно.

Поверхностный слой на стали может быть условно разделен на оксидно-гидроксидный слой с соотношением $O:Fe \geq 1$ и подстилающий слой с соотношением $O:Fe < 1$, представляющий собой субоксид железа $FeO_{(1-x)}$ или твёрдый раствор атомов кислорода в кристаллической фазе α -Fe [216]. Глубину, на которой достигается молярное соотношение $O:Fe$, равное 1, будем считать условной толщиной ОГС d . Все эти разграничения сугубо условные, а состав ОГС в действительности изменяется плавно.

Из рис. 3.5 видно, что молярное отношение $O:Fe$ в ОГС плавно снижается от приблизительно 3 (что близко к отношению $O:Fe$ для $Fe(OH)_3$) на поверхности 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. Величина d для ОГС, сформированного в ББР без добавок, составляет около 5 нм.

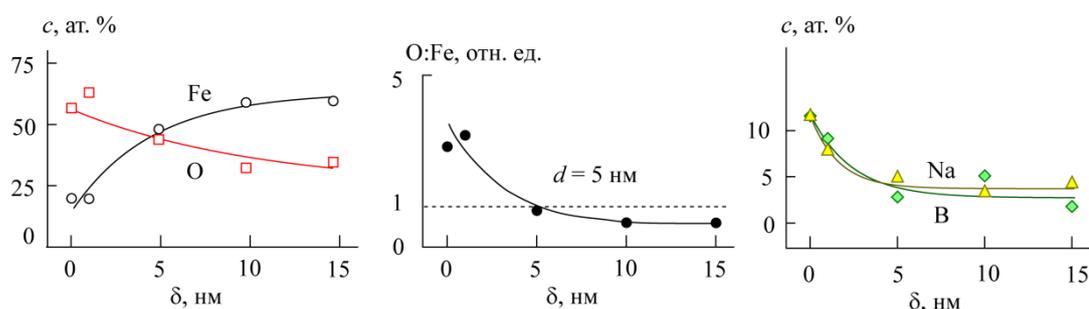


Рис. 3.5. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца стали СтЗкп, поляризованного при $E = 0.5$ В в ББР ($pH = 7.4$). Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, от глубины травления δ , нм [216]

Распределение элементов (рис. 3.5), адсорбированных из буферного раствора (В и Na), в поверхностном слое указывает, скорее всего, на различие в процессе поступления компонентов буферного раствора в него. В ОГС поступление примесей из буферного раствора идёт параллельно с его формированием при встречной диффузии, с одной стороны, ионов кислорода O^{2-} и гидроксида OH^- , а с другой стороны – ионов Fe^{2+} ; в подстилающем слое субоксида примесные элементы, по-видимому, диффундируют из вышележащих слоев в глубину подложки.

На рис. 3.6 представлены микрофотографии поверхности образцов стали, поляризованных в ББР, при различных значениях анодного потенциала. Поверхность образца, поляризованного при $E_{pp} = -0.28$ В (рис. 3.6, а, б), частично покрыта оксидами и гидроксидами

железа, которые с увеличением E срастаются. Поверхность образца, поляризованного в УПО при $E = 0.5$ В, покрыта сплошным поверхностным слоем, состоящим из оксидов и гидроксидов железа (рис. 3.6, в, з). На поверхности образца стали, выдержанного при потенциале $E = 1.2$ В (область транспассивности), ОГС частично разрушен, здесь обнаруживаются язвы (рис. 3.6, д), которые содержат продукты коррозии (рис. 3.6, е).

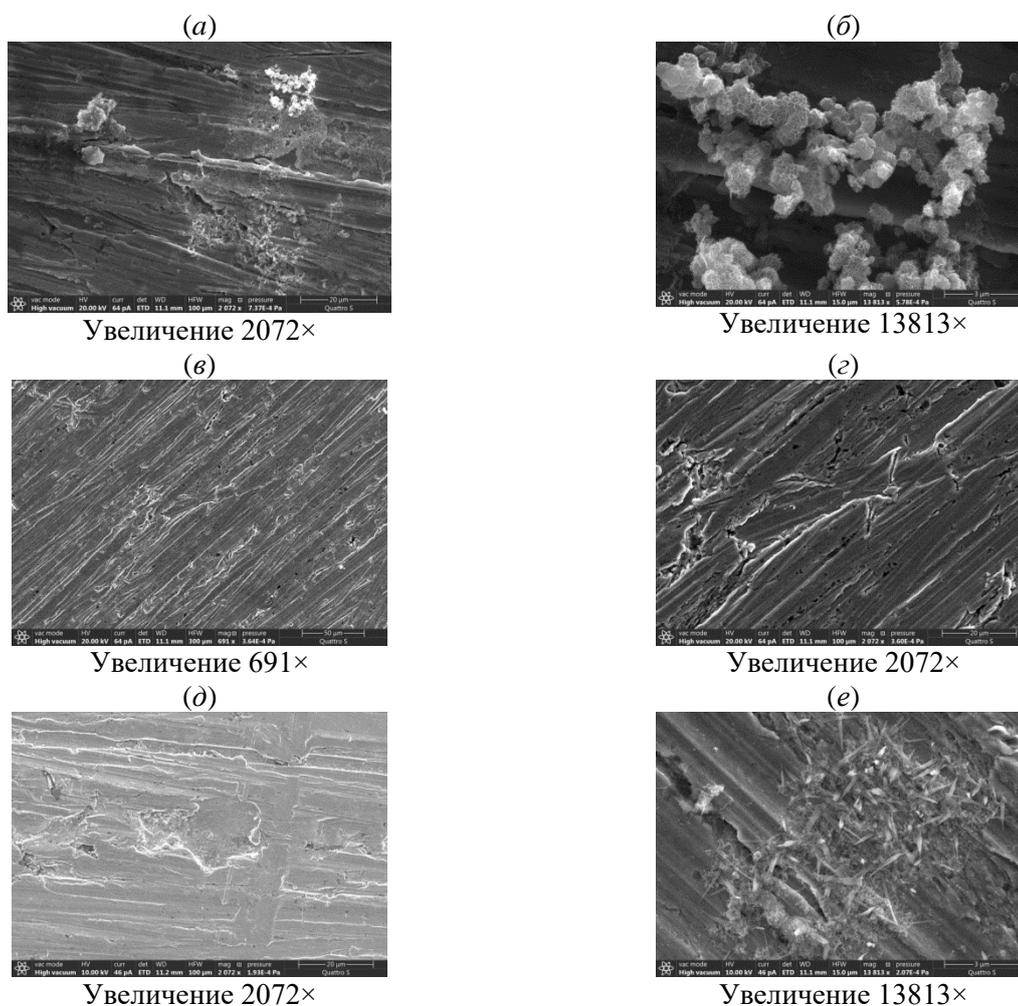
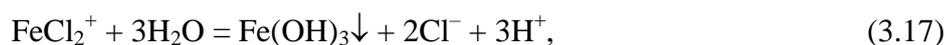
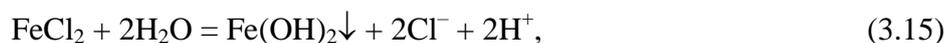
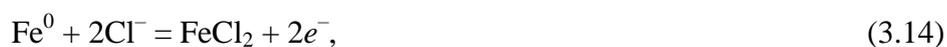


Рис. 3.6. Микрофотографии поверхности образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР ($pH = 7.4$) при потенциалах $E = -0.28$ В (а, б), $E = 0.5$ В (в, г) и $E = 1.2$ В (д, е)

Образование ОГС протекает в условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} , с одной стороны, и OH^- и O^{2-} , с другой стороны. На границе ОГС/металл непрерывно образуются новые фрагменты ОГС, ионы окислителя внедряются в металл, «перерабатывая» новые и новые слои металла. На границе электролит/ОГС катионы металла переходят в электролит. Таким образом, ОГС динамичен и существует, пока скорость образования новых слоёв не превышает скорость их растворения.

3.2. Формирование ОГС в ББР, содержащем ионы Cl^-

На рис. 3.7 представлены вольтамперограммы образцов СтЗкп, полученные в ББР с добавками ионов Cl^- в различных концентрациях [216]. С увеличением концентрации ионов Cl^- величина E_{oc} незначительно снижается. E_{pp} несущественно повышается с ростом концентрации Cl^- в коррозионной среде. Введение хлорид-ионов в коррозионную среду мало изменяет величины i_c и i_p в области потенциалов $(-0.1)–0.3$ В по сравнению с таковыми в ББР без добавок (при некоторых концентрациях Cl^- эти величины даже оказываются ниже, чем в фоновом растворе). По-видимому, данный факт подтверждает наблюдение авторов работы [44], которые заключают, что кратковременное присутствие ионов Cl^- в коррозионной среде облегчает начало формирования ОГС [216, 218]. Роль Cl^- -ионов в этом процессе может быть связана с протеканием реакций:



Добавка 0.028 ммоль/дм³ Cl^- в ББР незначительно повышает i_p и снижает $E_{\text{тр}}$. Добавки 0.14 ммоль/дм³ ионов Cl^- приводят к росту i_p и существенному снижению $E_{\text{тр}}$; кроме того, исчезает характерный для фоновой поляризационной кривой второй участок УПО. При концентрации Cl^- 1.4 ммоль/дм³ УПО исчезает.

По результатам электрохимических исследований в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1.4 ммоль/дм³ Cl^- , выбраны значения потенциалов для подготовки стальных образцов – $E_{\text{pp}} = -0.23$ В, потенциал, соответствующий границе между областью активно-пассивного перехода и областью транспассивности $E = 0.1$ В и потенциал области транспассивности $E = 0.4$ В.

Наиболее характерные РФЭ-спектры образцов, поляризованных в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм³ Cl^- -ионов, представлены на рис. 3.8. Образующиеся при этом ОГС также состоят, главным образом, из кислорода и железа в различных окисленных состояниях. Кислород присутствует, главным образом, в составе ионов OH^- . Спектры электронов железа $\text{Fe}2p_{3/2}$ содержат составляющие, соответствующие вкладам ионов Fe^{2+} ($E_{\text{В}} = 709.3–710.5$ эВ) и Fe^{3+} ($E_{\text{В}} = 710.8–711.7$ эВ), а также неокисленного железа Fe^0 ($E_{\text{В}} = 706.7–707.2$ эВ), что свидетельствует о неполном покрытии поверхности образца ОГС или её незначительной толщине. В спектрах $\text{Fe}2p_{3/2}$ ОГС, сформированного при потенциале $E = 0.1$ В, находящемся на границе активно-пассивного перехода и области транспассивности (спектрограмма 2, а), наблюдаются максимумы, соответствующие окисленным состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} . Термическая об-

работка при 227 °С (спектрограмма 2, б) не приводит к образованию магнетита Fe_3O_4 и сохраняется значительный вклад Fe^0 . В ОГС наблюдается присутствие незначительного количества борат-ионов и более существенное содержание Cl^- -ионов ($E_B = 199.0\text{--}202.0$ эВ). Наименьшая интенсивность максимумов хлора в РФЭ-спектрах наблюдается для плёнок, сформированных в транспассивной области (спектрограмма 3), что, очевидно, связано с разрушением ОГС и переносом комплексов $[\text{FeCl}_n]$ в коррозионную среду [216].

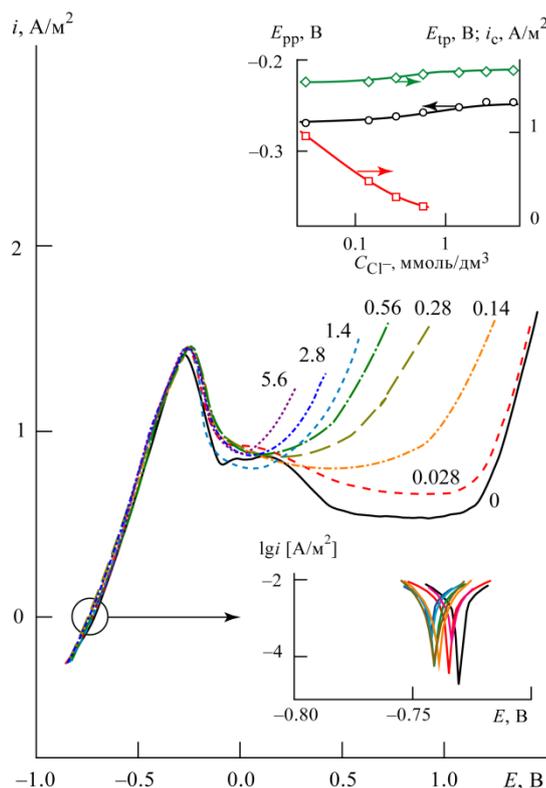


Рис. 3.7. Вольтамперограммы, полученные для образцов стали Ст3кп в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками различных концентраций Cl^- ; цифры на кривых обозначают концентрацию Cl^- в ммоль/дм^3 . Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , A/м^2 , от потенциала образца E , В. На врезках показаны участки вольтамперограмм в окрестности потенциала разомкнутой цепи E_{oc} в логарифмическом масштабе плотности тока и зависимости критической плотности тока i_c (—), потенциала транспассивности E_{tp} (—), потенциала начала активно-пассивного перехода E_{pp} (—) от концентрации ионов Cl^- C_{Cl^-} [216]

На рис. 3.9 представлены спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- при потенциале $E = 0.1$ В [216]. На поверхности образца на глубине 0–1 нм (спектрограммы 0, 1) характерные состояния железа – Fe^{2+} и Fe^{3+} , на глубине 1 нм (спектрограмма 1) появляется выраженное плечо, характерное для неокисленного железа. На глубине 5 нм преобладает неокисленное железо Fe^0 , присутствуют Fe^{2+} и Fe^{3+} .

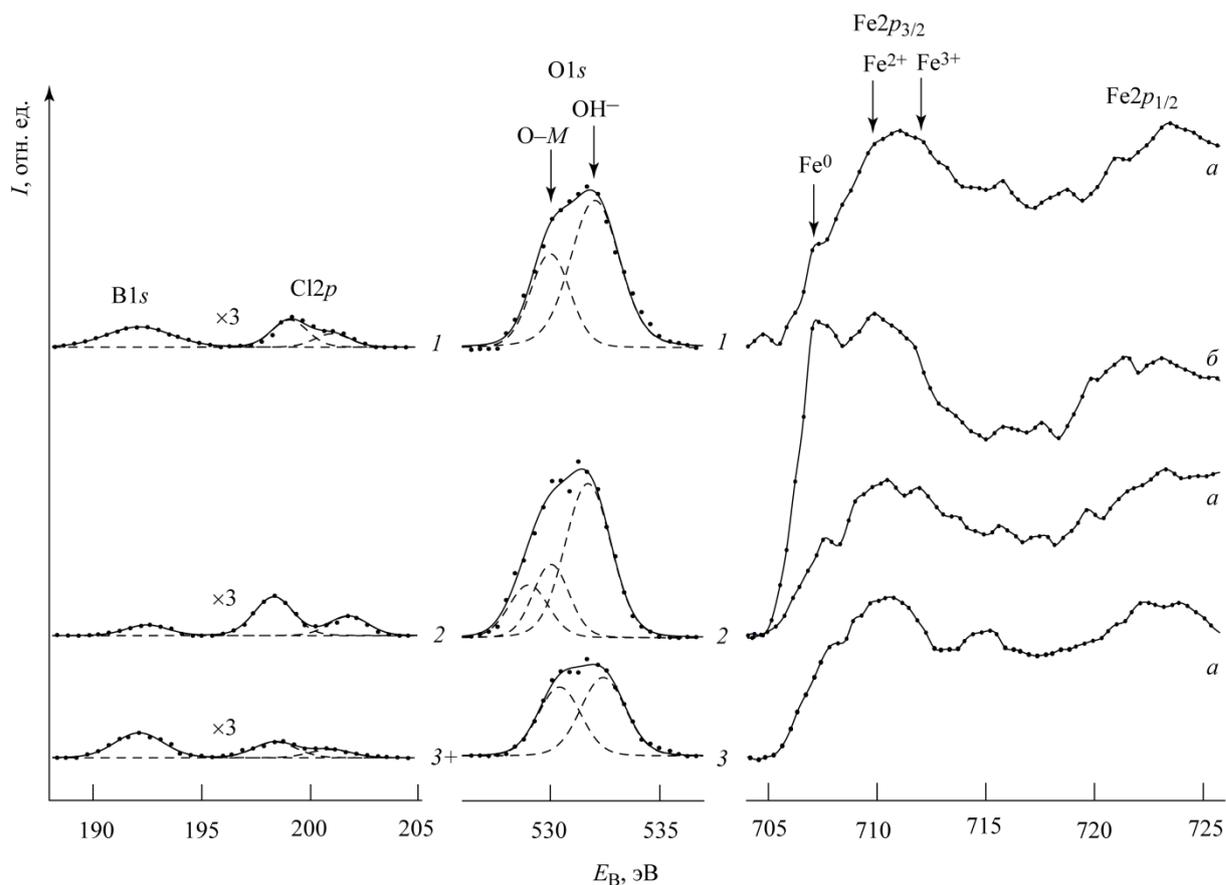


Рис. 3.8. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Cl}^-$ при различных значениях E . Номера спектрограмм соответствуют точкам отбора образцов: 1 – $E = -0.23 \text{ В}$, 2 – $E = 0.1 \text{ В}$, 3 – $E = 0.4 \text{ В}$ [216]

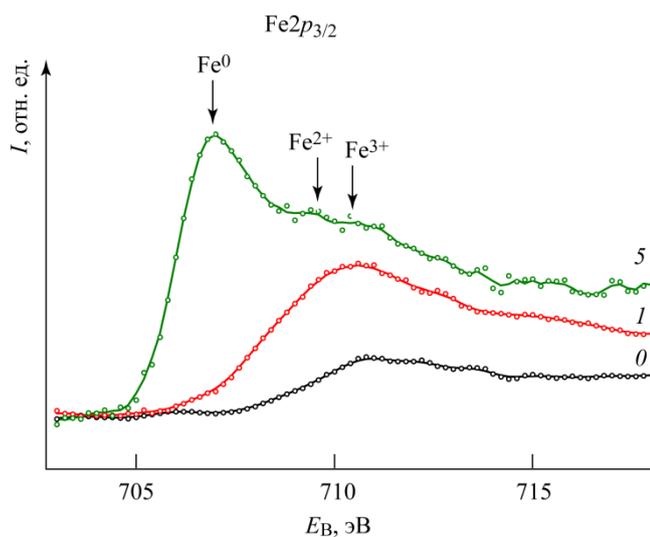


Рис. 3.9. Спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, подвергнутого поляризации при потенциале $E = 0.1 \text{ В}$ в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Cl}^-$. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [216]

На рис. 3.10 графически представлены профили элементного состава поверхностных слоёв образца, поляризованного при $E = 0.1$ В в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- . Доля железа в ОГС изменяется от ~ 10 ат.% на поверхности до 50 ат.% на глубине 10 нм, а доля кислорода составляет примерно 70 ат.% на поверхности и 43 ат.% на глубине 10 нм. Условная толщина ОГС d соответствует приблизительно 3 нм [216].

Распределение бора в ОГС близко к таковому при пассивации образца в среде без добавки Cl^- -ионов. Более равномерное распределение Na в ОГС по сравнению с распределением Na в ББР без добавок может свидетельствовать о бóльшей диффузионной проницаемости и адсорбционной способности ОГС ввиду бóльшей пористости и концентрации катионных вакансий, что согласуется с меньшим содержанием железа. В сравнении с другими компонентами коррозионной среды ионы Cl^- присутствуют в малых концентрациях (0.1–0.6 ат.%); это может быть объяснено высокой растворимостью комплексов $[\text{FeCl}_n]$ и их переходом в коррозионную среду.

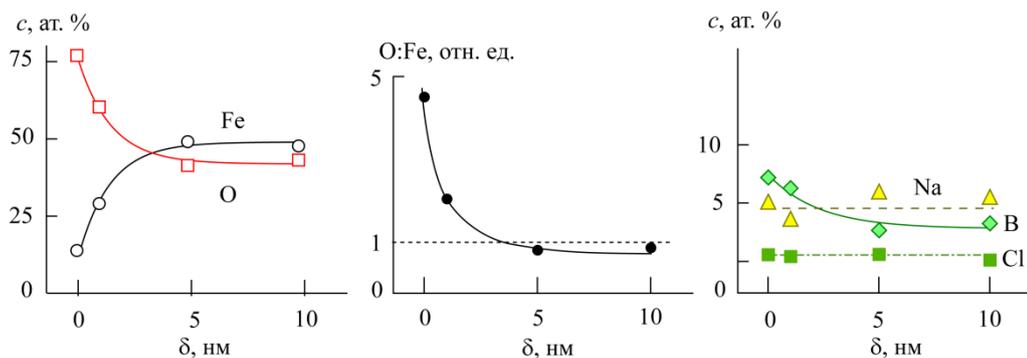


Рис. 3.10. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1.4 ммоль/дм³ Cl^- при $E = 0.1$ В. Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, от глубины травления δ , нм [216]

На рис. 3.11 представлены микрофотографии поверхности образцов стали, поляризованных в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- при различных значениях потенциала. Поверхность образца, поляризованного при $E_{\text{pp}} = -0.23$ В (рис. 3.11, а, б), покрыта островками оксидов и гидроксидов железа, однако в отличие от образца, поляризованного в ББР без добавок, в присутствии хлорид-ионов на поверхности образца образуются язвы. ОГС на поверхности образца, поляризованного при $E = 0.1$ В, также частично покрывает поверхность образца (рис. 3.11, в, г). На поверхности образца стали, выдержанного при потенциале $E = 0.4$ В (область транспассивности), наблюдаются язвы как на поверхности железа, так и под слоем оксидов и гидроксидов (рис. 3.11, д, е).

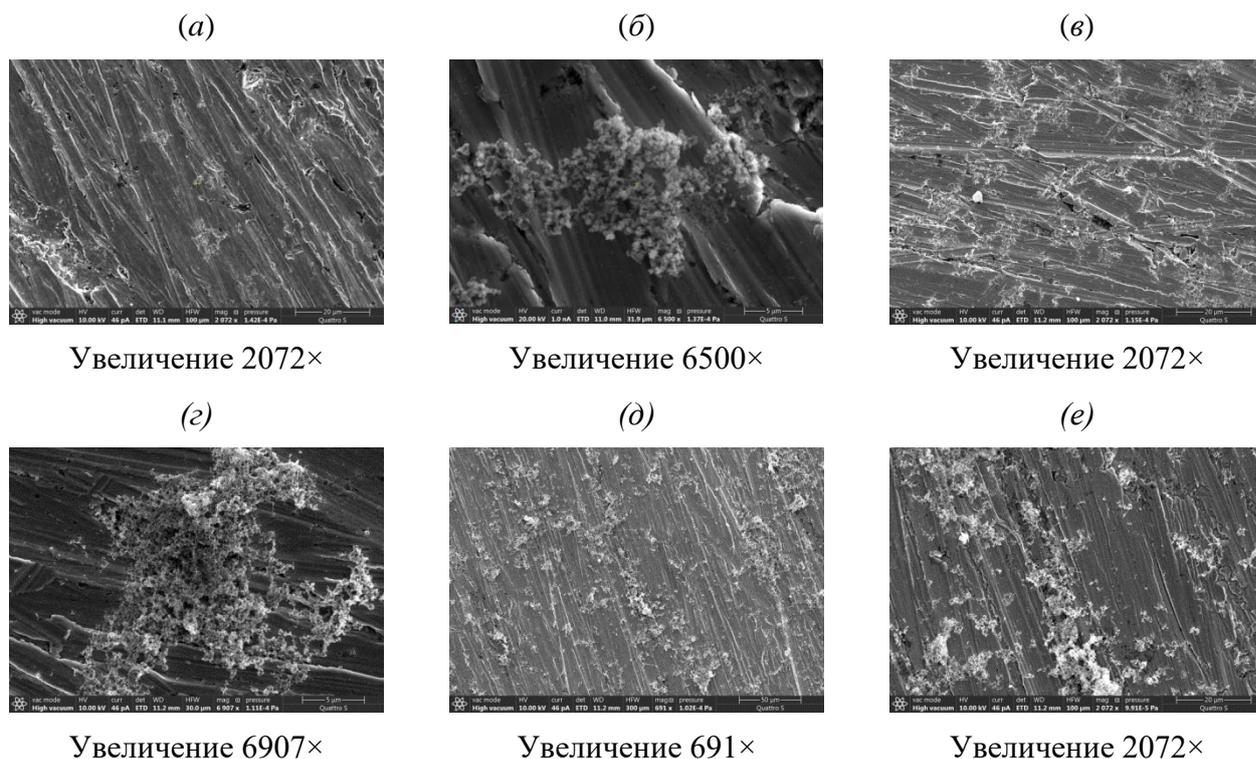


Рис. 3.11. Микрофотографии поверхности образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов СГ при потенциалах $E = -0.23$ В (а, б), $E = 0.1$ В (в, г) и $E = 0.4$ В (д, е)

3.3. Формирование ОГС в ББР, содержащем ионы Vg^-

На рис. 3.12 представлены вольтамперограммы для образцов Ст3кп в ББР (рН = 7.4) с добавками ионов Vg^- в различных концентрациях [219]. Величина E_{oc} оказывается ниже, чем в ББР без добавок. E_{pp} снижается с увеличением концентрации ионов Vg^- , в отличие от хлоридсодержащих сред, где E_{pp} практически не зависит от концентрации Cl^- и смещен в сторону более положительных значений по сравнению с фоновым раствором. Значения E_{cp} имеют тенденцию к уменьшению с ростом концентрации Vg^- -ионов. При концентрации Vg^- -ионов 1.4 ммоль/дм³ и более УПО отсутствует. Добавка ионов Vg^- приводит к повышению i_c по сравнению с фоновым раствором, значения i_c несущественно повышаются с ростом концентрации Vg^- . В ББР, содержащем не более 0.28 ммоль/дм³ Vg^- , сохраняется характерный для фоновой поляризационной кривой второй участок УПО с пониженными значениями плотности тока, практически отсутствующий в хлоридсодержащих средах. Однако значения плотности тока в ББР с добавками Vg^- оказываются выше, чем в ББР с Cl^- -ионами.

Для последующей подготовки образцов выбраны следующие значения анодного потенциала: $E_{pp} = -0.29$ В; потенциал, соответствующий границе перехода между областью активно-пассивного перехода и области транспассивности $E = -0.08$ В; потенциал области транспассивности $E = 0.3$ В.

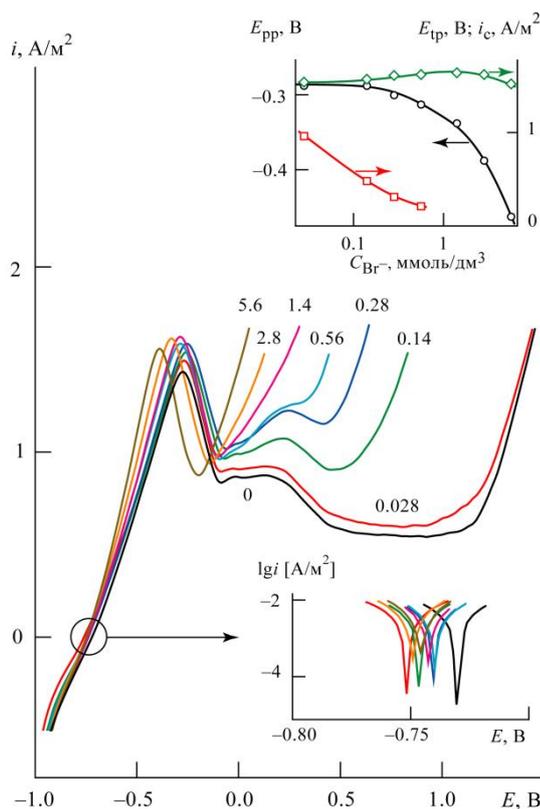


Рис. 3.12. Вольтамперограммы, измеренные для образцов стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками различных концентраций ионов Br^- ; цифры на кривых обозначают концентрацию ионов Br^- в ммоль/дм^3 . Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м^2 , от потенциала образца E , В. На врезках показаны участки вольтамперограмм в окрестности потенциала разомкнутой цепи E_{oc} в логарифмическом масштабе плотности тока и зависимости критической плотности тока i_c (—), потенциала транспассивности E_{tp} (—), потенциала начала активно-пассивного перехода E_{pp} (—) от концентрации ионов Br^- C_{Br^-} [219]

На рис. 3.13 представлены РФЭ-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов ОГС, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Br^- при различных значениях потенциала [219]. ОГС, сформированный при E_{pp} содержит значительное количество неокисленного железа (спектрограмма 1). В ОГС, образованных при потенциалах -0.08 В и 0.3 В , возрастают доли Fe^{2+} и Fe^{3+} (спектрограммы 2 и 3). В целом ОГС содержит значительное количество неокисленного железа, что свидетельствует об интенсивном разрушении ОГС ионами Br^- и частичном покрытии образца ОГС.

На поверхности образца, поляризованного при $E = -0.08 \text{ эВ}$ в ББР с добавками $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ (рис. 3.14), доля кислорода составляет $\sim 65 \text{ ат.}\%$, доля железа — $\sim 25 \text{ ат.}\%$. Характерно плавное изменение концентрации Fe и O — на глубине 30 нм эти величины составляют приблизительно 40 и $50 \text{ ат.}\%$ соответственно. Мольное отношение O:FeO , равное 1 , не достигается даже на глубине травления 30 нм , что свидетельствует об интенсивных окислительных процессах. Концентрация В снижается от $\sim 10 \text{ ат.}\%$ на поверхности до $\sim 5 \text{ ат.}\%$ на

глубине 30 нм; содержание Na остается в пределах около 2–4 ат.% по всей глубине травления. По результатам РФЭС ионы Br^- не обнаруживаются в составе ОГС [218, 219].

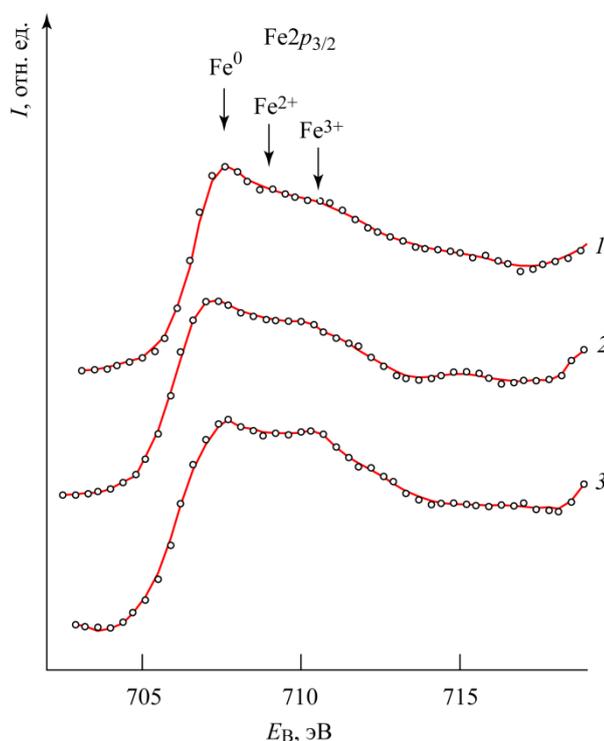


Рис. 3.13. РФЭС-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов ОГС, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов Br^- при различных значениях потенциала; номера спектрограмм соответствуют точкам отбора образцов: 1 – $E = -0.29 \text{ В}$, 2 – $E = -0.08 \text{ В}$, 3 – $E = 0.3 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [219]

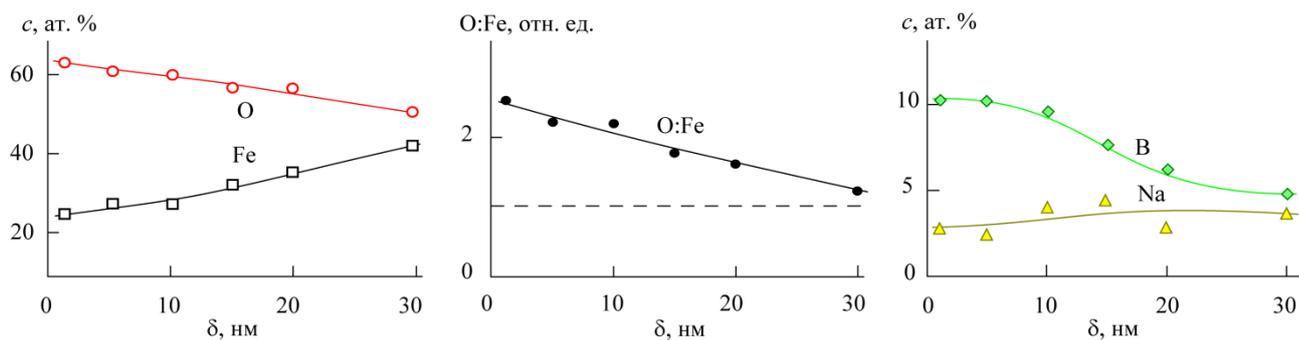


Рис. 3.14. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой 1.4 ммоль/дм^3 Br^- при $E = -0.08 \text{ В}$. Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, от глубины травления δ , нм [219]

3.4. Формирование ОГС в ББР, содержащем ионы Γ

На рис. 3.15 представлены вольтамперограммы, полученные для образцов СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавками ионов Γ в различных концентрациях [219]. Величина E_{oc} в зависимости от концентрации Γ оказывается либо больше, либо меньше E_{oc} в фоновом растворе. Подобно бромидсодержащим средам E_{pp} уменьшается с увеличением концентрации Γ , как и E_{tp} . При содержании Γ -ионов в коррозионной среде менее 1.4 ммоль/дм³ i_c практически не зависит от их концентрации, при $C_{\Gamma}^{-} > 1.4$ ммоль/дм³ величины i_c возрастают с ростом концентрации Γ . Значения i_c и i_p в растворах с Γ оказываются ниже, чем в растворах с соответствующими концентрациями $B\Gamma^{-}$, но соизмеримы с плотностями тока в хлоридсодержащих средах. При концентрации Γ -ионов 0.56 ммоль/дм³ на анодной поляризационной кривой наблюдается значительно более широкая УПО, чем при такой же концентрации $B\Gamma^{-}$.

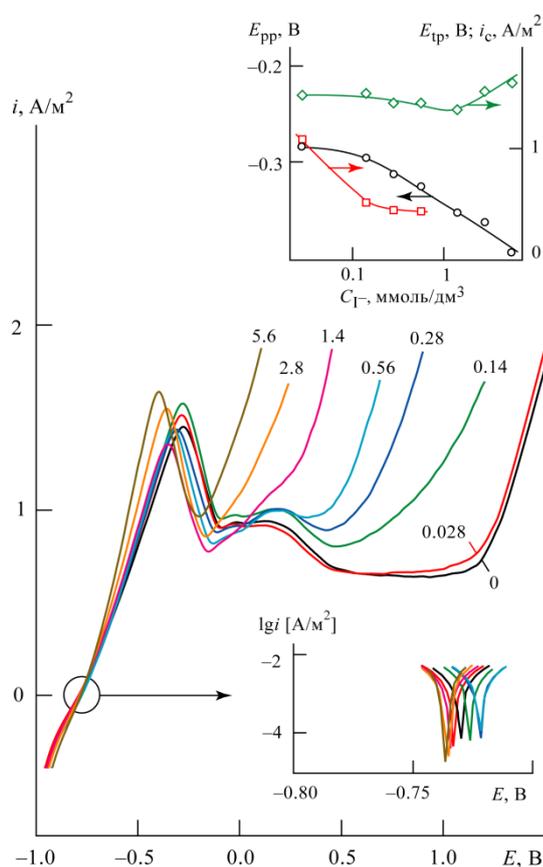


Рис. 3.15. Вольтамперограммы, измеренные для образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавками различных концентраций ионов Γ ; цифры на кривых обозначают концентрацию Γ в ммоль/дм³. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. На врезках показаны участки вольтамперограмм в окрестности потенциала разомкнутой цепи E_{oc} в логарифмическом масштабе плотности тока и зависимость критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), потенциала транспассивности E_{tp} (—), потенциала начала активно-пассивного перехода E_{pp} (—) от концентрации ионов Γ C_{Γ}^{-} , ммоль/дм³ [219]

Для формирования ОГС в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \Gamma$ выбраны следующие значения анодного потенциала: $E_{\text{ос}} = -0.73 \text{ В}$, $E_{\text{pp}} = -0.35 \text{ В}$, $3 - E = -0.15 \text{ В}$ (граница активно-пассивного перехода и области транспассивности), $E = 0.37 \text{ В}$ (область транспассивности).

На рис. 3.16 представлены РФЭ-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов ОГС, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ при различных значениях анодного потенциала [219]. Анализ спектров показывает, что при всех значениях потенциала ОГС содержат значительное количество неокисленного железа. Особенно значителен вклад Fe^0 в ОГС, сформированных при $E_{\text{ос}}$, E_{pp} . В ОГС, образованных при $E = -0.15 \text{ В}$, интенсивности пиков Fe^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+} приблизительно одинаковы, а в ОГС, сформированных в транспассивной области при $E = 0.37 \text{ В}$, преобладают окисленные формы железа.

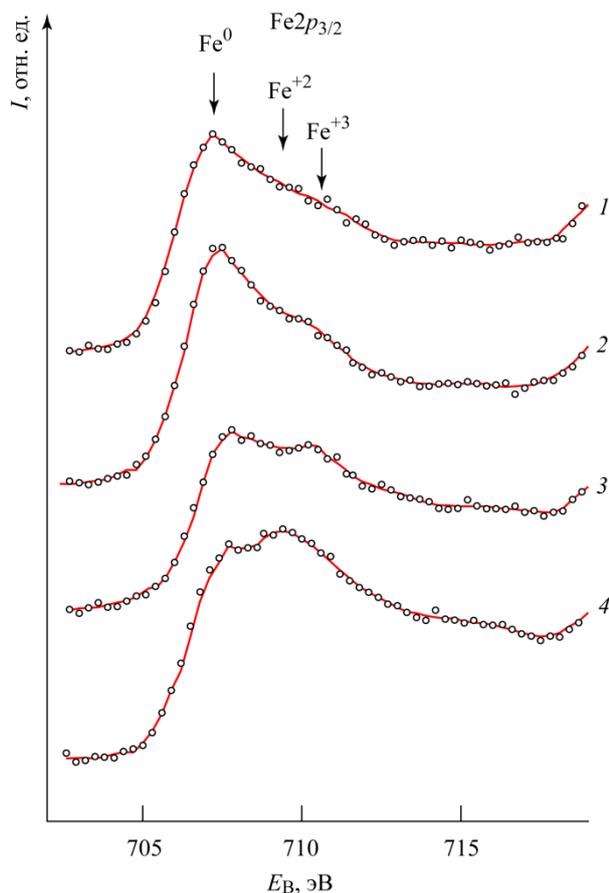
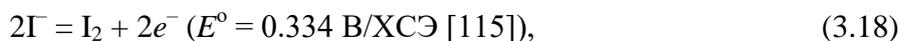


Рис. 3.16. РФЭ-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов ОГС, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ при различных значениях E . Номера спектрограмм соответствуют точкам отбора образцов: 1 — $E = -0.73 \text{ В}$, 2 — $E = -0.35 \text{ В}$, 3 — $E = -0.15 \text{ В}$, 4 — $E = 0.37 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [219]

РФЭ-спектры показывают присутствие следовых количеств Γ -ионов на поверхности образцов; на поверхности образца, поляризованного при $E = -0.15$ В, зафиксированы максимумы интенсивности, характерные для триодид-иона I_3^- , образование которого возможно в результате протекания процессов:



Триодид-ион может образовываться в результате реакции комплексообразования:

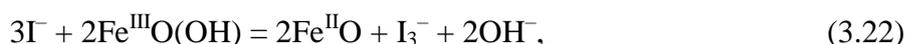


Также окислителем для Γ -ионов могут выступать ионы Fe^{3+} :



С позиций теории жёстких и мягких кислот и оснований [117] поверхность неокисленного железа является «мягким» основанием, окисленного – «жёстким» [133] (см. табл. 1.1). С этой точки зрения склонность Γ адсорбироваться на неокисленном железе является вполне обоснованной. Изучение адсорбции иодид-ионов на различных оксидах железа в широком диапазоне рН и ионной силы раствора подтвердило предположение о низкой адсорбционной способности Γ на оксидах железа [139].

В работе [221] изучалась адсорбция Γ и I_3^- на оксидах никеля. Обнаружено, что ионы Γ действуют как необратимые пассивирующие агенты естественных дефектов поверхности NiO, а ионы I_3^- – как необратимые пассивирующие агенты электрогенерированных заряженных участков Ni^{3+} и Ni^{4+} . Можно предположить, что взаимодействие поверхности неокисленного железа и ОГС с ионами Γ и I_3^- протекает аналогично процессам в никельсодержащей системе. Реакция окисления ионов Γ , вероятно, может протекать и с участием ОГС:



Возможно, на оксидах и гидроксидах железа наблюдается адсорбция ионов I_3^- , которые, по данным [221], могут выступать в качестве пассиватора ОГС.

На поверхности ОГС на образце, поляризованном при $E = -0.15$ В в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм^3 Γ (рис. 3.17), доля кислорода составляет около 65 ат.%, доля железа – ~ 15 ат.% [219]. На глубине 20 нм доля железа возрастает до ~ 55 ат.%, доля кислорода снижается до ~ 35 ат.%. Содержание В снижается от ~ 15 ат.% на поверхности до ~ 5 ат.% на глубине 20 нм, концентрация Na не превышает 7.8 ат.% Условная толщина ОГС, сформированного в данных условиях, составляет около 12 нм.

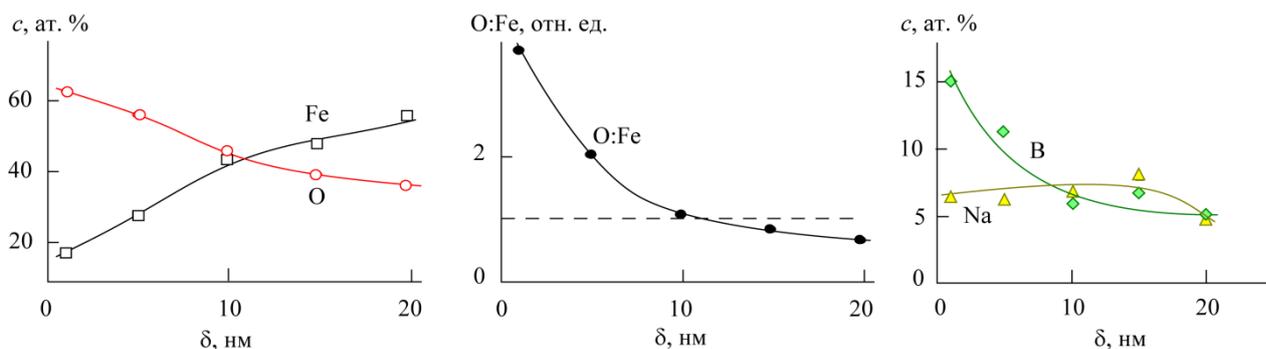


Рис. 3.17. Профили элементного состава поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ при $E = -0.15 \text{ В}$. Зависимость концентрации основных элементов c , ат.%, от глубины травления δ , нм [219]

3.5. Формирование ОГС в ББР, содержащем ионы F^-

На рис. 3.18 представлены вольтамперограммы, полученные для образцов СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками ионов F^- в различных концентрациях. Добавка $0.025\text{--}0.56 \text{ ммоль/дм}^3$ F^- -ионов приводит к повышению i . При концентрации F^- -ионов 0.98 ммоль/дм^3 и более существенно повышается i_p . Добавки ионов F^- незначительно изменяют величину E_{oc} . Значение E_{pp} несущественно снижается с ростом концентрации F^- . С увеличением концентрации F^- E_{tp} немного снижается, что вероятно, связано с нарастанием неоднородности ОГС ввиду окисления и растворения FeF_2 в данной области потенциалов. Величины i_c и i_p соизмеримы с соответствующими значениями этих величин в ББР с добавками других Hg^- . Отличительная особенность, характерная для ББР с добавлением не более 1.4 ммоль/дм^3 ионов F^- , – сохранение общего вида вольтамперограммы с двумя участками УПО и величины E_{tp} , характерных для ББР без добавок [222].

Для формирования ОГС в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов F^- , выбраны следующие значения анодного потенциала: $E_{\text{oc}} = -0.73 \text{ В}$, $E_{\text{pp}} = -0.28 \text{ В}$, $E = 0.2 \text{ В}$ (первый участок УПО), $E = 0.7 \text{ В}$ (второй участок УПО), $E = 1.4 \text{ В}$ (область транспассивности).

На рис. 3.19 представлены РФЭ-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов ОГС, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов F^- при различных значениях анодного потенциала [222]. Основными компонентами ОГС, сформированных при различных значениях анодного потенциала, является железо в окисленных состояниях +2 и +3. Наибольший вклад Fe^0 характерен для ОГС, образованного при E_{oc} . По-видимому, отсутствие интенсивных максимумов Fe^0 в спектрах $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов свидетельствует о значительной степени сплошности ОГС и его значительной толщине.

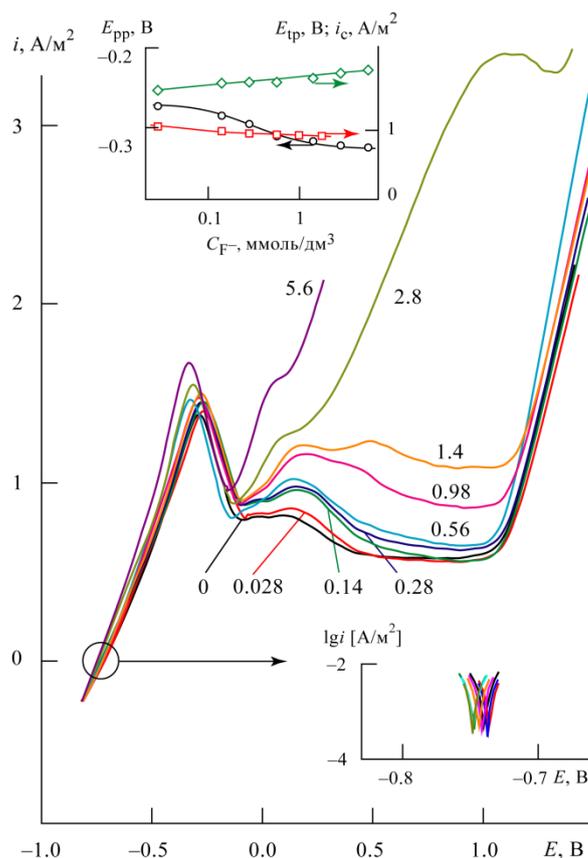


Рис. 3.18. Вольтамперограммы образцов стали Ст3кп в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками различных концентраций ионов F^- ; цифры на кривых обозначают концентрацию ионов F^- в ммоль/дм^3 . Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м^2 , от потенциала образца E , В. На врезках показаны участки вольтамперограмм в окрестности потенциала разомкнутой цепи E_{oc} в логарифмическом масштабе плотности тока и зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), потенциала транспассивности E_{tr} (—), потенциала начала пассивации E_{pp} (—) от концентрации ионов F^- C_{F^-} , ммоль/дм^3 [222]

На рис. 3.20 представлены графики зависимости атомной доли основных элементов, входящих в состав ОГС, сформированных в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов F^- , в зависимости от потенциала поляризации образца [222]. Основными компонентами ОГС являются железо и кислород, содержание фтора во всей области потенциалов составляет от 0.2 до 7.1 ат. %. На поверхности образца, поляризованного при $E = 0.2 \text{ В}$, доли железа и кислорода достигают минимального значения, а доля фтора – максимального. Увеличение концентрации фтора в ОГС, по-видимому, связано с процессом солевой пассивации:



Таким образом, наряду с процессом формирования ОГС происходит образование малорастворимого FeF_2 , который вносит свой вклад в снижение диффузионной проницаемости ОГС.

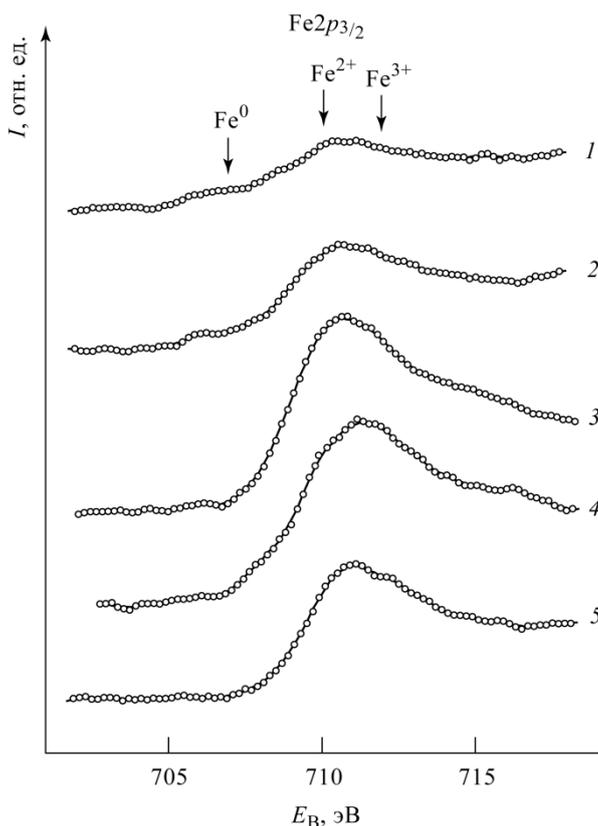


Рис. 3.19. РФЭ-спектры Fe $2p_{3/2}$ -электронов ОГС, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ при различных значениях потенциала; номера спектрограмм соответствуют точкам отбора образцов: 1 – E = -0.73 В, 2 – E = -0.28 В, 3 – E = 0.2 В, 4 – E = 0.7 В, 5 – E = 1.4 В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I, отн. ед., от энергии связи E_B, эВ [222]

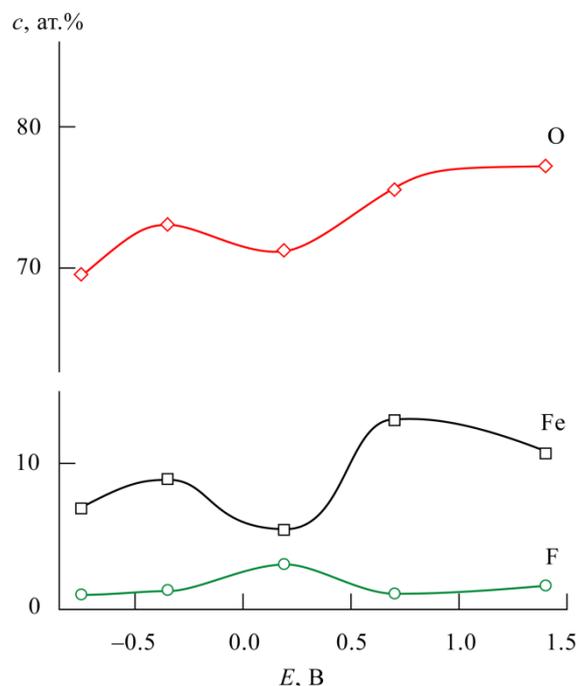


Рис. 3.20. Элементный состав поверхностных слоёв, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ при различных значениях потенциала. Зависимость содержания основных элементов c, ат. % от потенциала поляризации образца E, В [222]

Дальнейшее повышение потенциала образца сопровождается окислением FeF₂:



В результате реакции (3.24) происходит превращение малорастворимого FeF₂ в хорошо растворимый FeF₃, который переносится в коррозионную среду, что закономерно приводит к понижению концентрации фтора в ОГС, поляризованного при E = 0.7 В.

На рис. 3.21 представлены профили элементного состава ОГС, сформированных в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1.4 ммоль/дм³ F⁻-ионов при E = 0.2 В и при E = 0.7 В. На образце, поляризованном при E = 0.2 В (рис. 3.21, а), концентрация железа плавно увеличивается с ~ 4 ат.% на поверхности до ~ 18 ат.% на глубине 15 нм, затем более резко возрастает до 43 ат.% на глубине 30 нм. Концентрация кислорода уменьшается с ~ 70 ат.% на поверхности до 60

ат.% на глубине 5 нм и остается практически неизменной до глубины 15 нм, после чего снижается до ~37 ат.% на глубине 30 нм. Условная толщина ОГС, сформированного при $E = 0.2$ В, составляет около 27 нм. Концентрация В снижается с ~20 ат.% на поверхности до ~7 ат.% на глубине 30 нм, Na – напротив, возрастает от ~2 ат.% на поверхности до ~5 ат.% на глубине 30 нм. Концентрация F увеличивается от ~2 ат.% на поверхности до 7 ат.% на глубине 30 нм [222].

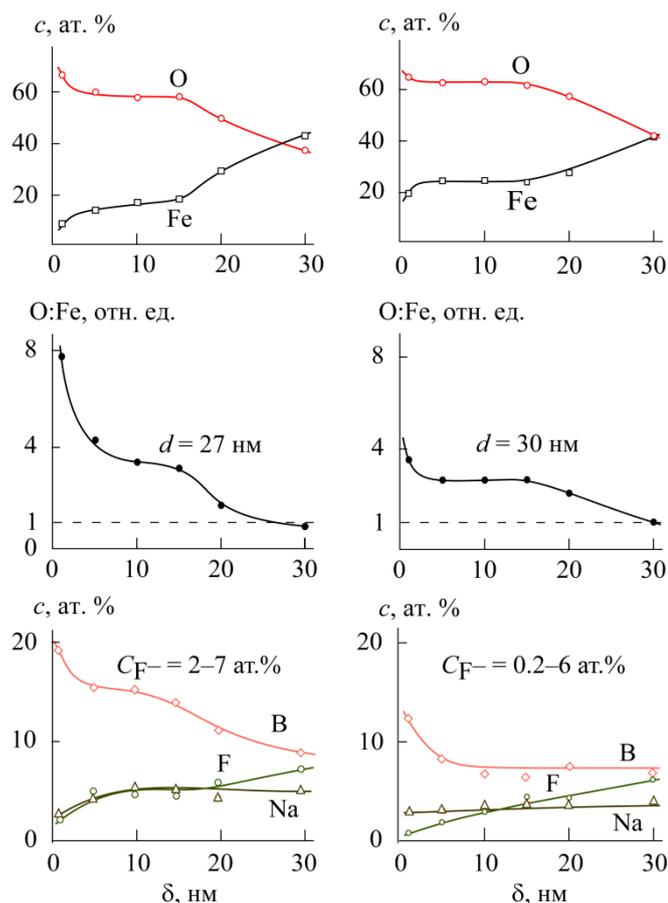


Рис. 3.21. Профили элементного состава поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ при $E = 0.2$ В (а) и $E = 0.7$ В (б). Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, от глубины травления δ , нм [222]

В ОГС, сформированном при потенциале $E = 0.7$ В, (рис. 3.21, б), характер изменения концентрации железа и кислорода аналогичен таковому для ОГС, сформированного при $E = 0.2$ В. Концентрация железа плавно возрастает от ~13 ат.% на поверхности до ~25 ат.% на глубине 5–15 нм, а затем более резко – до ~40 ат.% на глубине 30 нм. Содержание кислорода составляет ~75 ат.% на поверхности, на глубинах 1–15 нм находится в пределах 60–65 ат.% и плавно снижается до ~40 ат.% на глубине 30 нм. Таким образом, условная толщина ОГС оценивается в ~30 нм – немного больше, чем толщина ОГС, образованного при более

низком значении потенциала 0.2 В. Концентрация В снижается от ~ 12 ат.% на поверхности до ~ 6 ат.% на 30 нм, содержание Na находится в пределах 2–4 ат.% и остается приблизительно постоянным по всей глубине ОГС. Концентрация F, напротив, возрастает от 0.2 ат. % на поверхности до ~ 6 ат.% на глубине 30 нм.

На графиках профилей элементного состава на глубине 5–15 нм имеются практически горизонтальные участки, где доли O и Fe практически не изменяются. Возможно, такая стабилизация состава ОГС обусловлена наличием в их составе малорастворимого FeF_2 , затрудняющего диффузионный перенос.

На рис. 3.22 представлены микрофотографии поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ F^- -ионов при $E = 0.2$ В и при $E = 0.7$ В. Поверхность образца, поляризованного при $E = 0.2$ В (рис. 3.22, а), частично покрыта оксидами и гидроксидами железа, которые с увеличением E срастаются, образуя пористый поверхностный слой (рис. 3.22, б) [222].

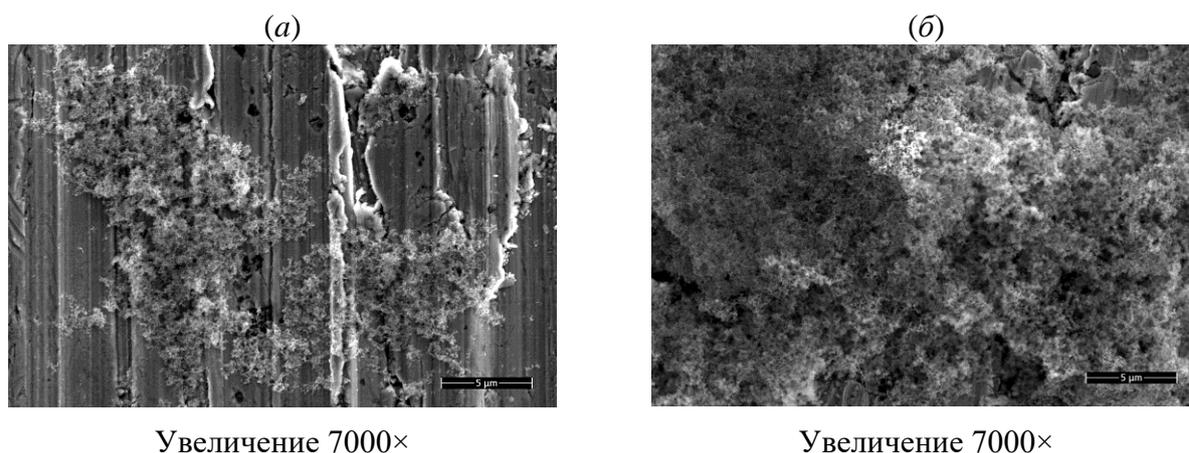
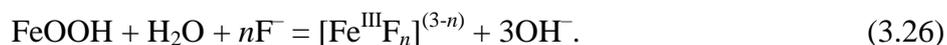


Рис. 3.22. Микрофотографии поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- при $E = 0.2$ В (а) и $E = 0.7$ В (б) [222]

Таким образом, ионы F^- , обладая малым ионным радиусом, легко проникают во внутренние слои ОГС, доля фтора в поверхностных слоях возрастает от поверхности образцов к границе ОГС/металл [218]. Ионы F^- демонстрируют свою двойственную природу: с одной стороны, они способствуют солевой пассивации стали, образуя малорастворимый FeF_2 в составе ОГС, с другой стороны, являются депассиваторами, образуя растворимые комплексы $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_n]^{(3-n)}$ с последующим переносом последних в коррозионную среду:



Процессы массопереноса с участием $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_n]^{(3-n)}$ затрагивают преимущественно поверхностные слои ОГС (0–5 нм), что подтверждается данными профилей элементного состава (рис. 3.21). С ростом потенциала деструктивные процессы в ОГС усиливаются ввиду интенсификации окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} .

3.6. Выводы из Главы 3

1. Поверхностные слои, формирующиеся в ББР (рН = 7.4), состоят, главным образом, из фрагментов оксидов и гидроксидов железа. В их составе присутствуют компоненты буферного раствора бор и натрий, концентрация которых снижается от поверхности к границе ОГС/металл. ОГС может быть условно разделён на слой с мольным соотношением $\text{O}:\text{Fe} \geq 1$, состоящий, главным образом, из оксидов и гидроксидов железа, и подстилающий слой субоксида железа FeO_{1-x} с мольным соотношением $\text{O}:\text{Fe} < 1$. Глубина, на которой достигается мольное соотношение $\text{O}:\text{Fe}$, равное 1, принимается за условную толщину ОГС d . В ББР формируется ОГС с $d \approx 5$ нм. Судя по сравнительно малой интенсивности спектральных вкладов неокисленного железа, образующиеся в данных условиях ОГС характеризуются сплошностью. ОГС формируется в условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} и ионов OH^- и O^{2-} . На начальном этапе формирования ОГС в нём не удаётся обнаружить конкретных кристаллических фаз. Образование магнетитового слоя возможно после старения начального ОГС.

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

3. Свойства и состав ОГС, полученных в ББР с добавками Hlg^- , даны в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Свойства и состав ОГС, сформированных в ББР с добавками ионов Hlg^-

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

4. Наличие ионов Cl^- , по-видимому, облегчает начало формирования ОГС, о чём свидетельствуют величины i_c , сопоставимые с i_c в фоновом растворе. Однако дальнейшее присутствие ионов Cl^- в коррозионной среде приводит к интенсивному разрушению ОГС. В ББР с добавками Cl^- формируются наиболее тонкие ОГС в сравнении с ОГС, образующихся в присутствии других Hg^- . Оценка интенсивности максимумов Fe^0 в РФЭ-спектрах $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов ОГС свидетельствует о большей степени их сплошности, чем ОГС, образованных в ББР с добавками Br^- и I^- . Ионы Cl^- , проникая в ОГС, разрушают его как со стороны электролита, так и со стороны металла.

5. В ББР, содержащем ионы Br^- , наблюдаются максимальные значения i_c и i_p по сравнению с другими галогенидсодержащими средами. Высокая коррозионная активность ионов Br^- , вероятно, связана с высокой растворимостью комплексов $[\text{FeBr}_n]$. Ионы Br^- спектроскопически не обнаруживаются в составе ОГС, что также можно связать с высокой растворимостью комплексов $[\text{FeBr}_n]$. Таким образом, ионы Br^- разрушают ОГС со стороны электролита. Процессы окисления в ББР с добавлением ионов Br^- носят интенсивный характер, о чём свидетельствует толщина ОГС более 30 нм. По данным РФЭС ОГС лишь частично покрывает поверхность образца.

6. Ионы I^- оказываются менее коррозионно активными, чем ионы Cl^- и Br^- , – об этом можно судить по величинам i_c , i_p , $E_{\text{тр}}$. Ионы I^- , по-видимому, являются пассиваторами неокисленного железа и отчасти препятствуют формированию ОГС. Спектроскопически иод обнаруживается только на поверхности образцов в виде ионов I^- и I_3^- . Роль I_3^- в коррозионно-электрохимических процессах стали остается неясной. По данным РФЭС ОГС частично покрывает поверхность образца.

7. Наименьшей коррозионной активностью среди ионов Hg^- обладают ионы F^- , что обусловлено, по-видимому, высокой энергией дегидратации ионов F^- и малой растворимостью соединений фтора с Fe^{2+} , которые наряду с оксидами и гидроксидами железа входят в состав ОГС (солевая пассивация). Фторид-ионы, обладающие наименьшим ионным радиусом в ряду галогенид-ионов, легко проникают в ОГС. С другой стороны, ионы F^- демонстрируют свои депассивирующие свойства, образуя растворимые комплексы $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_n]^{(3-n)}$, перенос которых в коррозионную среду осуществляется преимущественно из поверхностных частей ОГС. По данным РФЭС ОГС, сформированные в ББР с добавкой F^- , отличаются сплошностью и значительной толщиной. В ББР, содержащем не более 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- , ширина УПО соизмерима с таковой в ББР без добавок.

Глава 4. Влияние комплекса ZnNTP на формирование ОГС на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ионы Hg^-

4.1. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP

Комплекс ZnNTP зарекомендовал себя как эффективный ингибитор коррозии [191, 200]. Его антикоррозийная активность обусловлена реакцией (2.3), протекающей в условиях встречной диффузии ионов $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$ и Fe^{2+} в ОГС и приводящей к коагуляции его пор малорастворимыми продуктами взаимодействия – полимерного гетерометаллического комплекса FeZnNTP и гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

На рис. 4.1 представлены вольтамперограммы, полученные для образцов стали СтЗкп, в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем добавки комплекса ZnNTP в различных концентрациях [200]. Введение в коррозионную среду ZnNTP незначительно изменяет величину E_{oc} , которая остаётся в диапазоне от 0,71 до 0,73 В. Максимальное значение E_{oc} фиксируется при концентрации ZnNTP 0.5 г/дм³. Добавление комплекса ZnNTP облегчает начало формирования поверхностного слоя, о чём можно судить по резкому снижению i_c . Минимальное значение i_c наблюдается при концентрации 0.5 г/дм³, дальнейший рост содержания ZnNTP приводит к увеличению i_c , что, по-видимому, связано с образованием из непрореагировавшего ZnNTP свободного лиганда, который может вступать в реакции образования растворимых комплексов с ионами железа [162] с последующим их переносом в коррозионную среду:



Некоторое снижение $E_{\text{тр}}$ с увеличением концентрации ингибитора C_{inh} , по-видимому, обусловлено этими процессами. Оптимальная концентрация ZnNTP, при которой наблюдаются минимальные значения i и максимальное значение E_{oc} , – 0.5 г/дм³. По-видимому, ZnNTP действует как ингибитор коррозии смешанного типа, контролирующий как катодные, так и анодные реакции.

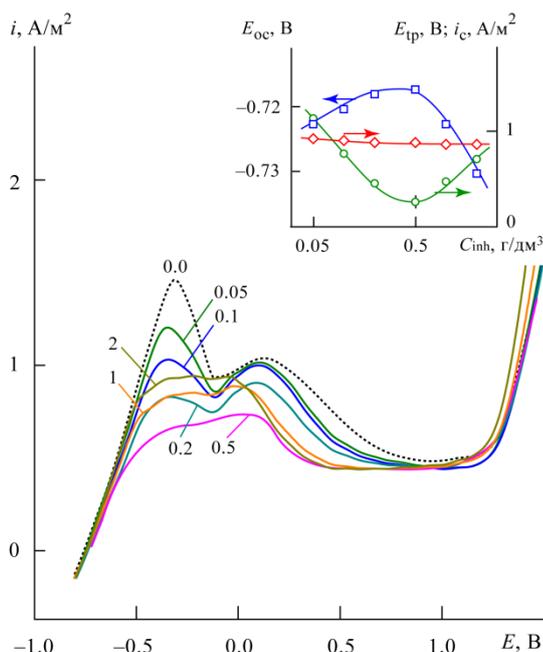


Рис. 4.1. Вольтамперограммы, полученные для образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавками различных концентраций ZnNTP; цифры на кривых обозначают концентрацию ZnNTP в г/дм³. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. На врезке показаны зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), потенциала транспассивности E_{tp} (—), потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—) от концентрации ZnNTP C_{inh} , г/дм³ [200]

Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектра образца, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавкой 5 г/дм³ ZnNTP при $E = 0.5$ В (УПО), представлены на рис. 4.2 [200]. Основными компонентами поверхностных слоёв, сформированных в данных условиях, являются железо и кислород. Железо на поверхности образца присутствует в основном в окисленных состояниях Fe^{2+} ($E_B = 709.3–710.5$ эВ) и Fe^{3+} ($E_B = 710.8–711.7$ эВ), при $E_B = 706.7–707.2$ эВ в спектре $Fe2p_{3/2}$ наблюдается плечо, характерное для неокисленного железа. Кислород присутствует в форме оксидов железа (энергия связи E_B около 530.0 эВ) и ионов OH^- ($E_B = 532.0–533.0$ эВ), причем больший вклад в спектр $O1s$ -электронов вносит составляющая, относящаяся к ионам OH^- . Спектр $P2p$ -электронов фосфора включает три составляющих: при E_B 132.5 (ZnNTP), 133.4 и 134.8 эВ (FeZnNTP). Максимум интенсивности спектра $N1s$ смещен в сторону $E_B = 401.3$ эВ, что характерно для протонированных атомов азота в составе продукта реакции (2.3). Таким образом, ОГС, сформированный в УПО, содержит непрореагировавший ZnNTP и продукт реакции (2.3) комплекс FeZnNTP, доля которого в ОГС выше, чем непрореагировавшего ZnNTP.

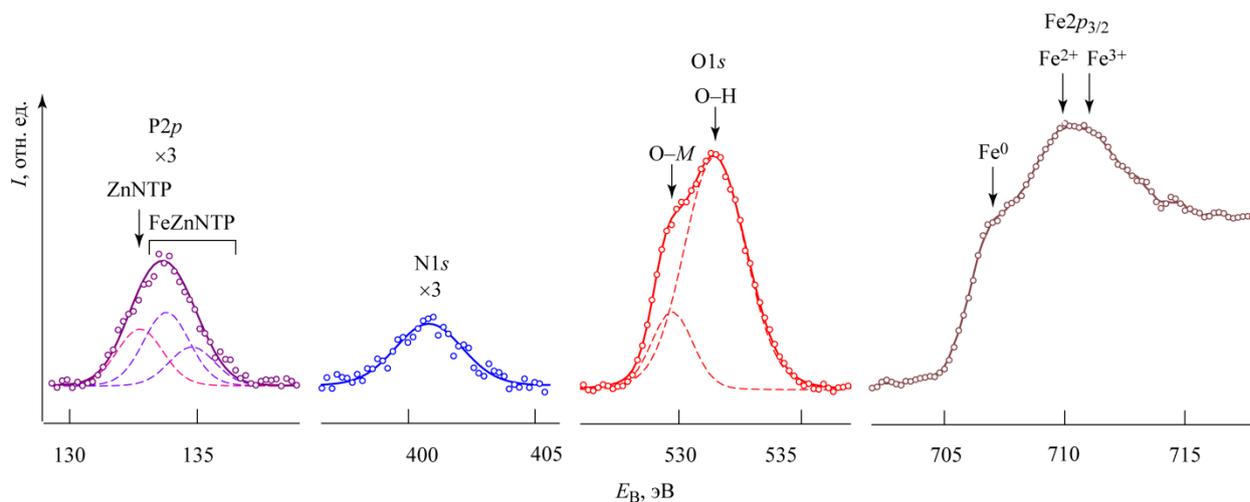


Рис. 4.2. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 5 г/дм^3 ZnNTP при $E = 0.5 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ

На рис. 4.3 графически представлены спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 5 г/дм^3 ZnNTP при $E = 0.5 \text{ В}$. На поверхности образца (спектрограмма 0) неокисленное железо присутствует в незначительном количестве, в основном наблюдается присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . На глубине 1 нм (спектрограмма 1) максимум спектра $\text{Fe}2p_{3/2}$ соответствует ионам Fe^{2+} , на глубинах 5 и 15 нм (спектрограммы 5 и 15) – неокисленному железу, а характерное плечо – железу в окисленном состоянии Fe^{2+} [200].

Спектр $\text{P}2p$ -электронов фосфора на поверхности образца (рис. 4.4, спектрограмма 0), включает одну составляющую с максимумом интенсивности при $E_B = 132.5 \text{ эВ}$; он идентичен спектру эталонного ZnNTP. Спектр $\text{P}2p$ -электронов на глубинах 1, 5 и 10 нм (спектрограммы 1, 5, 10) включает две ярко выраженных составляющих с $E_B = 133.4$ и 134.8 эВ и смещён в сторону больших энергий связи по сравнению со спектром $\text{P}2p$ -электронов, полученных с глубины 0 нм. Спектр фосфора на глубине травления 15 нм (спектрограмма 15) содержит две составляющих, отвечающим энергии связи $\text{P}2p$ -электронов $E_B = 133.4$ и 134.8 эВ ; он идентичен спектру химически индивидуального гетерометаллического комплекса FeZnNTP. Степень конверсии ZnNTP в FeZnNTP возрастает от поверхности к границе ОГС/металл, при этом доля FeZnNTP в составе ОГС оказывается максимальной на глубинах 1–5 нм [200].

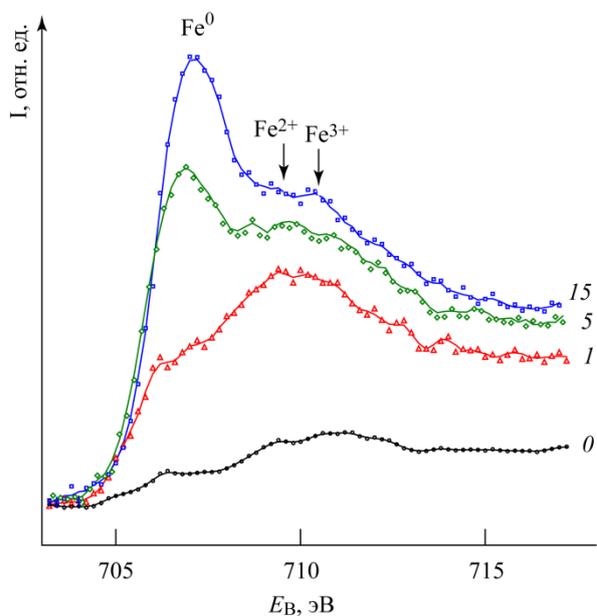


Рис. 4.3. Спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали Ст3кп, поляризованного при $E = 0.5$ В в ББР ($pH = 7.4$) с добавкой 5 г/дм^3 ZnNTP. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у кривых соответствуют глубине травления в нанометрах [200]

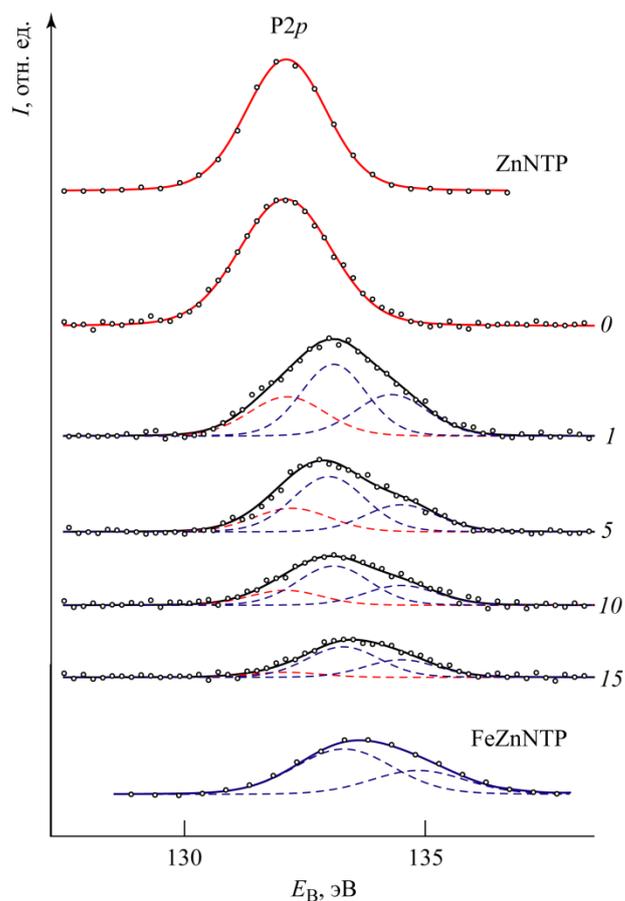


Рис. 4.4. Спектры $P2p$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали Ст3кп, поляризованного при $E = 0.5$ В в ББР ($pH = 7.4$), содержащем 5 г/дм^3 ZnNTP. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , В. Цифры у кривых соответствуют глубине травления в нанометрах [200]

На рис. 4.5 графически представлены профили элементного состава поверхностных слоёв образца, поляризованного при $E = 0.5$ В в ББР, содержащем 5 г/дм^3 ZnNTP [200]. Доля железа возрастает от ~ 13 ат.% на поверхности образца до ~ 40 ат.% на глубине 20 нм, а концентрация кислорода, соответственно, снижается от ~ 60 до 40 ат.%. Концентрация элементов, адсорбированных из буферного раствора и входящих в состав ингибитора (Na, P, Zn и N), максимальна в поверхностных слоях ОГС (0–1 нм) и постепенно снижается к глубине 20 нм. Содержание Na изменяется от ~ 11 ат.% на поверхности до ~ 8 ат.% на глубине 20 нм; N – от ~ 3 до ~ 1 ат.%; P – от ~ 8 до ~ 4 ат.%; Zn – от ~ 4 до 1.5 ат.%. Мольное отношение O:Fe в ОГС плавно снижается от ~ 4 на поверхности образца до 1 на глубине 15–20 нм. Величина d

для ОГС, сформированного в ББР с добавкой $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$, составляет около 18 нм, что значительно больше аналогичной величины для ОГС, сформированного в ББР без добавок.

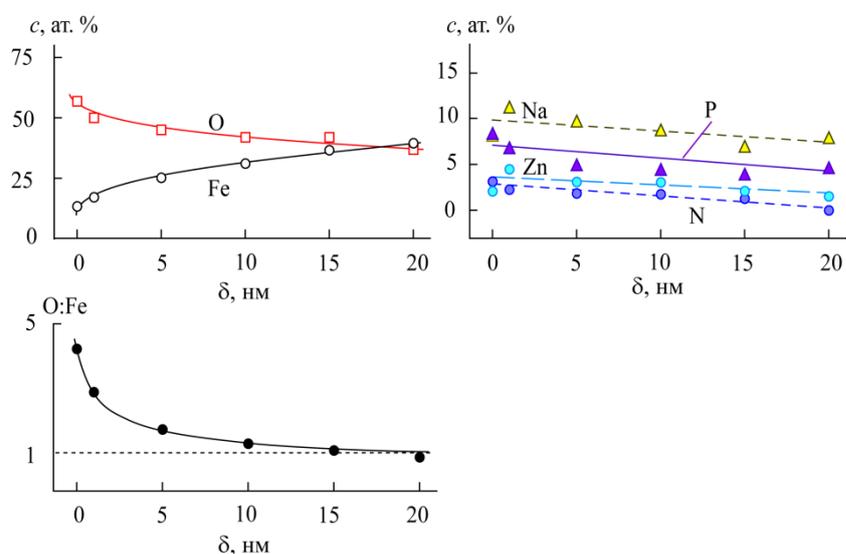


Рис. 4.5. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца стали СтЗкп, поляризованного при $E = 0.5 \text{ В}$ в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$. Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, от глубины травления δ , нм [200]

На рис. 4.6 представлены микрофотографии поверхности образцов стали, поляризованных в ББР с добавкой $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$, при различных значениях анодного потенциала. По данным микроанализа поверхность образцов, поляризованных при $E_{\text{pp}} = -0.35 \text{ В}$ (рис. 4.6, *а*) и $E_{\text{F}} = -0.10 \text{ В}$ (рис. 4.6, *б*), практически полностью покрыта оксидами и гидроксидами железа. На поверхности образца, поляризованного в области транспассивности при $E_{\text{tp}} = 1.20 \text{ В}$ (рис. 4.6, *в*), наблюдается частичное разрушение ОГС.

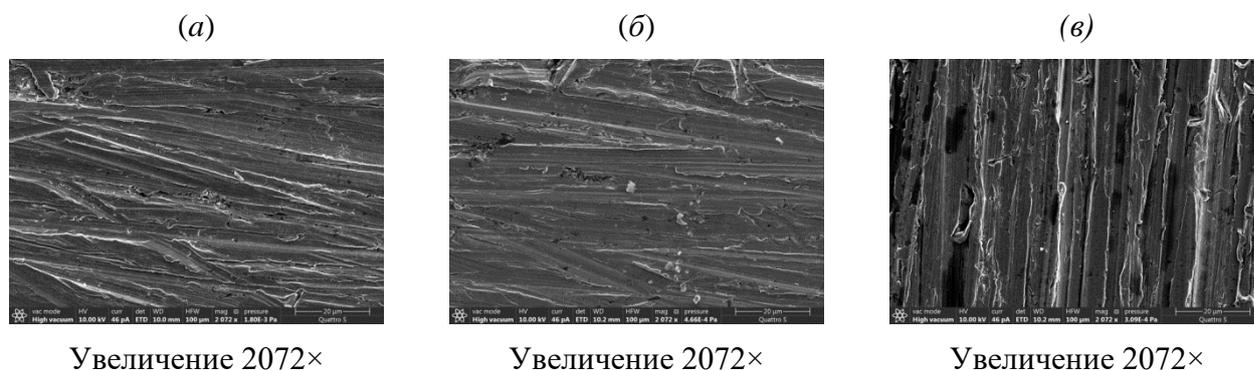


Рис. 4.6. Микрофотографии поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_{\text{pp}} = -0.35 \text{ В}$ (*а*), $E_{\text{F}} = -0.10 \text{ В}$ (*б*) и $E_{\text{tp}} = 1.2 \text{ В}$ (*в*)

Схематически процесс формирования и строения ОГС на поверхности стали в ББР, содержащем ZnNTP, представлен на рис. 4.7.

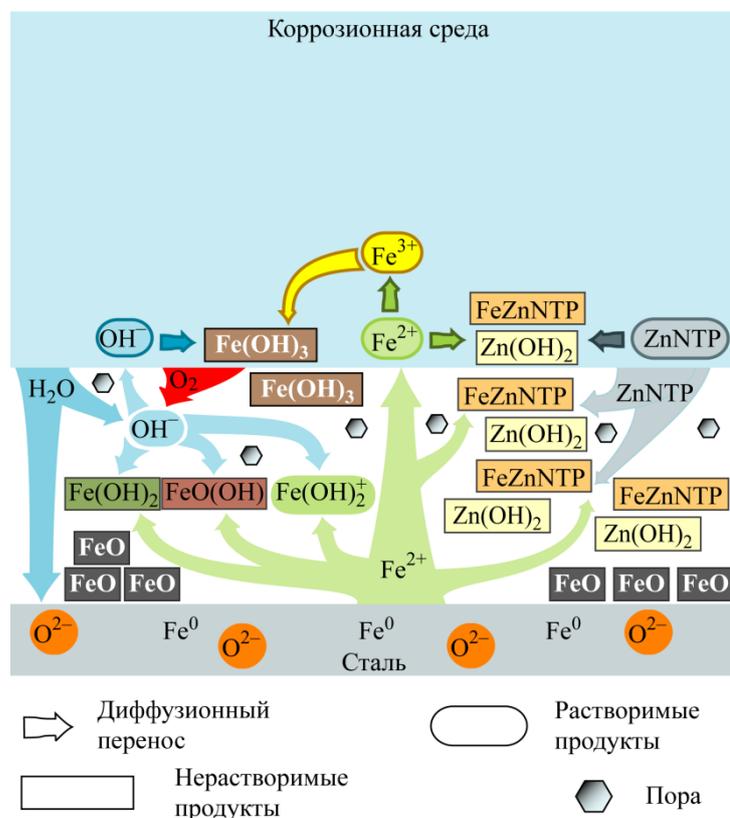


Рис. 4.7. Схема формирования и строения ОГС на поверхности стали в ББР, содержащем ZnNTP [200]

4.2. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP и ионы Cl^-

Наиболее характерные вольтамперограммы, полученные для образцов стали СтЗкп в ББР ($pH = 7.4$) с добавками различных концентраций ионов Cl^- и ZnNTP [216], представлены на рис. 4.8. При концентрации ионов Cl^- 0.28 ммоль/дм³ наблюдается двухстадийный характер влияния ZnNTP на процесс анодного растворения стали (рис. 4.8, а). Добавки комплекса в количестве не более 0.05 г/дм³ приводят к снижению i_c (с 1.45 А/м² без добавки ZnNTP до 0.9 А/м² в присутствии 0.05 г/дм³ ZnNTP) и к снижению i_p . Величина E_{cp} в этом интервале концентрации ZnNTP практически не изменяется (0.35 – 0.28 В). Введение бóльших количеств ZnNTP (0.5 – 2.0 г/дм³) приводит к существенному снижению i_c и i_p и значительному повышению E_{cp} (с 0.52 В при 0.5 г/дм³ ZnNTP до 1.03 В при 2.0 г/дм³ ZnNTP). Рекомендуемая концентрация ZnNTP – не менее 0.5 г/дм³.

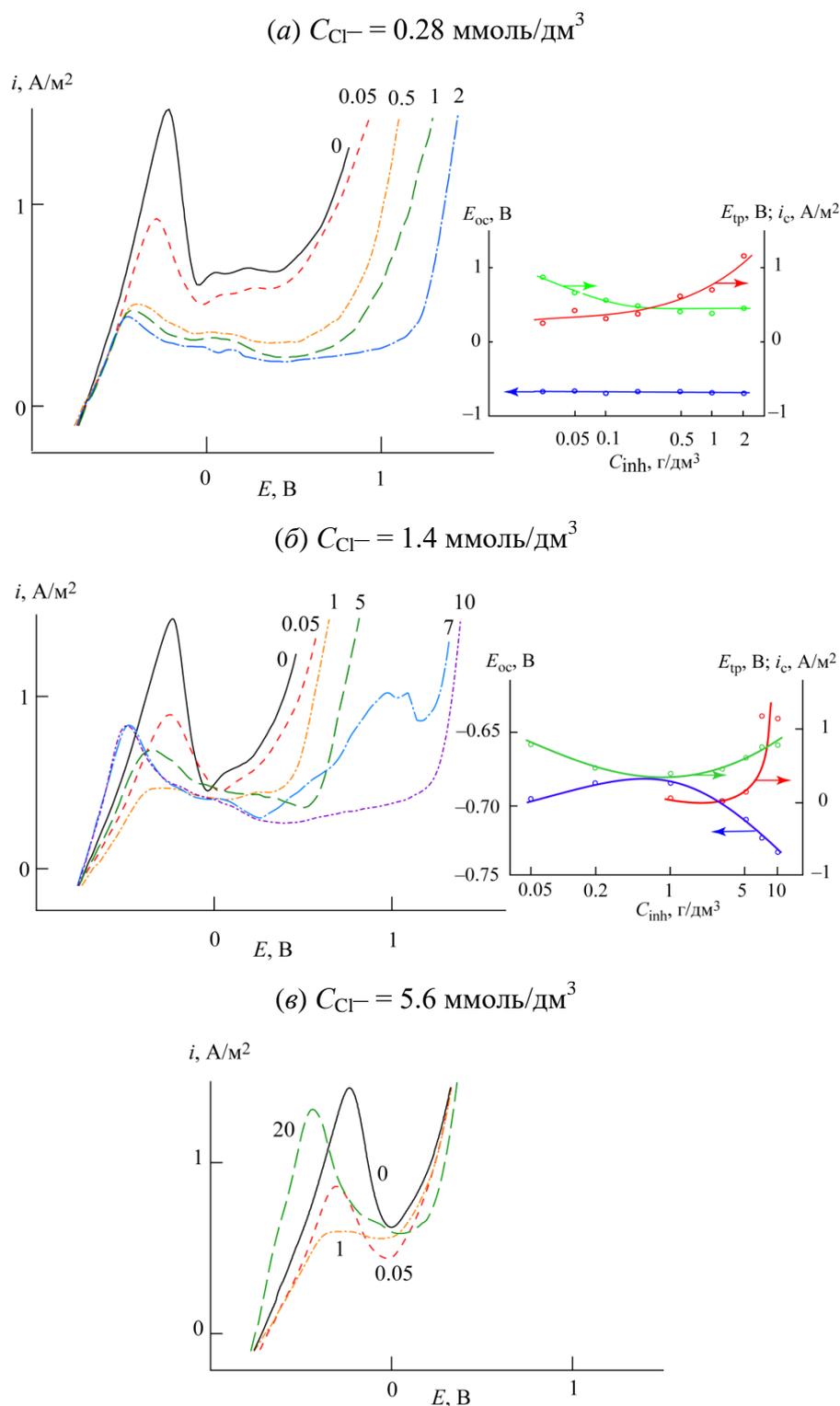


Рис. 4.8. Вольтамперограммы, измеренные при поляризации образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавками различных концентраций ионов Cl^- (а–в) и различных концентраций ZnNTP. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м^2 , от потенциала образца E , В. Цифры на вольтамперограммах показывают концентрацию ZnNTP в г/дм^3 . На врезках показаны зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), А/м^2 , потенциала транспассивности E_{tp} (—), В, потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—), В, от концентрации ZnNTP C_{inh} , г/дм^3 [216]

Аналогичен характер протекания процесса анодного растворения металла при концентрации ионов Cl^- 1.4 ммоль/дм³ (рис. 4.8 б); эти закономерности сохраняются до концентрации Cl^- 2.8 ммоль/дм³. При содержании ингибитора 1 г/дм³ появляется УПО, которая с ростом концентрации ZnNTP расширяется. Примечательно, что повышение $E_{\text{тр}}$ при концентрации ZnNTP 7.0 г/дм³ сопровождается появлением в интервале потенциалов 0.7–1.1 В области бросков плотности анодного тока растворения металла, что свидетельствует о нестабильности поверхностного слоя; дальнейшее повышение C_{inh} (до 10 и более г/дм³) подавляет данный процесс. Рекомендуемая концентрация ZnNTP – не менее 1 г/дм³ [216].

При концентрации Cl^- -ионов 5.6 ммоль/дм³ (рис. 4.8, в) и более снижение плотности токов анодного растворения металла сохраняется, однако существенного повышения $E_{\text{тр}}$ не наблюдается. Даже при концентрации ZnNTP 20 г/дм³ УПО не наблюдается. При увеличении C_{inh} до 20 и более г/дм³ величина E_{pp} значительно снижается, а значения i в области активного растворения и активно-пассивного перехода возрастают, что, по-видимому, связано с протеканием процессов (4.1), (4.2), приводящих к образованию свободной NTP.

В области малых концентраций ингибитора ($C_{\text{inh}} \leq 0.05$ г/дм³), добавка ZnNTP понижает i_c , но при этом почти не влияет на величину потенциала транспассивности $E_{\text{тр}}$. Минимальное значение i_c достигается при C_{inh} около 0.5 г/дм³ – эта величина одинакова для ББР, содержащего 0.28 и 1.4 ммоль/дм³ Cl^- . В области больших количеств ингибитора, наблюдается рост $E_{\text{тр}}$. Концентрация ингибитора, необходимая для увеличения потенциала транспассивности, тем выше, чем больше концентрация Cl^- -ионов в коррозионной среде. Однако введение ZnNTP в количестве 5 г/дм³ и более наряду с ростом $E_{\text{тр}}$ приводит к одновременному росту i_c , что, по-видимому, связано с протеканием процессов (4.1) и (4.2) [216].

На основании электрохимических измерений выбраны следующие точки отбора для подготовки образцов для исследований методами РФЭС и СЭМ: $E_{\text{pp}} = -0.28$ В, $E_{\text{F}} = -0.1$ В, $E = 0.7$ В (область транспассивности). Коррозионная среда – ББР (рН = 7.4), содержащий 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 5 г/дм³ ZnNTP.

Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 5 г/дм³ ZnNTP при различных значениях анодного потенциала [216] представлены на рис. 4.9.

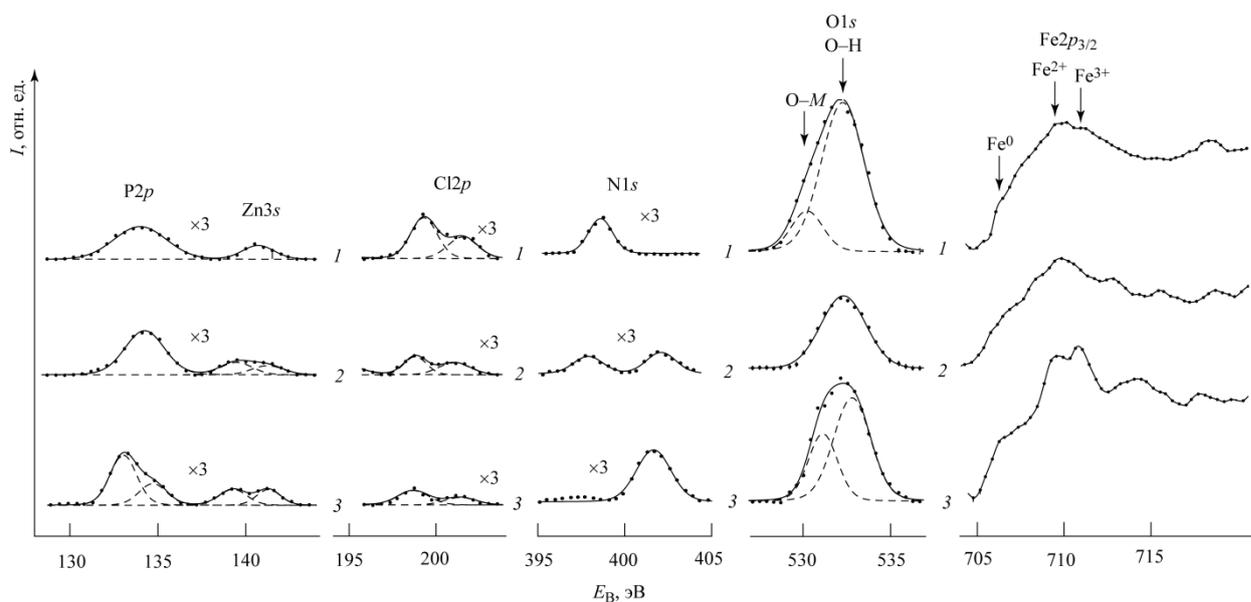


Рис. 4.9. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и 5 г/дм^3 ZnNTP при различных значениях потенциала E ; номера спектрограмм соответствуют точкам отбора образцов: 1 – $E = -0.28 \text{ В}$, 2 – $E = -0.1 \text{ В}$, 3 – $E = 0.7 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [216]

Поверхностные слои, сформированные в данных условиях, состоят, главным образом, из оксидов и гидроксидов железа, причём с ростом потенциала формирования доля Fe^{3+} закономерно возрастает. В спектрах $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов образца присутствуют плечи, характерные для Fe^0 ($E_B = 706.7\text{--}707.2 \text{ эВ}$), что свидетельствует либо о неполном покрытии образца ОГС, либо о его незначительной толщине. Наиболее велик вклад Fe^0 в спектр образца, поляризованного в области транспассивности (спектрограмма 3). Кислород присутствует, главным образом, в составе групп $-\text{OH}$. На поверхности образца, поляризованного при E_{pp} , наблюдается присутствие адсорбированных ионов ингибитора $[\text{ZnNTP}]^{4-}$, которое проявляется в спектрах $\text{P}2p$ ($E_B = 132.5 \text{ эВ}$), $\text{Zn}3s$ ($E_B = 140.4 \text{ эВ}$) и $\text{N}1s$ ($E_B = 398.2 \text{ эВ}$), представленных только одной составляющей. С ростом потенциала поляризации образцов структура спектров элементов, входящих в состав комплекса, претерпевает изменения: спектр $\text{P}2p$ ($E_B = 133.4$ и 134.8 эВ) и $\text{N}1s$ ($E_B = 398.2$ и 401.3 эВ), что свидетельствует о присутствии ZnNTP и продукта реакции (2.3) FeZnNTP . Спектр $\text{Zn}3s$ также представлен двумя составляющими ($E_B = 139.5\text{--}139.6$ и $141\text{--}141.4 \text{ эВ}$), относящимися, соответственно, к атомам Zn в комплексе FeZnNTP и к атомам цинка в составе $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В составе поверхностного слоя присутствуют борат-ионы. Интенсивность спектров Cl^- снижается с ростом потенциала поляризации образцов, по-видимому, ввиду образования растворимых комплексов $[\text{FeCl}_n]$ и переноса их в электролит [216].

Спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, полученные при послойном травлении образца, поляризованного при потенциале -0.1 В (УПО) в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 5 г/дм³ $ZnNTP$, представлены на рис. 4.10. На глубине $0-1$ нм основными окисленными состояниями железа являются $+2$ ($E_B = 709.3-710.5$ эВ) и $+3$ ($E_B = 710.8-711.7$ эВ). На глубине 1 нм обнаруживается слабовыраженное плечо, характерное для неокисленного железа ($E_B = 706.7-707.2$ эВ). На глубине 5 нм и более преобладающей формой железа является Fe^0 , доля которого возрастает с увеличением глубины травления. Вклад составляющих Fe^{2+} и Fe^{3+} на глубине $5-15$ нм значительно снижается [216].

На рис. 4.11 представлены РФЭ-спектры, полученные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР ($pH = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 5 г/дм³ $ZnNTP$ при $E = -0.1$ В. На поверхности образца (спектрограмма 0) содержится как непрореагировавший $ZnNTP$, так и продукт реакции (2.3) комплекс $FeZnNTP$. На глубине 1 нм (спектрограмма 1) степень конверсии исходного $ZnNTP$ в $FeZnNTP$ возрастает. На глубине травления 5 нм сигнал $P2p$ -электронов не регистрируется [216].

На рис. 4.12 графически представлены профили элементного состава, построенные по данным РФЭС с послойным травлением поверхностных слоёв образца, поляризованного при $E = -0.1$ В в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм³ Cl^- -ионов и 5 г/дм³ ингибитора $ZnNTP$. Доля железа на поверхности образца изменяется достаточно резко – от ~ 10 ат.% на поверхности до ~ 50 ат.% на глубине 5 нм, доля кислорода – от ~ 75 ат.% на поверхности до ~ 40 ат.% на глубине 5 нм. На глубинах $5-20$ нм доли Fe и O практически не изменяются. По-видимому, на глубинах $0-3$ нм, где наблюдается наиболее резкое изменение концентраций Fe и O, формируется часть поверхностного слоя с наибольшим диффузионным сопротивлением, вероятно, легированная комплексом $FeZnNTP$. Мольное соотношение O:Fe на поверхности составляет около 5 и достигает 1 на глубине около 4 нм ($d \approx 4$ нм). Содержание в поверхностном слое компонентов, адсорбированных из коррозионной среды, оказывается не более 5 ат.%. Концентрация ионов Cl^- составляет $0.1-0.2$ ат.% [216].

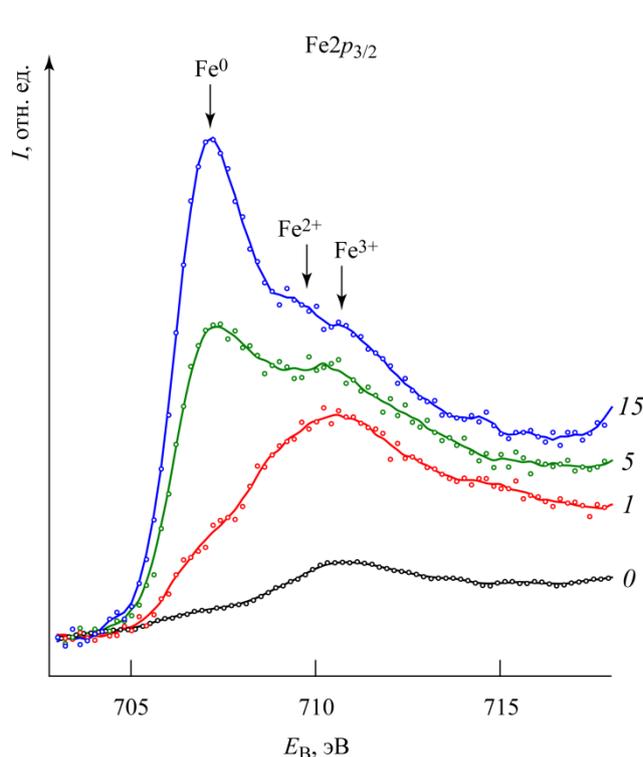


Рис. 4.10. Спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и 5 г/дм^3 $ZnNTP$ при $E = -0.1 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [216]

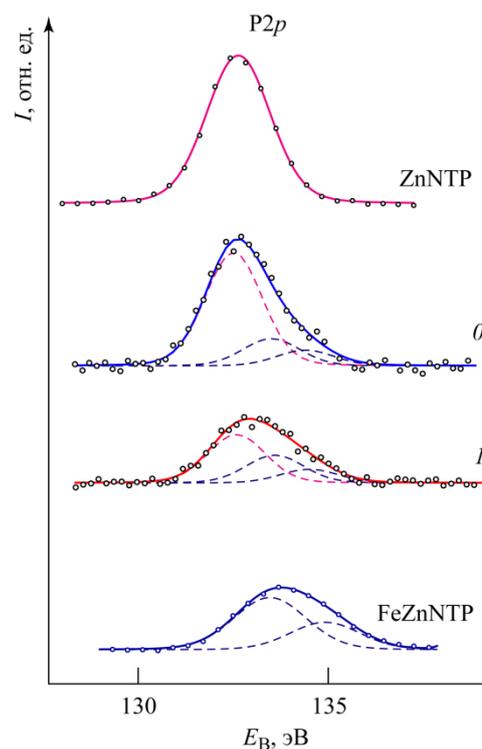


Рис. 4.11. Спектры $P2p$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и 5 г/дм^3 $ZnNTP$ при $E = -0.1 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [216]

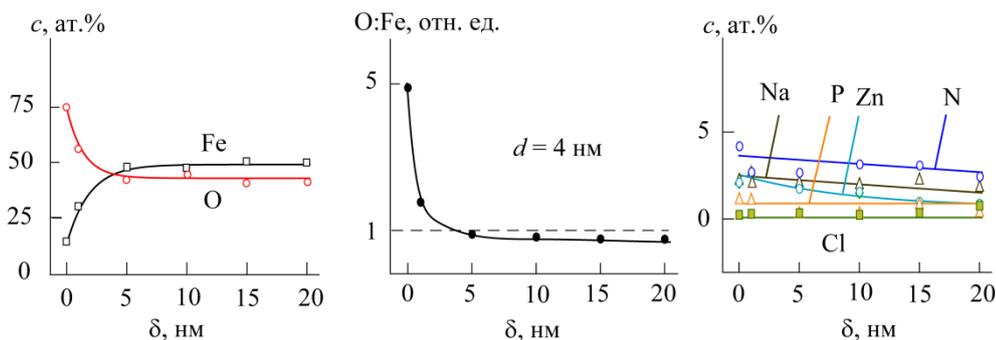


Рис. 4.12. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца, поляризованного в ББР ($pH = 7.4$) с добавкой 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и 5 г/дм^3 $ZnNTP$ при $E = -0.1 \text{ В}$. Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, от глубины травления δ , нм [216]

На рис. 4.13 представлены микрофотографии поверхности образцов стали, поляризованных в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и комплекса ZnNTP при различных значениях анодного потенциала.

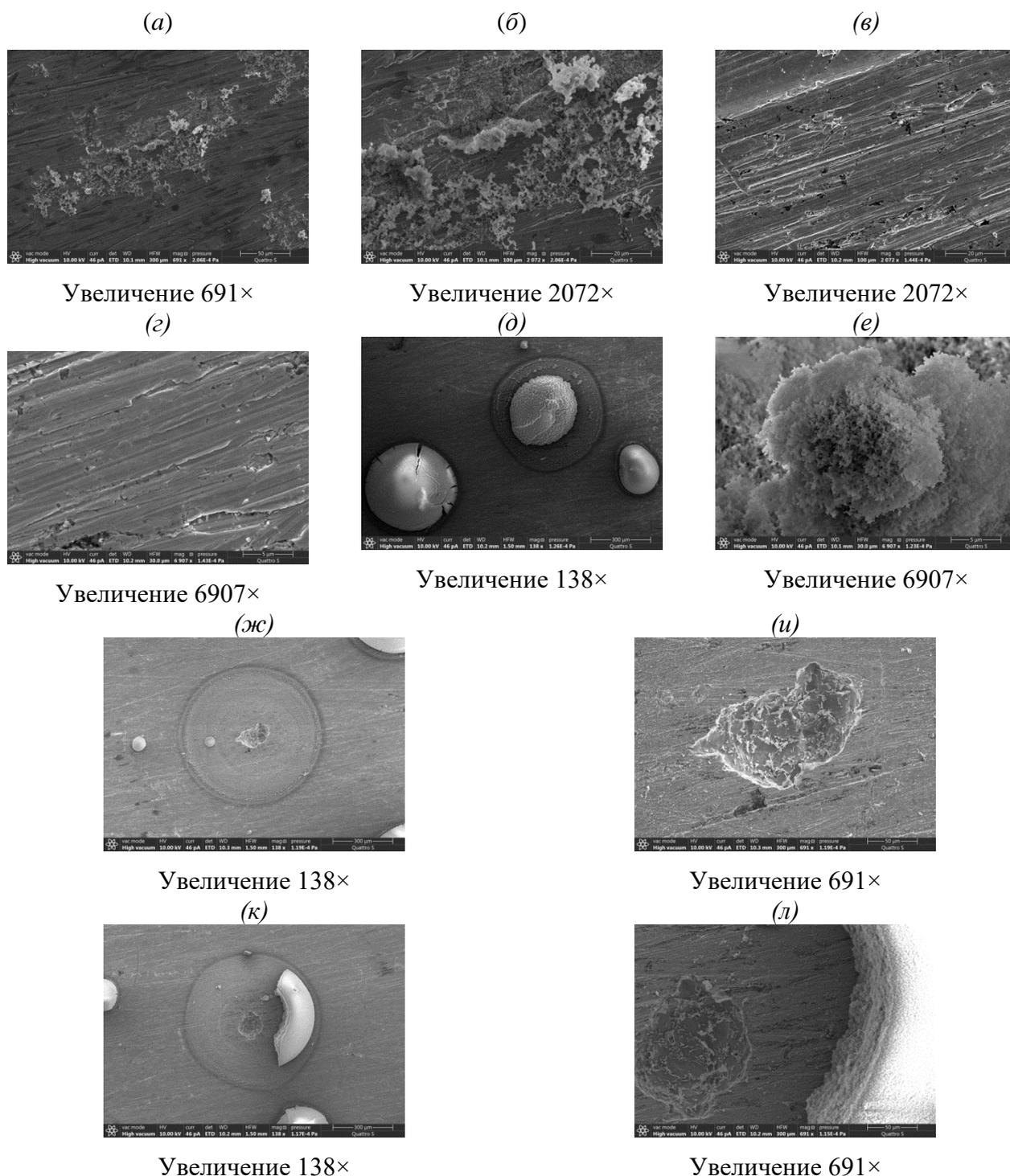


Рис. 4.13. Микрофотографии поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и 5 г/дм^3 ZnNTP при потенциалах $E = -0.28 \text{ В}$ (а, б), $E = -0.1 \text{ В}$ (в, г) и $E = 0.7 \text{ В}$ (д, е, ж, и, к, л)

Поверхность образца, поляризованного при $E_{pp} = -0.28$ В (рис. 4.13, а, б), частично покрыта оксидами и гидроксидами железа. При увеличении анодного потенциала до $E = -0.1$ В степень покрытия поверхности образца оксидами и гидроксидами железа возрастает, однако на поверхности наблюдаются язвы (рис. 4.13, в, г). Тем не менее, в ингибиторной среде образующиеся язвы залечиваются, покрываясь полусферическими «шапочками» из продуктов взаимодействия стального образца с компонентами коррозионной среды (рис. 4.13, д, е). Под «шапочками» обнаруживаются язвы, частично покрытые продуктами взаимодействия стали с коррозионной средой (рис. 4.13, ж, и, к, л). Таким образом, в ББР, содержащем ионы Cl^- и ZnNTP, подавляется локальная коррозия – комплекс ZnNTP реагирует в первую очередь с участками поверхности, на которых наблюдается повышенная продукция ионов Fe^{2+} .

Схема строения и формирования ОГС на поверхности стального образца в ББР с добавками ZnNTP и ионов Cl^- представлена на рис. 4.14.

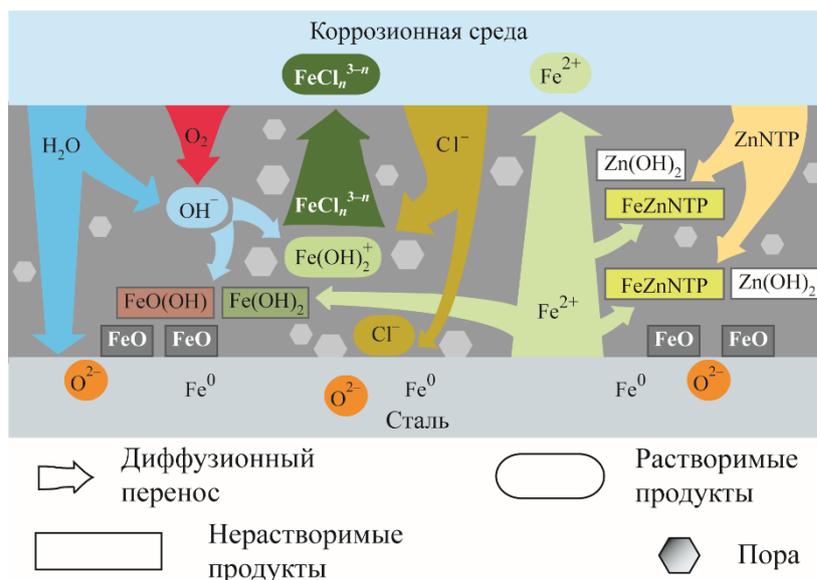


Рис. 4.14. Схема формирования и строения ОГС на поверхности стали в ББР, содержащем ZnNTP и ионы Cl^-

4.3. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP и ионы Br^-

На рис. 4.15 представлены вольтамперограммы, полученные для образцов стали СтЗкп в ББР ($pH = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br^- и различных концентраций ZnNTP [219]. В целом увеличение C_{inh} приводит к снижению E_{oc} ; максимальное значение E_{oc} достигается при $C_{inh} 0.2$ г/дм³. Увеличение C_{inh} облегчает формирование ОГС: E_{pp} постепенно снижается. Добавки уже 0.2 г/дм³ ZnNTP способствуют появлению УПО. Минимальные значения i_c достигаются при концентрации ZnNTP $0.2-1$ г/дм³, введение комплекса в больших

концентрациях приводит к росту i_c , что, по-видимому, связано с протеканием процессов (4.1) и (4.2). При $C_{inh} > 5$ г/дм³ наблюдается резкий рост E_{tp} . Оптимальная концентрация ZnNTP, при которой наблюдаются минимальные величины i_c и i_p , выраженная УПО – 1 г/дм³ [219].

Значения потенциалов для подготовки образцов в ББР (рН = 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Br^- и 5 г/дм³ ZnNTP, с целью исследования методом РФЭС следующие: $E_{pp} = -0.47$ В, $E_F = -0.1$ В, $E = 0.3$ В (область транспассивности).

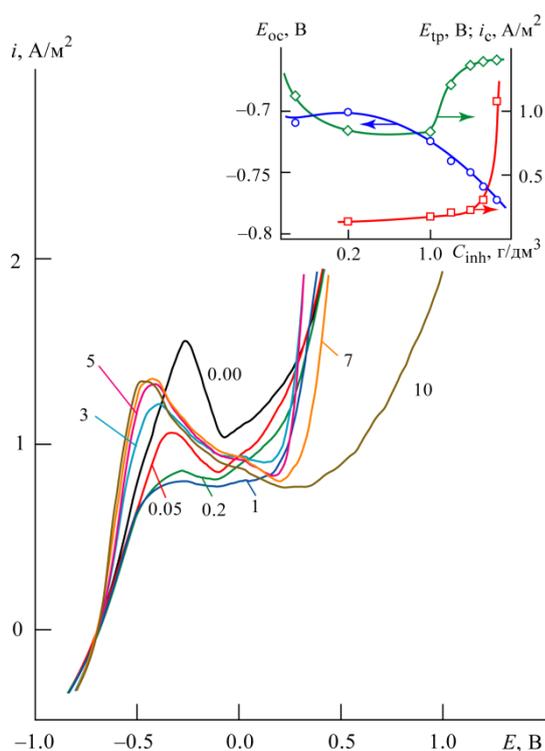


Рис. 4.15. Вольтамперограммы, измеренные для образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ Br^- -ионов и различных концентраций ZnNTP. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. Цифры на вольтамперограммах показывают концентрацию ZnNTP в г/дм³. На врезке показаны зависимости потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—), В, критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), А/м², потенциала транспассивности E_{tp} (—), В, от концентрации ZnNTP C_{inh} , г/дм³ [219]

На рис. 4.16 представлены фрагменты РФЭС-спектров поверхностных слоёв, сформированного на образцах стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Br^- и 5 г/дм³ ZnNTP при различных значениях анодного потенциала [219]. ОГС, образующиеся в ББР, содержащем Br^- и ZnNTP, характеризуются соизмеримыми долями Fe^0 и Fe^{2+} и Fe^{3+} . С ростом потенциала формирования ОГС доля Fe^{3+} закономерно увеличивается. Характерно, что вклад Fe^0 в спектр $Fe2p_{3/2}$ -электронов высок, что свидетельствует о несплошном характере ОГС. РФЭС-спектры $P2p$ -электронов включают составляющую, соответствующую спектру $P2p$ -электронов эталонного ZnNTP, и две составляющих, относящихся к гетерометалличе-

скому комплексу FeZnNTP. Анализ спектроскопических данных показывает, что степень конверсии исходного ингибитора в продукт реакции (2.3) оказывается неполной. Можно предположить, что причина этого – протекание конкурентной реакции ионов Fe^{2+} с Br^- с образованием растворимых комплексов $[\text{FeBr}_n]$.

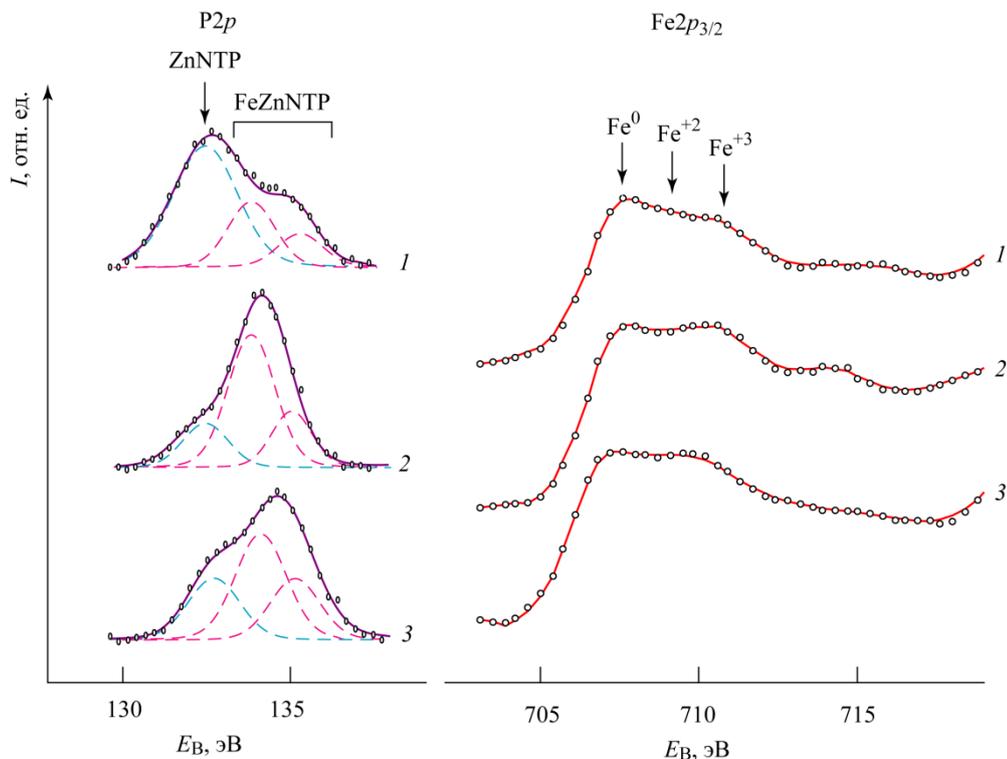


Рис. 4.16. Фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов Br^- и 5 г/дм^3 ZnNTP при различных значениях потенциала; номера спектрограмм соответствуют точкам отбора образцов: 1 – $E = -0.47 \text{ В}$, 2 – $E = -0.1 \text{ В}$, 3 – $E = 0.3 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [219]

На рис. 4.17 представлены спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов Br^- и 5 г/дм^3 ZnNTP при $E = -0.1 \text{ В}$ [219]. На глубине 1–5 нм железо присутствует в виде Fe^{2+} ($E_B = 709.3\text{--}710.5 \text{ эВ}$), Fe^{3+} ($E_B = 710.8\text{--}711.7 \text{ эВ}$) и Fe^0 ($E_B = 706.7\text{--}707.2 \text{ эВ}$). На глубине 10–15 нм преобладающей формой является неокисленное железо.

На рис. 4.18 приведены спектры $\text{P}2p$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм^3 Br^- -ионов и 5 г/дм^3 ZnNTP при $E = -0.1 \text{ В}$ [219]. Анализ спектров показывает, что на глубине 1 нм присутствует как исходный ZnNTP ($E_B = 132.5 \text{ эВ}$), так и FeZnNTP (E_B 133.4 и 134.8 эВ). Доля FeZnNTP максимальна на глубинах 1–5 нм, на глубинах 10–15 нм часть ингибитора так и остается непрореагировавшей, степень конверсии ZnNTP в FeZnNTP наиболее велика на глубинах 10–15 нм.

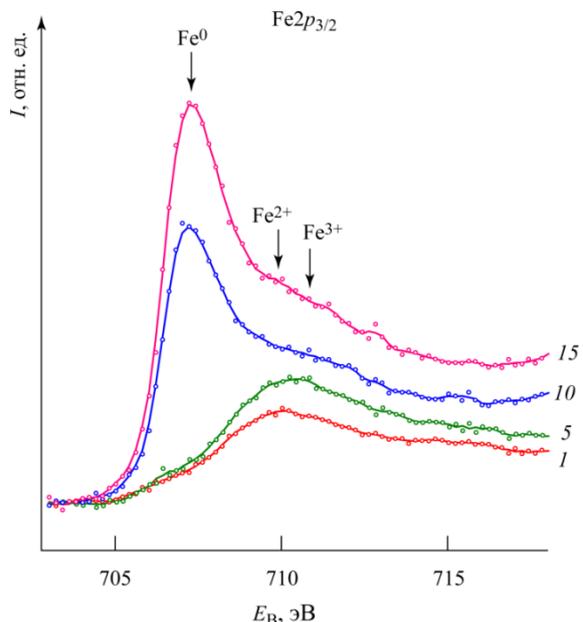


Рис. 4.17. Спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Br^- и 5 г/дм^3 $ZnNTP$ при $E = -0.1 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [219]

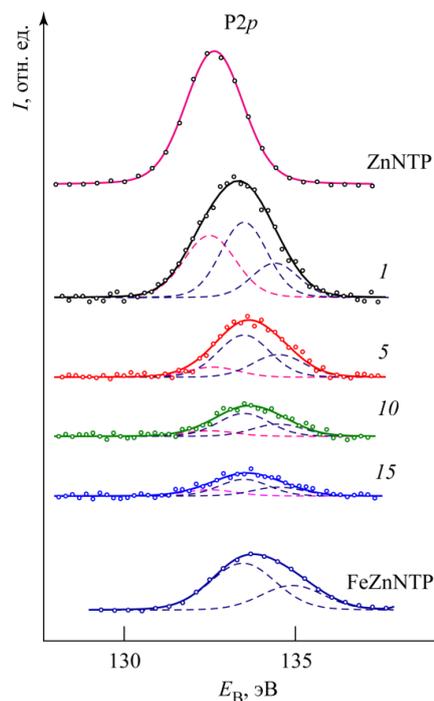


Рис. 4.18. Спектры $P2p$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Br^- и 5 г/дм^3 $ZnNTP$ при $E = -0.1 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [219]

На поверхности образца ($\delta = 1 \text{ нм}$), поляризованного в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм^3 Br^- и 5 г/дм^3 $ZnNTP$ при $E = -0.1 \text{ В}$ (рис. 4.19), доля железа составляет $\sim 18 \text{ ат.}\%$, доля кислорода – $\sim 53 \text{ ат.}\%$. Доля Fe повышается до $\sim 65 \text{ ат.}\%$, а доля O снижается до $\sim 20 \text{ ат.}\%$ на глубине 20 нм. В поверхностных слоях ($\delta < 5 \text{ нм}$) доли O и Fe изменяются незначительно, однако на глубинах 5–10 нм происходит резкое изменение этих параметров. По-видимому, на глубинах 0–5 нм формируется слой, обладающий существенным диффузионным сопротивлением, который препятствует процессам массопереноса в ОГС. Условная толщина ОГС d составляет около 7 нм. Содержание элементов N, P, Zn невелико даже на поверхности образца – не более 3–4 ат.%, на глубине 20 нм эта величина не превышает 3 ат.%. Ионы Br^- спектроскопически не обнаруживаются ни на поверхности, ни в объеме ОГС [219].

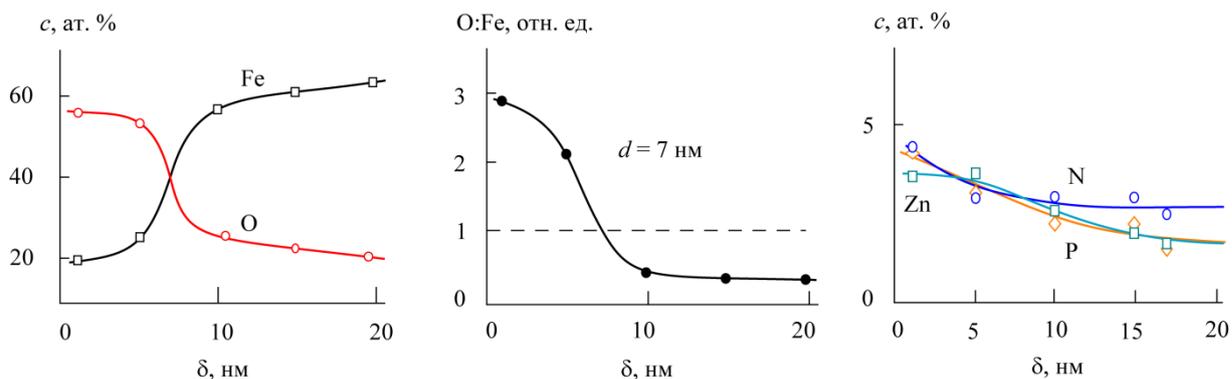


Рис. 4.19. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавкой 1.4 ммоль/дм^3 ионов Br^- и 5 г/дм^3 ZnNTP при $E = -0.10 \text{ В}$. Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, от глубины травления δ , нм [219]

Схема формирования и строения ОГС на поверхности стали в среде ББР с добавками ZnNTP и ионов Br^- представлена на рис. 4.20.

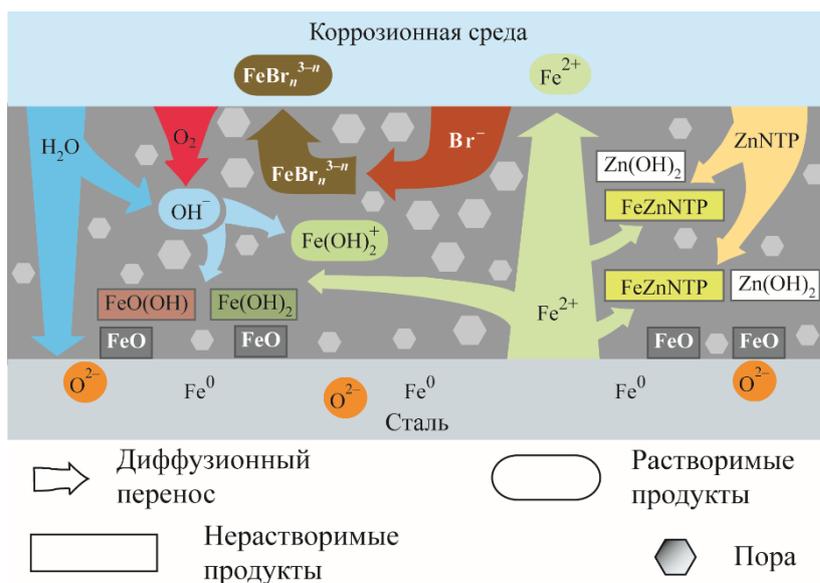


Рис. 4.20. Схема формирования и строения ОГС на поверхности стали в ББР, содержащем ZnNTP и ионы Br^-

4.4. Формирование ОГС в ББР, содержащем ZnNTP и ионы I^-

На рис. 4.21 представлены результаты электрохимических измерений для образцов стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов I^- и ZnNTP в различных концентрациях [219]. Значения $E_{\text{ос}}$ и E_{pp} снижаются с ростом C_{inh} . Величина $E_{\text{тр}}$ практически не зависит от концентрации ZnNTP, однако существенное повышение C_{inh} (до 7 г/дм^3 и более) приводит к резкому росту $E_{\text{тр}}$. Значение i_c проходит через минимум в области концентраций

ZnNTP 0.2–1.0 г/дм³. УПО наблюдается при концентрации ZnNTP $C_{inh} \geq 0.2$ г/дм³. Примечательно, что введение ZnNTP в количестве 5–7 г/дм³ приводит к показателям i_c выше, чем в фоновом растворе. Вероятно, этот факт обусловлен тем, что ионы Г препятствуют формированию ОГС. Добавки ZnNTP понижают величину i_p по сравнению с фоновым раствором.

На основании электрохимических измерений определены точки отбора образцов в среде ББР (pH= 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и 5 г/дм³ ZnNTP для дальнейших исследований методом РФЭС: $E_{oc} = -0.76$ В, $E_{pp} = -0.47$ В, $E_F = -0.1$ В, $E = 0.3$ В (область транспассивности).

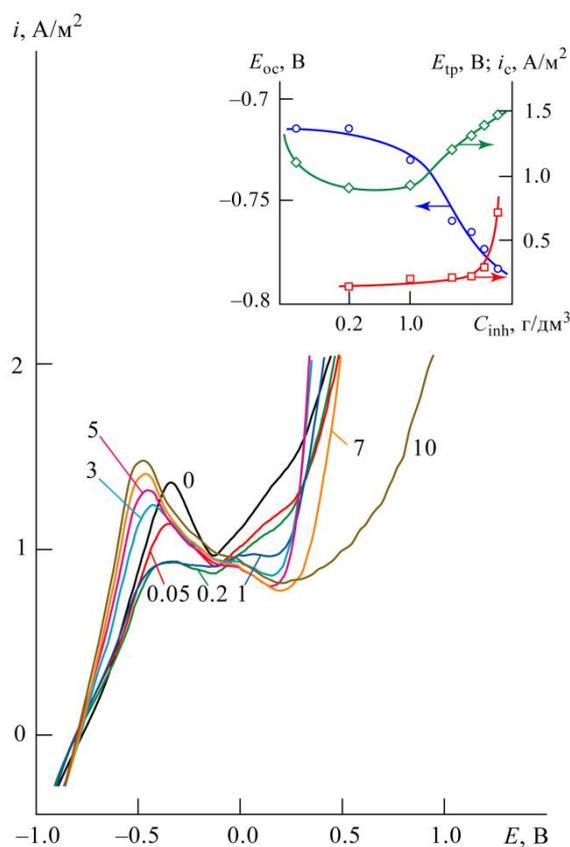


Рис. 4.21. Вольтамперограммы, измеренные для образцов стали СтЗкп в ББР (pH = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и различных концентраций ZnNTP. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. Цифры на вольтамперограммах соответствуют концентрации ZnNTP в г/дм³. На врезке показаны зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), А/м², потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—), В, потенциала транспассивности E_{tp} (—), В, от концентрации ZnNTP C_{inh} , г/дм³ [219]

На рис. 4.22 представлены фрагменты РФЭС-спектров поверхностных слоёв, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР (pH = 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и 5 г/дм³ ZnNTP при различных значениях анодного потенциала.

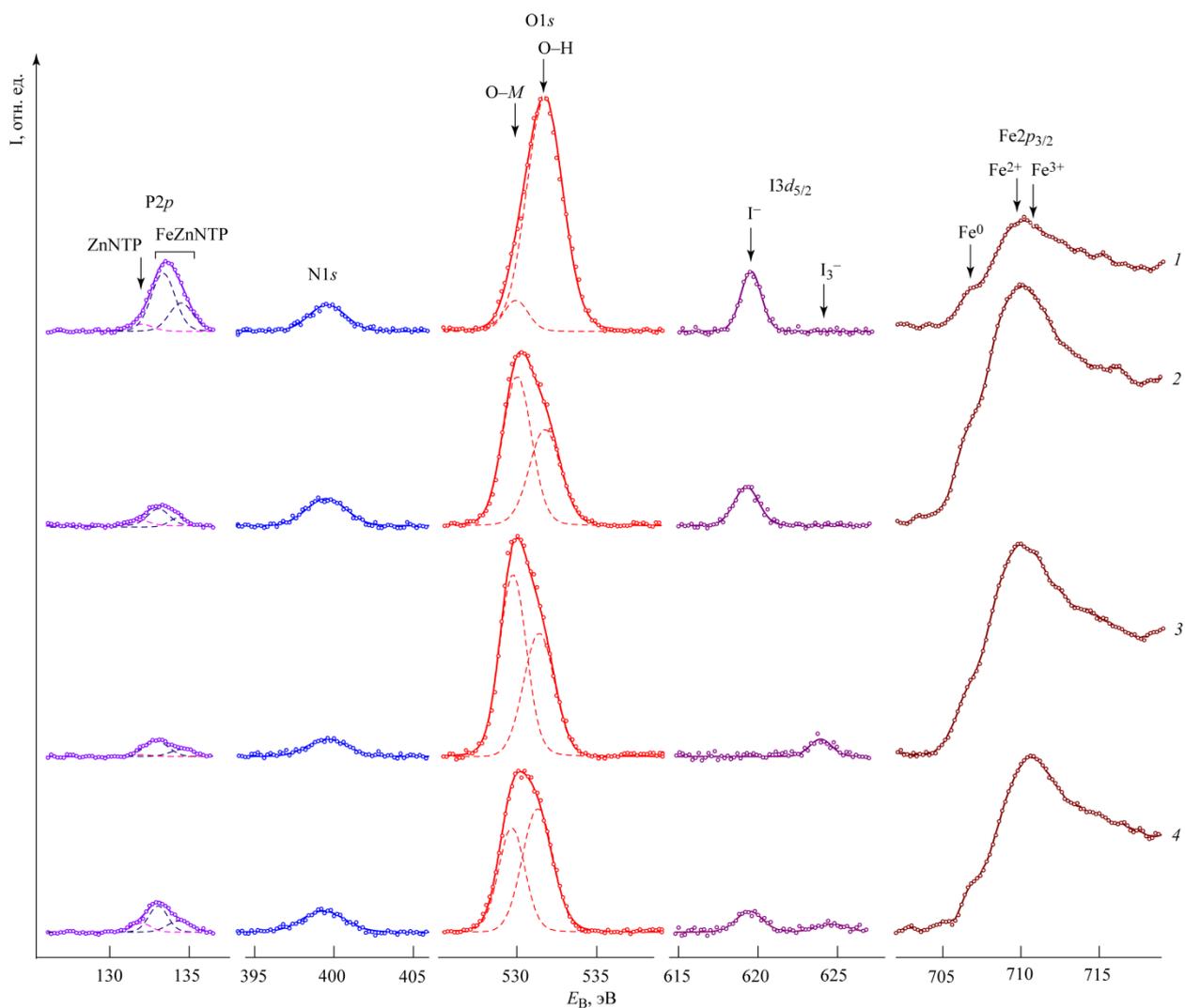


Рис. 4.22. Фрагменты РФЭ-спектров поверхностных слоёв, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Γ^- и 5 г/дм³ ZnNTP при различных значениях потенциала; номера спектрограмм соответствуют точкам отбора образцов: 1 – $E = -0.76$ В, 2 – $E = -0.47$ В, 3 – $E = -0.1$ В, 4 – $E = 0.3$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [219]

Спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов характеризуются максимумами при 709.3–710.5 и 710.8–711.7 эВ, соответствующими окисленным состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно. С ростом потенциала формирования доля ионов Fe^{3+} в ОГС увеличивается. Металлическое железо представлено малоинтенсивными максимумами при $E_B = 706.7–707.2$ эВ, наиболее выраженные плечи Fe^0 наблюдаются в ОГС, сформированных при E_{oc} и в области транспассивности (спектрограммы 1 и 4). Атомы кислорода оказываются включенными как в состав OH^- , так и связанными с атомами металла. Спектры атомов фосфора демонстрируют наличие как адсорбированного ингибитора ZnNTP, так и комплекса FeZnNTP. Максимальная степень превращения ZnNTP в продукт реакции (2.3) характерна для ОГС, сформированного в УПО (спектрограмма 3). Максимумы интенсивности спектров N1s-электронов соответствуют

$E_B = 398.2$ эВ, что относится к атомам N в составе гетерометаллического комплекса FeZnNTP. Спектры $I3d_{5/2}$ -электронов имеют максимумы при $E_B = 619$ эВ, характерные для ионов Г, и при $E_B \approx 624$ эВ, относящиеся к ионам I_3^- . Наибольшая интенсивность спектров ионов I_3^- характерна для ОГС, сформированного в УПО (спектрограмма 3). По-видимому, ионы Г действительно склонны к адсорбции на поверхности неокисленного железа, а ионы I_3^- – на поверхности оксидов и гидроксидов железа (по аналогии с никельсодержащими системами [221]).

РФЭ-спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, полученные при послойном травлении образца, поляризованного в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ Г-ионов и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.1$ В, приведены на рис. 4.23 [219]. На поверхности образца (0–1 нм) преобладают окисленные формы железа – Fe^{2+} ($E_B = 709.3$ – 710.5 эВ) и Fe^{3+} ($E_B = 710.8$ – 711.7 эВ). На глубине 5 нм и более наблюдаются интенсивные максимумы, соответствующие Fe^0 ($E_B = 706.7$ – 707.2 эВ).

На рис. 4.24 приведены спектры $P2p$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ Г и 5 г/дм³ ZnNTP при потенциале -0.1 В [219]. Следует отметить, что наиболее интенсивно процесс (2.3) протекает на поверхности – уже на глубине 5 нм большая часть ZnNTP превращена в комплекс FeZnNTP, а на глубинах 10 – 15 нм процесс конверсии практически завершен и спектроскопически фиксируются лишь следовые количества ZnNTP. По-видимому, наличие ионов Г способствует дополнительной продукции ионов Fe^{2+} ввиду протекания процессов (3.21), (3.22). Наиболее высокой доля FeZnNTP в ОГС оказывается на глубинах 1 – 5 нм.

На поверхности образца ($\delta = 1$ нм), поляризованного в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.1$ В (рис. 4.25), доля железа составляет ~ 10 ат.%, доля кислорода – ~ 55 ат.%. На глубине 20 нм доля Fe повышается до ~ 65 ат.%, а доля О снижается до ~ 25 ат.%. Мольное соотношение О:Fe наиболее резко изменяется на глубинах 1 – 5 нм – вероятно, именно на этой глубине происходит формирование части слоя с высокой долей FeZnNTP, обладающей наибольшим диффузионным сопротивлением. Условная толщина ОГС d составляет около 4 нм. Концентрации Zn и P максимальны на поверхности и составляют около 5 и 7 ат.% соответственно, достигая величин ~ 2 и 4.5 ат.% на глубине 20 нм. Доля азота изменяется более плавно – от ~ 4 ат.% на поверхности до ~ 3.5 ат.% на глубине 20 нм. Следовые количества иода (0.1 – 0.2 ат.%) обнаруживаются по всей толщине ОГС [219].

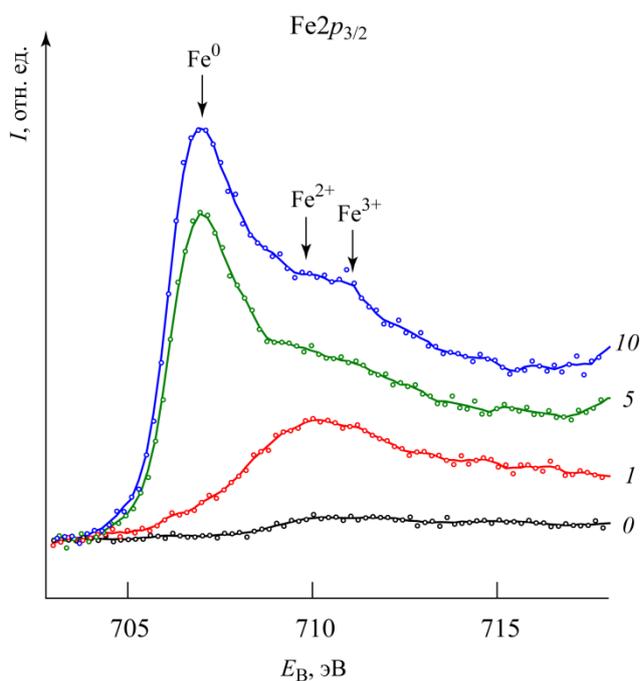


Рис. 4.23. Спектры Fe $2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.1$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [219]

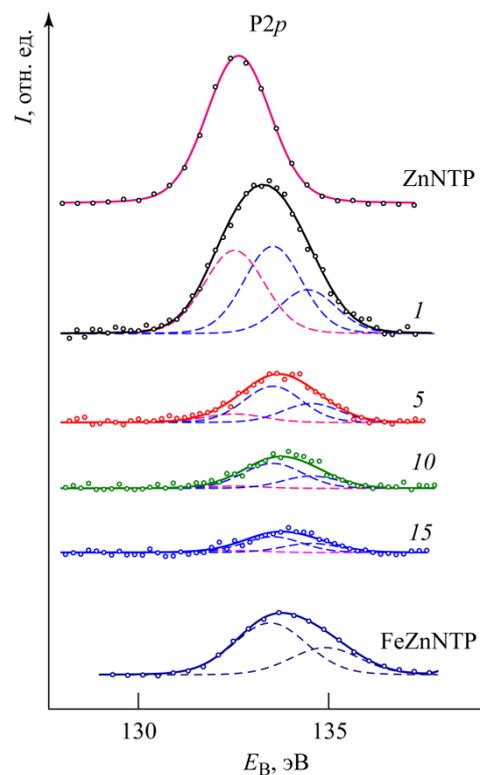


Рис. 4.24. Спектры P $2p$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.1$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [219]

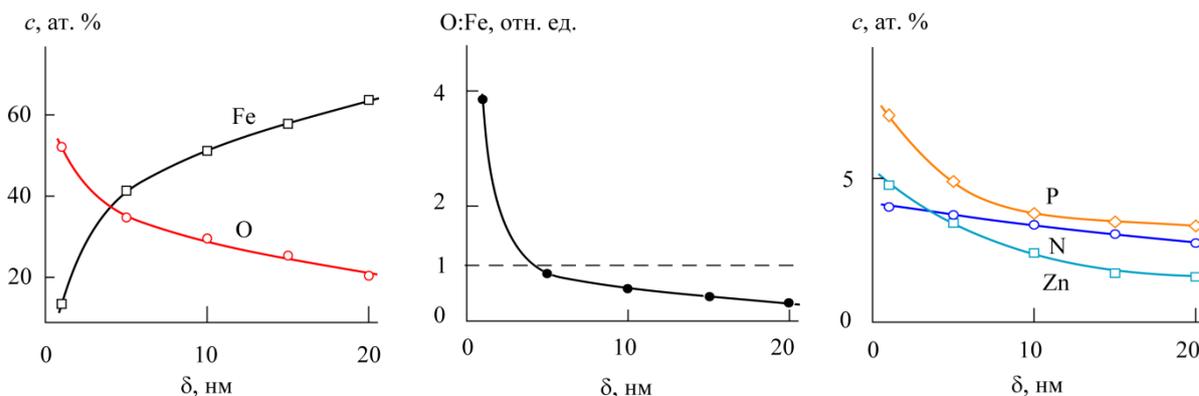


Рис. 4.25. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ Г и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.1$ В. Зависимость концентрации основных элементов c , ат.%, от глубины травления δ , нм [219]

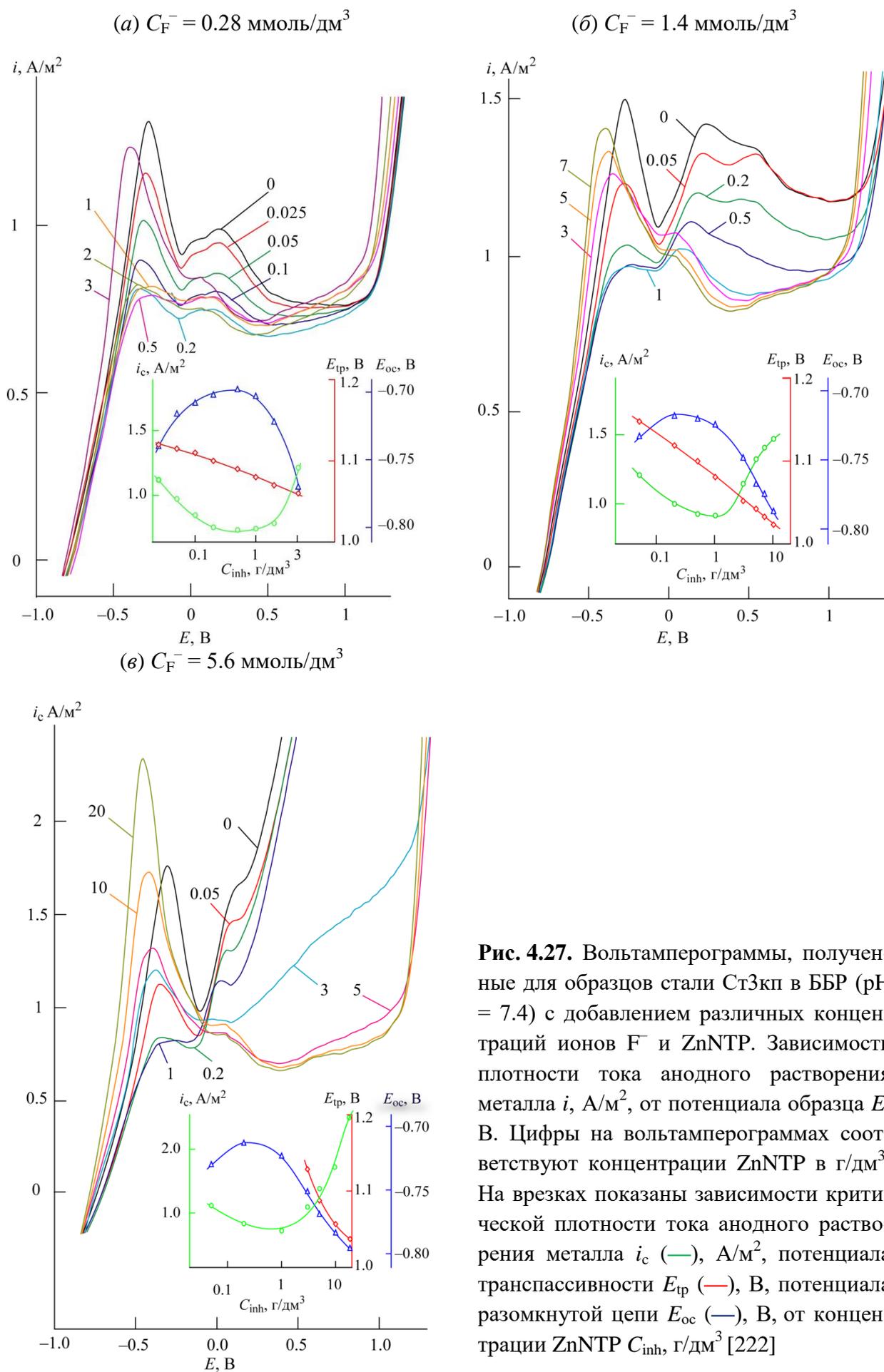


Рис. 4.27. Вольтамперограммы, полученные для образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавлением различных концентраций ионов F^- и ZnNTP. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , A/m², от потенциала образца E , В. Цифры на вольтамперограммах соответствуют концентрации ZnNTP в г/дм³. На врезках показаны зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), A/m², потенциала транспассивности E_{tp} (—), В, потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—), В, от концентрации ZnNTP C_{inh} , г/дм³ [222]

Минимальное значение i_c наблюдается при концентрациях ZnNTP 0.5–1.0 г/дм³, дальнейший рост C_{inh} приводит к существенному росту i_c , однако эта величина в любом случае не превышает величину i_c , фиксируемую в среде без добавок ингибитора. Плотности тока в УПО уменьшаются с ростом концентрации ZnNTP. E_{tp} незначительно уменьшается с ростом C_{inh} . Оптимальная концентрация ZnNTP в данных условиях составляет 1 г/дм³.

Вольтамперограммы для образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавками 5.6 ммоль/дм³ ионов F⁻ и ингибитора ZnNTP в различных концентрациях представлены на рис. 4.27, в. Величина E_{oc} достигает максимума при концентрации ZnNTP 0.2 г/дм³. Минимальные значения i_c фиксируются в области концентраций ZnNTP 0.2–1.0 г/дм³; при концентрации ингибитора более 10 г/дм³ i_c превышает i_c в среде без добавок ZnNTP. При концентрации ZnNTP в коррозионной среде 3 г/дм³ появляется УПО, которая расширяется с увеличением концентрации комплекса [222].

Таким образом, в средах с низким (0.28 ммоль/дм³) и умеренным (1.4 ммоль/дм³) содержанием F⁻-ионов наилучшие защитные свойства проявляются при концентрации ZnNTP 0.2–1.0 г/дм³. Большая концентрация F⁻-ионов в коррозионной среде требует присутствия больших количеств ZnNTP для подавления коррозионных процессов. В ББР с добавками 0.28 и 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ некоторое снижение E_{tp} с увеличением концентрации ZnNTP, по видимому, обусловлено ростом структурной неоднородности ОГС вследствие окисления FeF₂ и протеканием процессов (4.1), (4.2). При высоком содержании F⁻-ионов в водной среде (5.6 ммоль/дм³) ZnNTP проявляет свои защитные свойства при концентрации 3 г/дм³.

Условия формирования ОГС на поверхности образцов для дальнейших исследований методами РФЭС и СЭМ: ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ и 5 г/дм³ ZnNTP, $E_{oc} = -0.76$ В, $E_{pp} = -0.4$ В, $E = -0.05$ В (первый участок УПО), $E = 0.65$ В (второй участок УПО), $E = 1.3$ В (область транспассивности).

На рис. 4.28 представлены фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ и 5 г/дм³ ZnNTP [222]. Поверхностные слои образцов состоят, главным образом, из оксидов и гидроксидов железа. Доля неокисленного железа ($E_B = 706.7-707.2$ эВ) невелика и достигает максимального значения в образце, сформированном в области транспассивности (спектрограмма 3). В ОГС, сформированном при E_{oc} (спектрограмма 1), преобладает Fe³⁺ ($E_B = 710.8-711.7$ эВ), в ОГС, образованном при E_{pp} (спектрограмма 2), доля Fe²⁺ ($E_B = 709.3-710.5$ эВ) возрастает, однако на поверхности образца, поляризованного в области транспассивности (спектрограмма 3), преобладающей формой становится Fe²⁺. В ОГС, сформированных при -0.76 и -0.4 В (спектрограммы 1 и 2) атомы кислорода входят преимущественно в состав групп -ОН, в области

транспассивности (спектрограмма 3) доля оксидов на поверхности возрастает. Атомы фосфора входят как в состав непрореагировавшего ZnNTP ($E_B = 132.5$ эВ), так и в состав комплекса FeZnNTP (максимумы интенсивности при 133.4 и 134.8 эВ), наибольшая степень конверсии ZnNTP в продукт реакции (2.3) наблюдается при E_{pp} (спектрограмма 2), однако интенсивность максимумов спектра P2p-электронов атомов фосфора максимальна при $E = 1.3$ В в области транспассивности (спектрограмма 3). Максимум интенсивности спектра N1s-электронов для ОГС, сформированных при -0.76 и 1.3 В смещен к величине 398.2 эВ, что характерно для атомов N в составе ZnNTP и свидетельствует о высокой доле непрореагировавшего ингибитора. В ОГС, образованном при $E = -0.35$ В, напротив, максимум интенсивности спектра смещен к значению 401.3 эВ, что относится к атомам азота в составе комплекса FeZnNTP. Интенсивность и положение максимумов спектра F1s-электронов остается приблизительно одинаковыми для всех трёх образцов.

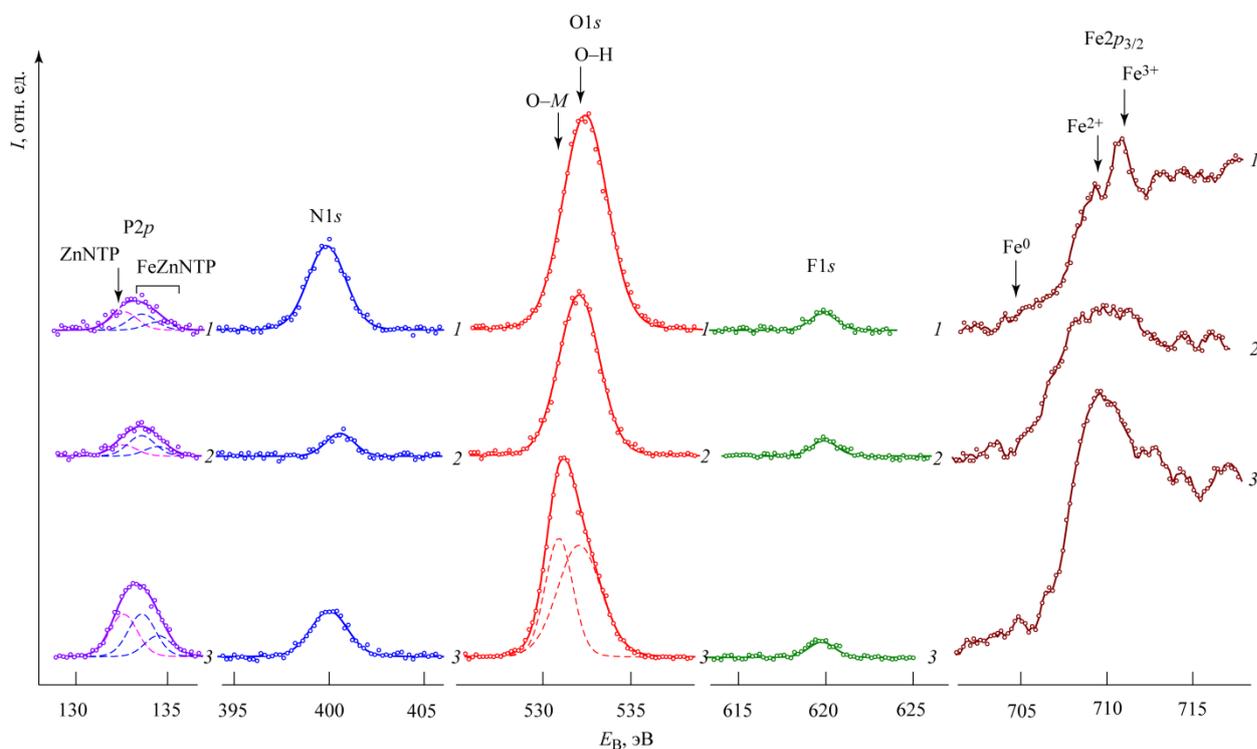


Рис. 4.28. Фрагменты РФЭ-спектров поверхностных слоёв, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР ($pH = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 5 г/дм³ ZnNTP при различных значениях потенциала; номера спектрограмм соответствуют точкам отбора образцов: 1 – $E = -0.76$ В, 2 – $E = -0.4$ В, 3 – $E = 1.3$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [222]

РФЭ-спектры Fe2p_{3/2}-электронов, полученные при послойном травлении ОГС, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР ($pH = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и

5 г/дм³ ZnNTP при потенциалах $E = -0.05$ В (первый участок УПО) и $E = 0.65$ В (второй участок УПО), представлены на рис. 4.29, а и 4.29, б соответственно [222].

Анализ спектров показывает, что на поверхности ОГС, сформированных как при $E = -0.05$ В, так и при $E = 0.65$ В, на глубинах 1–5 нм преобладают ионы Fe^{2+} ($E_B = 709.3\text{--}710.5$ эВ). На глубинах 10 нм и более ОГС, сформированного при $E = -0.05$ В, основным компонентом является металлическое железо ($E_B = 706.7\text{--}707.2$ эВ). Окисленные формы представлены в соответствующих спектрах малоинтенсивными максимумами при $E_B = 709.3\text{--}710.5$ эВ (Fe^{2+}) и при $E_B = 710.8\text{--}711.7$ эВ (Fe^{3+}). Напротив, при той же глубине травления ОГС, сформированного при $E = 0.65$ В, в $\text{Fe}2p_{3/2}$ -спектрах прослеживается значительный вклад Fe^{3+} . Малое содержание ионов Fe^{3+} на глубинах 1–5 нм объясняется, по-видимому, протеканием процессов депассивации с участием фторид-ионов (3.24)–(3.26), которые, однако, не затрагивают существенно слои ОГС на глубинах 10 нм и более.

На рис. 4.30 представлены РФЭ-спектры $P2p$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.05$ В (а) и $E = 0.65$ В (б) соответственно, по методике [200]. Анализ спектров показывает, что как при $E = -0.05$ В, так и при $E = 0.65$ В на границе ОГС с коррозионной средой $P2p$ -спектр соответствует спектру эталонного ZnNTP ($E_B = 132.5$ эВ), что свидетельствует о его адсорбции на этой поверхности. С увеличением глубины травления в ОГС, сформированном при $E = -0.05$ В, возрастает доля FeZnNTP (максимумы интенсивности при E_B 133.4 и 134.8 эВ), она оказывается максимальной на глубинах 10–30 нм. При потенциале образца -0.05 В конверсия ZnNTP в FeZnNTP протекает практически до конца и на глубине 30 нм остаточная концентрация ZnNTP незначительна по сравнению с количеством FeZnNTP. В отличие от аналогичного эксперимента с другими ионами Hg^- , большая часть комплекса FeZnNTP оказывается сосредоточенной на глубинах 10–30 нм. Вероятно, в конкуренции за ионы Fe^{2+} комплекс ZnNTP проигрывает ионам F^- – в первую очередь в поверхностных частях ОГС (0–5 нм) протекает процесс солевой пассивации (3.23) с образованием малорастворимого FeF_2 , процесс же координационной пассивации охватывает преимущественно внутренние части ОГС (10–30 нм).

В ОГС, сформированном при $E = 0.65$ В, конверсия ZnNTP в FeZnNTP оказывается далеко неполной: на глубинах 15–20 нм реакция (2.3) резко замедляется и не проходит до конца. Это может быть объяснено дефицитом ионов Fe^{2+} , которые расходуются как в реакции (3.23) с ионами F^- , так и реакциях окисления Fe^{2+} . Доля комплекса FeZnNTP оказывается максимальной на глубинах 10–20 нм [222].

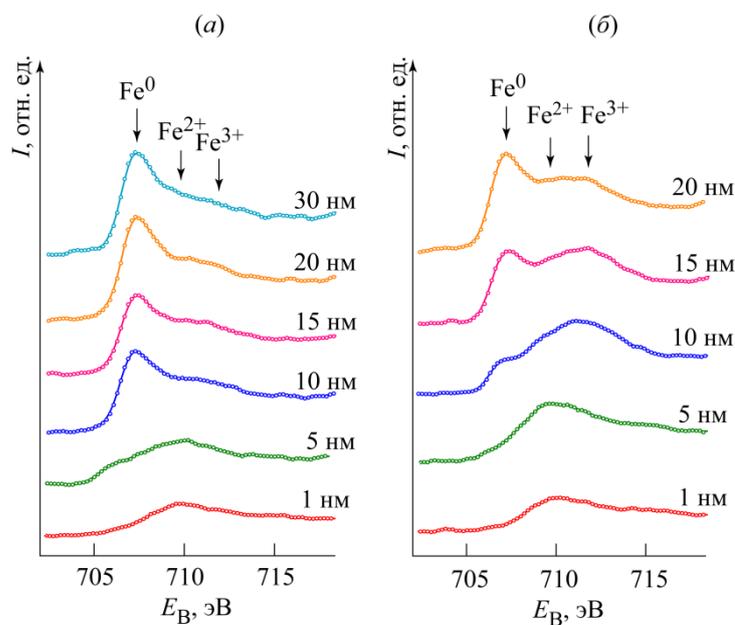


Рис.4.29. РФЭ-спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в БР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов F^- и 5 г/дм^3 $ZnNTP$ при $E = -0.05$ (а) и $E = 0.65$ В (б). Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [222]

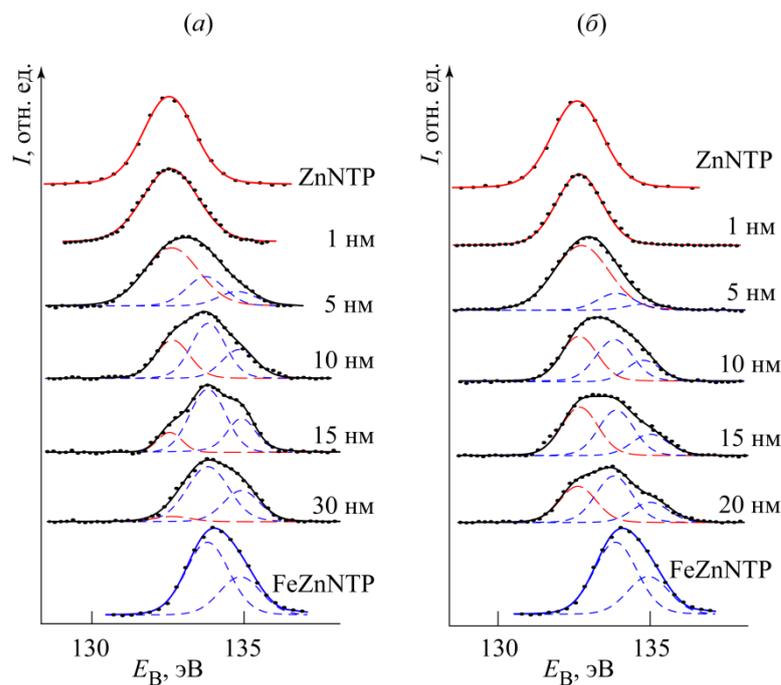


Рис. 4.30. РФЭ-спектры $P2p$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в БР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов F^- и 5 г/дм^3 $ZnNTP$ при $E = -0.05$ (а) и $E = 0.65$ В (б). Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [222]

На рис. 4.31, *a* представлены профили элементного состава поверхностных слоёв образца, сформированных в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ F⁻-ионов и 5 г/дм³ ZnNTP, при $E = -0.05$ В. Концентрация железа постепенно возрастает от ~ 10 ат.% на поверхности до ~ 40 ат.% на глубине 30 нм. Концентрация кислорода также претерпевает плавное изменение, снижаясь от ~ 55 ат.% на поверхности до ~ 40 ат.% на глубине 30 нм. Условная толщина ОГС d – около 30 нм. Содержание элементов, входящих в состав коррозионной среды и ингибитора, – Na, P, N, Zn – уменьшается в глубине ОГС, в то время как содержание фтора заметно возрастает от ~ 1 ат.% на поверхности до 6.4 ат.% на глубине 30 нм [222].

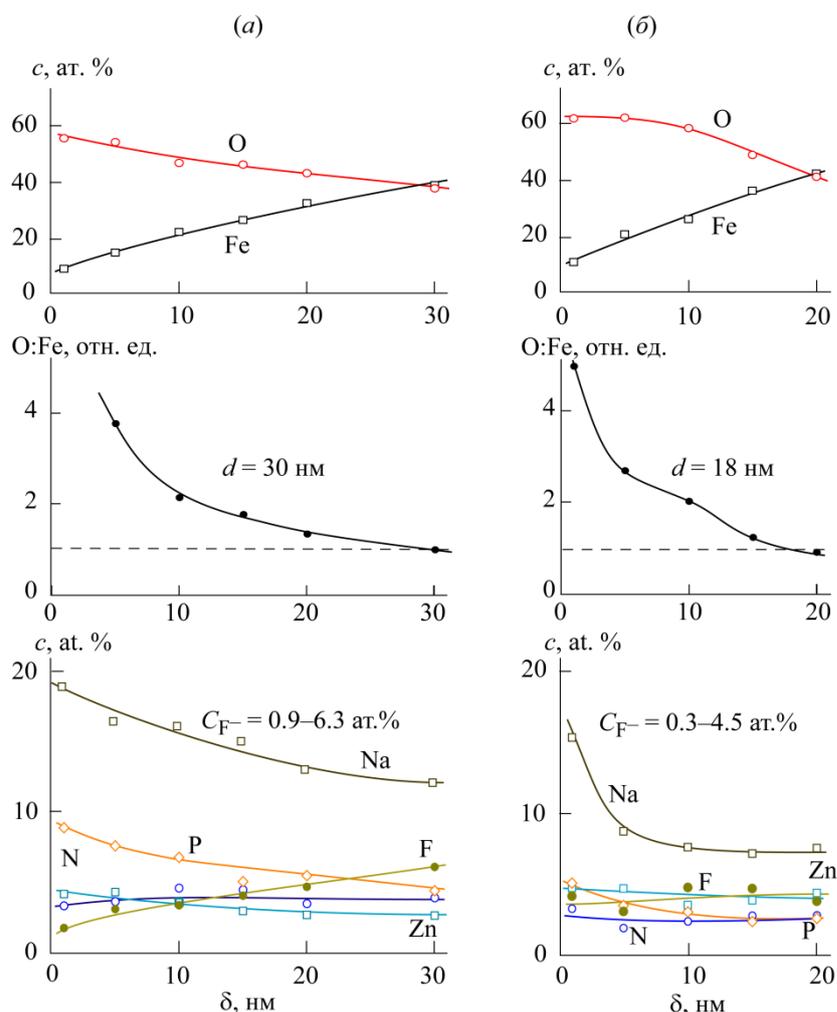


Рис. 4.31. Профили элементного состава поверхностных слоёв образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.05$ В (*a*) и при $E = 0.65$ В (*б*). Зависимость концентрации основных элементов c , ат.%, от глубины травления δ , нм [222]

В ОГС, сформированном в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = 0.65$ В (см. рис. 4.31, *б*), доля железа равномерно повышается от ~ 10 ат.% на поверхности до ~ 40 ат.% на глубине 20 нм; концентрация кислорода снижается от ~ 60 ат.% на

поверхности до ~ 40 ат.% на глубине 20 нм. Условная толщина ОГС d , сформированной в данных условиях, составляет около 18 нм – это существенно меньше, чем толщина ОГС, сформированного при $E = -0.05$ В. Ожидаемого увеличения толщины ОГС с ростом потенциала формирования в данном случае не наблюдается, что, по-видимому, связано с окислением FeF_2 и разрушением поверхностной части ОГС, содержащего значительное количество данного компонента. Это коррелирует со снижением доли фтора в ОГС, образованном при большем значении потенциала. Концентрация Na снижается от ~ 16 ат.% на поверхности до ~ 8 ат.% на глубине 10–20 нм. Распределение элементов P, N, Zn сохраняется относительно постоянным по всей толщине слоя и не превышает 5 ат.%. Доля фтора колеблется от 0.3 до 4.8 ат.% и оказывается ниже, чем в ОГС, сформированной при $E = -0.05$ В. Относительно равномерное содержание фтора в ОГС, вероятно, связано с процессами диффузионного переноса с участием комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_n]^{(3-n)}$ в сторону границы раздела электролит/ОГС [222].

На рис. 4.32 приведены микрофотографии поверхности образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.05$ В и при $E = 0.65$ В [222]. По данным микроанализа поверхности образцов практически полностью покрыты ОГС.

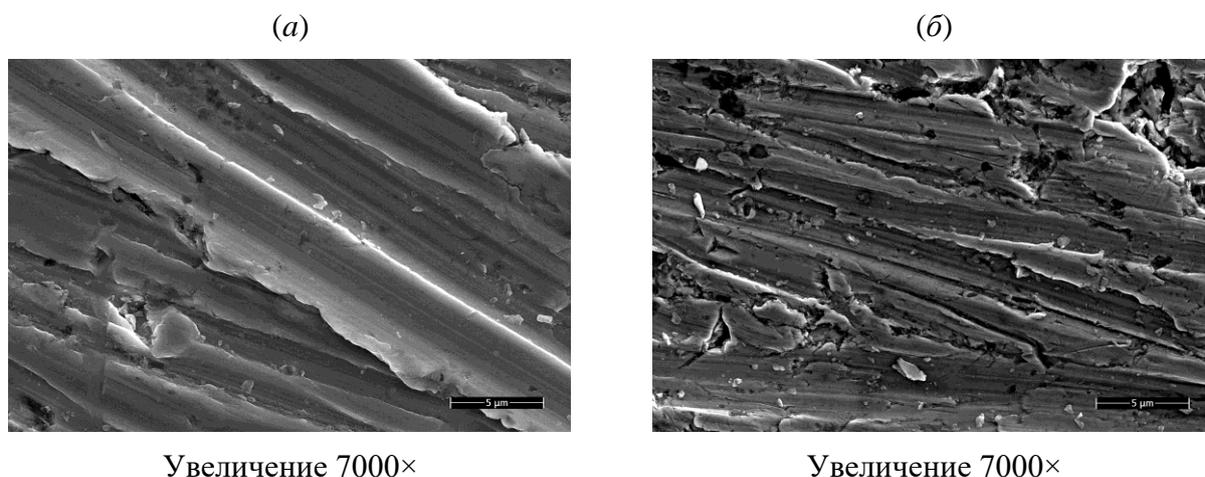


Рис. 4.32. Микрофотографии поверхности образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 5 г/дм³ ZnNTP при $E = -0.05$ В (a) и $E = 0.65$ В (б) [222]

Таким образом, в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем одновременно и ионы F^- , и комплекс ZnNTP, формируется ОГС, содержащий малорастворимые FeF_2 , FeZnNTP и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [222, 225]. В поверхностных частях ОГС (0–5 нм) преимущественно протекают процессы солевой пассивации с образованием FeF_2 , во внутренних частях ОГС (10–30 нм) – процессы координационной пассивации с образованием FeZnNTP . В условиях дефицита ионов Fe^{2+} степень

конверсии ZnNTP в комплекс FeZnNTP закономерно снижается. По мере повышения потенциала ОГС истончается, процессы деструкции, по-видимому, охватывают поверхностные части ОГС (0–5 нм) и связаны с образованием растворимых комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_n]^{(3-n)}$. Этот процесс приводит к разрушению как оксидов и гидроксидов железа, так и FeF_2 .

Схема формирования и строения ОГС на поверхности стального образца в ББР с добавками ZnNTP и ионов F^- представлена на рис. 4.33.

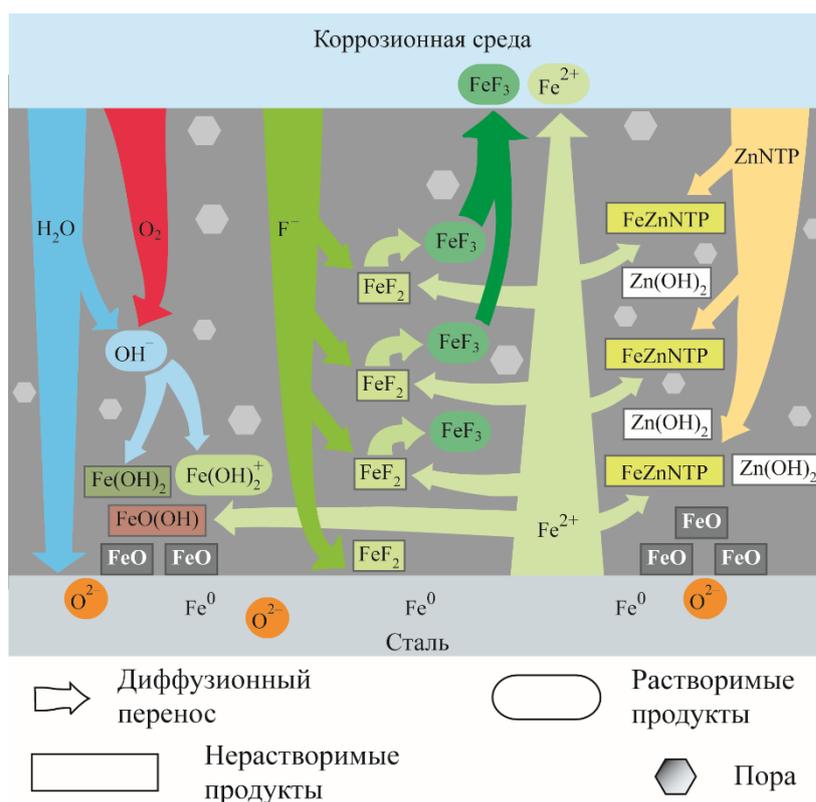


Рис. 4.33. Схема формирования и строения ОГС на поверхности стали в ББР, содержащем ZnNTP и ионы F^- [222]

4.6. Выводы из Главы 4

1. Антикоррозионная эффективность комплекса ZnNTP обусловлена образованием в порах ОГС малорастворимых продуктов взаимодействия этого комплекса с ионами Fe^{2+} – гетерометаллического полиядерного комплекса FeZnNTP и гидроксида цинка Zn(OH)_2 , – которые кольматируют поры ОГС, понижая его диффузионную проницаемость.

2. Свойства ОГС, сформированных в присутствии ZnNTP и ионов Hg^- , приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Свойства и состав ОГС, сформированных в ББР с добавками ZnNTP и ионов Hlg⁻

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

¹⁾ Z – степень защиты определяли по формуле $Z = [(i_{c,ф} - i_{c,инг})/i_{c,ф}] \times 100\%$, где $i_{c,ф}$ и $i_{c,инг}$ – значения критической плотности тока, соответственно, в фоновом растворе и в растворе с оптимальной концентрацией ингибитора, А/м².

²⁾ при C_{inh} = 5 г/дм³

3. ОГС, сформированный в ББР с добавками ZnNTP, характеризуется сплошностью, малой диффузионной проницаемостью, удовлетворительными защитными свойствами, которые обусловлены, главным образом, присутствием в его составе FeZnNTP и Zn(OH)₂. В FeZnNTP атомы железа и кислорода связаны ковалентными координационными связями и их диффузия в толще ОГС невозможна. Доля комплекса FeZnNTP максимальна на глубинах 1–5 нм ОГС. Степень конверсии исходного ZnNTP в комплекс FeZnNTP возрастает от поверхности ОГС к границе ОГС/металл и оказывается почти полной на глубине 15 нм.

4. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl⁻ и 5 г/дм³ комплекса ZnNTP, формируется ОГС, характеризующийся сплошностью, малой диффузионной проницаемостью, удовлетворительными защитными свойствами. Ионы Cl⁻ проникают в ОГС, достигая границы ОГС/металл.

5. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 5 г/дм³ ZnNTP, формируется ОГС, характеризующийся удовлетворительными защитными свойствами. Процессы интенсивного окисления стали, характерные для ББР с добавлением ионов Br⁻, подавляются в присутствии ZnNTP, о чём свидетельствует резкое изменение концентрации O и Fe в ОГС, наблюдаемое на глубинах 5–10 нм ОГС. Вероятно, на глубинах 0–5 нм формируется часть ОГС, обладающая наибольшим диффузионным сопротивлением. Степень конверсии ZnNTP в FeZnNTP возрастает от поверхности к внутренним частям ОГС. Основная часть комплекса FeZnNTP локализована в ОГС на глубинах до 5 нм.

6. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов I⁻ и 5 г/дм³ ZnNTP, образуется ОГС, обладающий удовлетворительными защитными свойствами. Характерна высокая степень конвер-

сии ZnNTP в комплекс FeZnNTP уже на поверхности ОГС, что можно связать с достаточной для реакции (2.3) концентрацией ионов Fe^{2+} . Основная часть FeZnNTP локализована в поверхностных частях ОГС на глубинах до 5 нм. Иод присутствует в ОГС в виде Γ и I_3^- .

7. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 5 г/дм³ ZnNTP, формируются наиболее толстые ОГС, которые содержат малорастворимые компоненты – FeF_2 , FeZnNTP, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, существенно понижающие его диффузионную проницаемость. По причине протекания конкурентного процесса образования FeF_2 (3.23) процесс (2.3) реализуется в основном на глубинах 10–30 нм. Степень конверсии ZnNTP в комплекс FeZnNTP, а также доля FeZnNTP оказываются максимальными на глубинах более 10 нм. Деструктивные процессы, связанные с образованием растворимых комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_n]^{3-n}$, преимущественно захватывают поверхностную часть ОГС (0–5 нм). ОГС характеризуются сплошностью, малой диффузионной проницаемостью, удовлетворительными защитными свойствами.

8. Добавки ZnNTP в ББР, в т.ч. содержащий ионы Hg^- , облегчают процесс формирования поверхностных слоёв, о чем свидетельствует снижение величин i_c и E_{pp} по сравнению с ББР без добавок. ZnNTP является ингибитором смешанного действия: в зависимости от концентрации смещает E_{oc} либо в сторону положительных, либо отрицательных значений. Оптимальная концентрация ZnNTP в ББР без добавок – 0.5 г/дм³, в ББР, содержащем не более 1.4 ммоль/дм³ ионов Hg^- , – 1 г/дм³. Отклонение от оптимальной концентрации в сторону бóльших значений приводит к незначительному росту плотности тока анодного растворения металла, по-видимому, из-за образования свободной NTP. ZnNTP действует избирательно – в первую очередь реагирует с участками металла, где наблюдается повышенная продукция ионов Fe^{2+} , т.е. питтингами, язвами, местами разрушения ОГС, таким образом, «залечивая» поверхностные дефекты.

9. В ББР, содержащем ионы Cl^- , Br^- и Γ , ZnNTP по мере повышения концентрации в коррозионной среде действует в двух направлениях: с одной стороны, понижает значения i , с другой стороны, повышает $E_{\text{тр}}$. C_{inh} , необходимая для защиты стали, тем выше, чем больше концентрация ионов Hg^- . Наиболее устойчивой частью поверхностного слоя является FeZnNTP, который не разрушается ионами Hg^- и сохраняется при транспассивном переходе.

10. В ББР с добавлением ионов F^- превышение оптимальной концентрации ZnNTP (1 г/дм³) не приводит к росту величин i_p в отличие от остальных галогенидсодержащих сред, что, вероятно, обусловлено высокой степенью закольматированности ОГС. Рост концентрации ZnNTP сопровождается незначительным снижением $E_{\text{тр}}$: по-видимому, разрушение FeF_2 в этой области потенциалов лишает ОГС структурной однородности, повышает его диффузионную проницаемость, а образующиеся при диссоциации непрореагировавшего ZnNTP ионы $\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}^{6-}$ усиливают процесс разрушения поверхностного слоя.

Глава 5. Влияние комплекса CdNTP на формирование ОГС на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ионы Hg^-

5.1. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP

Комплекс CdNTP, как и ZnNTP, является эффективным ингибитором коррозии стали в нейтральных водных средах [191, 200, 226]. Антикоррозионное действие CdNTP связано с протеканием в порах ОГС в условиях встречной диффузии ионов $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$ и Fe^{2+} реакции (2.4). В результате ОГС оказывается закольматированным малорастворимыми продуктами FeCdNTP и $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Оценка противокоррозионных свойств CdNTP проведена с использованием вольтамперометрического метода [200]. На рис. 5.1 представлены вольтамперограммы, полученные для образцов стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем добавки комплекса CdNTP в различных концентрациях. Добавки CdNTP изменяют значения характеристических потенциалов и плотности тока анодного растворения металла. E_{oc} снижается с увеличением C_{inh} : от -0.71 В при $C_{\text{inh}} 0.025$ г/дм³ до -0.80 В при $C_{\text{inh}} 2.0$ г/дм³. По-видимому, добавление CdNTP вызывает перенапряжение и катодного, и анодного процессов. Величины E_{pp} также заметно смещаются в сторону более отрицательных значений. На величину E_{tp} присутствие ингибитора в коррозионной среде практически не влияет. Величина i_c достигает минимального значения при $C_{\text{inh}} 0.1$ г/дм³. Значения i_p при концентрациях ингибитора 1.0 – 2.0 г/дм³ при некоторых значениях потенциала оказываются выше, чем в фоновом растворе.

Оптимальная концентрация ингибитора CdNTP в ББР ($\text{pH} = 7.4$) составляет 0.1 г/дм³ [200], что приблизительно в 4 раза ниже, чем для ZnNTP (0.5 г/дм³). Это соотносится со стехиометрией реакций (2.3) и (2.4). Также, в отличие от ZnNTP, CdNTP при концентрации 1 г/дм³ и более начинает стимулировать коррозионные процессы, повышая i_c и i_p , что можно объяснить, по-видимому, образованием свободной NTP в результате протекания процесса (5.1):



и последующей реакции (4.2).

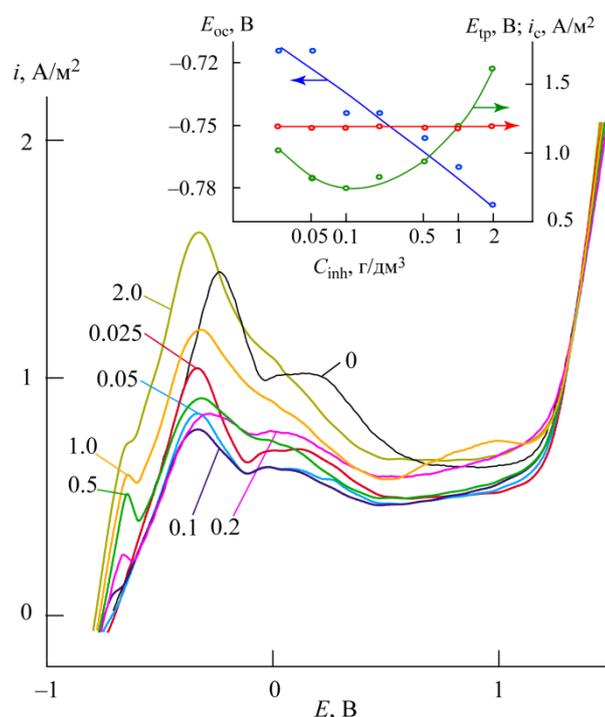


Рис. 5.1. Вольтамперограммы, измеренные для образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавлением различных концентраций CdNTP; цифры на вольтамперограммах обозначают концентрацию CdNTP в г/дм³. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. На врезке показаны графики зависимости потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—), В, критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), А/м², потенциала транспассивности E_{tp} (—), В, от концентрации CdNTP C_{inh} , г/дм³ [200]

При потенциале около -0.75 В наблюдается локальный пик плотности анодного тока, по-видимому, вследствие протекания реакции



с участием ионов Cd^{2+} , образующихся при диссоциации комплексного аниона $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ (5.1).

На рис. 5.2 представлены фрагменты РФЭ-спектра образца, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1 г/дм³ CdNTP при $E = 0.5$ В (УПО) [200]. Поверхностный слой также состоит, главным образом, из железа и кислорода. Железо на поверхности образца присутствует преимущественно в окисленных состояниях +2 ($E_B = 709.3\text{--}710.5$ эВ) и +3 ($E_B = 710.8\text{--}711.7$ эВ), кроме того, при $E_B = 706.7\text{--}707.2$ эВ в спектре $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов присутствует плечо, относящееся к Fe^0 . В спектре $\text{O}1s$ -электронов наблюдается интенсивный пик при E_B

около 531 эВ, который в равной степени может быть отнесен как к оксидам железа (энергия связи E_B около 530.0 эВ), так и к OH^- -ионам ($E_B = 532.0\text{--}533.0$ эВ).

Спектр кадмия представлен спин-орбитальным дублетом с максимумами при E_B около 405 и 412 эВ и может быть в равной степени отнесен к атомам Cd как в составе исходного комплекса CdNTP ($E_B = 405.1$ эВ), так и в составе продукта реакции (2.4) FeCdNTP ($E_B = 405.3$ эВ). Изменения в структуре спектра Cd3d заметить не удаётся из-за малой величины химических сдвигов, характерных для кадмия. В спектре P2p-электронов фосфора имеется составляющая с максимумом интенсивности $E_B = 132.6$ эВ, относящаяся к PO_3 -группам в эталонном образце CdNTP, и две составляющих с максимумами интенсивности $E_B = 133.6$ и 134.6 эВ, характерных для комплекса FeCdNTP. Максимум интенсивности спектра N1s смещен в сторону $E_B = 398.1$ эВ, что характерно для атома азота в составе CdNTP. Анализ РФЭ-спектров показывает, что поверхностный слой содержит в своем составе оксиды и гидроксиды железа, а также адсорбированный на поверхности непрореагировавший CdNTP и продукт реакции (2.4) FeCdNTP [200].

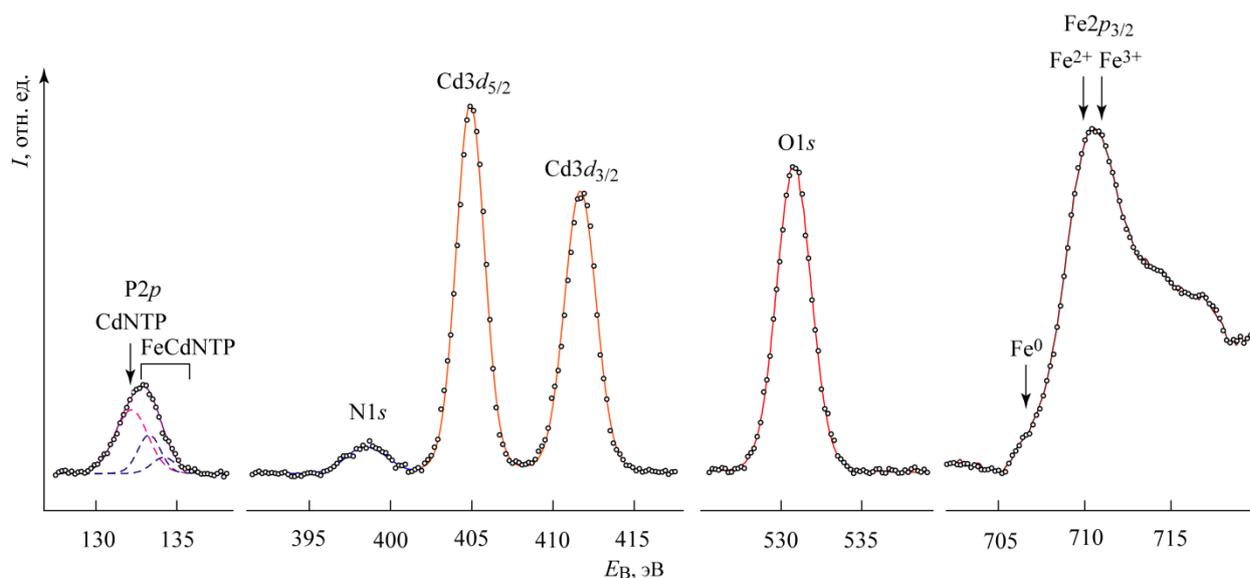


Рис. 5.2. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектра образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1 г/дм^3 CdNTP при $E = 0.5$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ

На рис. 5.3 представлены спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP при потенциале $E = 0.5$ В. На поверхности образца (спектрограмма 0) характерные окисленные состояния железа – Fe^{2+} и Fe^{3+} . На глубине 1 нм (спектрограмма 1) максимум спектра $\text{Fe}2p_{3/2}$ соответствует ионам Fe^{3+} ; на глубине 5 нм (спектрограмма 5) – ионам Fe^{2+} . На глубине 5 нм значителен вклад ионов Fe^{3+} , появляется выраженный макси-

мум, относящийся к Fe^0 . На глубине 15 нм (спектрограмма 15) преобладает неокисленное железо, также присутствует характерное плечо, относящееся к ионам Fe^{2+} .

На рис. 5.4 представлены спектры P2*p*-электронов, полученные при послойном травлении образца, поляризованного при $E = 0.5$ В в ББР, содержащем 1 г/дм^3 CdNTP [200]. Спектр, полученный с поверхности образца (спектрограмма 0), включает одну составляющую с максимумом интенсивности при $E_B = 132.6$ эВ, характерную для эталонного CdNTP. На глубинах 1 и 5 нм (спектрограммы 1 и 5) в спектре появляются составляющие, относящиеся к гетерометаллическому комплексу FeCdNTP. На глубине 15 нм (спектрограмма 15) доля непрореагировавшего CdNTP снижается, однако составляющая с максимумом интенсивности $E_B = 132.6$ эВ по-прежнему вносит существенный вклад в спектр P2*p*-электронов. Таким образом, даже на глубине 15 нм степень конверсии комплекса CdNTP в продукт реакции (2.4) FeCdNTP оказывается неполной, что можно связать со стехиометрическим дефицитом ионов Fe^{2+} , которых для реакции (2.4) требуется в 1.75 раз больше, чем для реакции (2.3). Можно предположить, что реакция (2.4) завершается на большей глубине, где концентрация ионов Fe^{2+} оказывается достаточной для полноты протекания данной реакции. В целом, комплекс FeCdNTP оказывается довольно равномерно распределён в ОГС по глубине.

В поверхностном слое образца, поляризованного в ББР с добавкой 1 г/дм^3 CdNTP при $E = 0.5$ В (рис. 5.5), доля железа изменяется от ~ 5 ат.% на поверхности образца до ~ 45 ат.% на глубине 30 нм. Концентрация кислорода снижается от ~ 50 до ~ 40 ат.%. Мольное соотношение O:Fe изменяется от ~ 5 на поверхности образца до 1 на глубине 20–30 нм. Условная толщина ОГС d составляет около 20 нм. Содержание в ОГС элементов Р и Na снижается от десятков атомных процентов на поверхности до 7–8 ат.% на глубине 30 нм. Доля Cd снижается от ~ 7 ат.% на поверхности до ~ 4 ат.% на 30 нм. Концентрация N невысока и составляет около 2–3 ат.%. Наиболее резкое изменение концентрации этих элементов наблюдается в поверхностных слоях на глубине 0–5 нм.

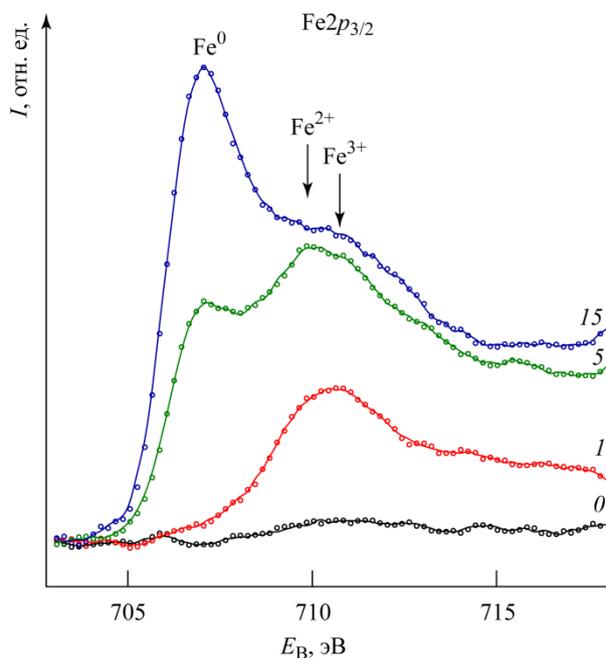


Рис. 5.3. Спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного при $E = 0.5$ В в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1 г/дм^3 CdNTP. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах

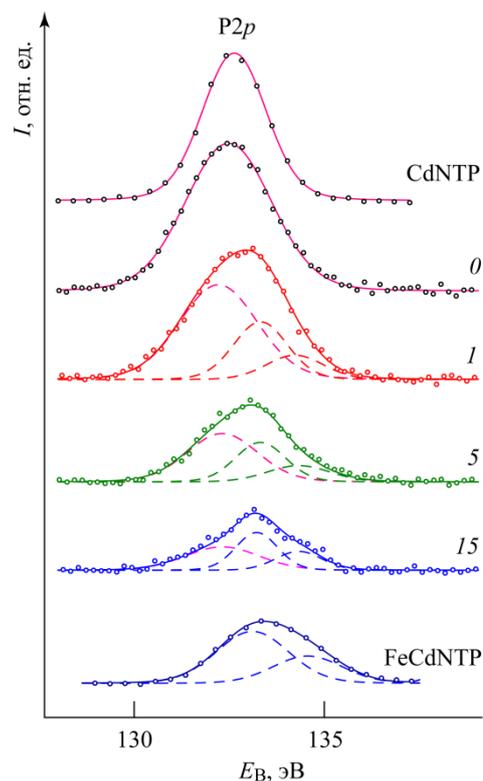


Рис. 5.4. Спектры $P2p$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1 г/дм^3 CdNTP при $E = 0.5$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , В. Цифры у кривых соответствуют глубине травления в нанометрах [200]

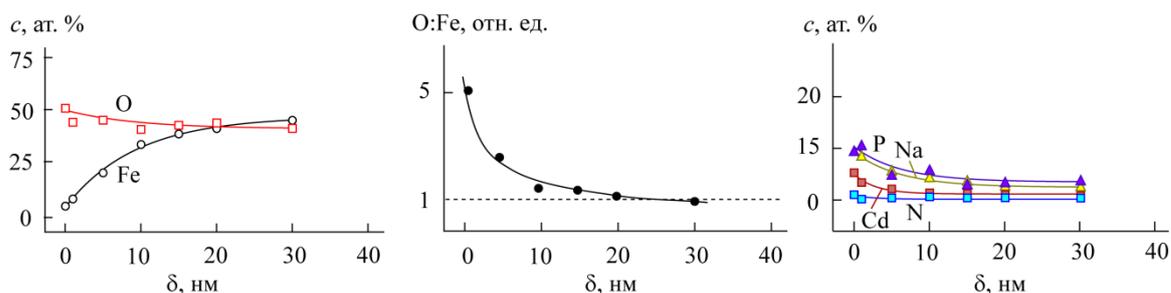


Рис. 5.5. Профили элементного состава поверхностных слоёв образцов, поляризованных в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1 г/дм^3 CdNTP при $E = 0.5$ В. Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, и мольного отношения $O:Fe$ от глубины травления δ , нм [200]

Морфологию поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных при $E_{pp} = -0.35$ В, $E = 0.5$ В (УПО) и $E = 1.25$ В (транспассивная область) в ББР с добавкой 1 г/дм^3 CdNTP, можно оценить по микрофотографиям, представленным на рис. 5.6. Поверхность образца, поляризованного при $E_{pp} = -0.35$ В (рис. 5.6, а), главным образом, состоит из оксидов и гидроксидов железа согласно данным микроанализа; в составе поверхностного слоя присутствуют элементы, входящие в состав коррозионной среды – N, P, Cd, Na. Наблюдаются следы локальной коррозии в виде отдельных язв. В УПО при $E = 0.5$ В (рис. 5.6, б, в) степень покрытия образца ОГС возрастает, язвы на поверхности образца «залечиваются»: покрываются солеобразными продуктами взаимодействия металла с коррозионной средой. На поверхности образца, поляризованного при $E = 1.25$ В в области транспассивности (рис. 5.6, г, д) наблюдается существенное разрушение поверхности, объем солеобразных продуктов, заполняющих места повреждений, значительно больше по сравнению с таковым в УПО.

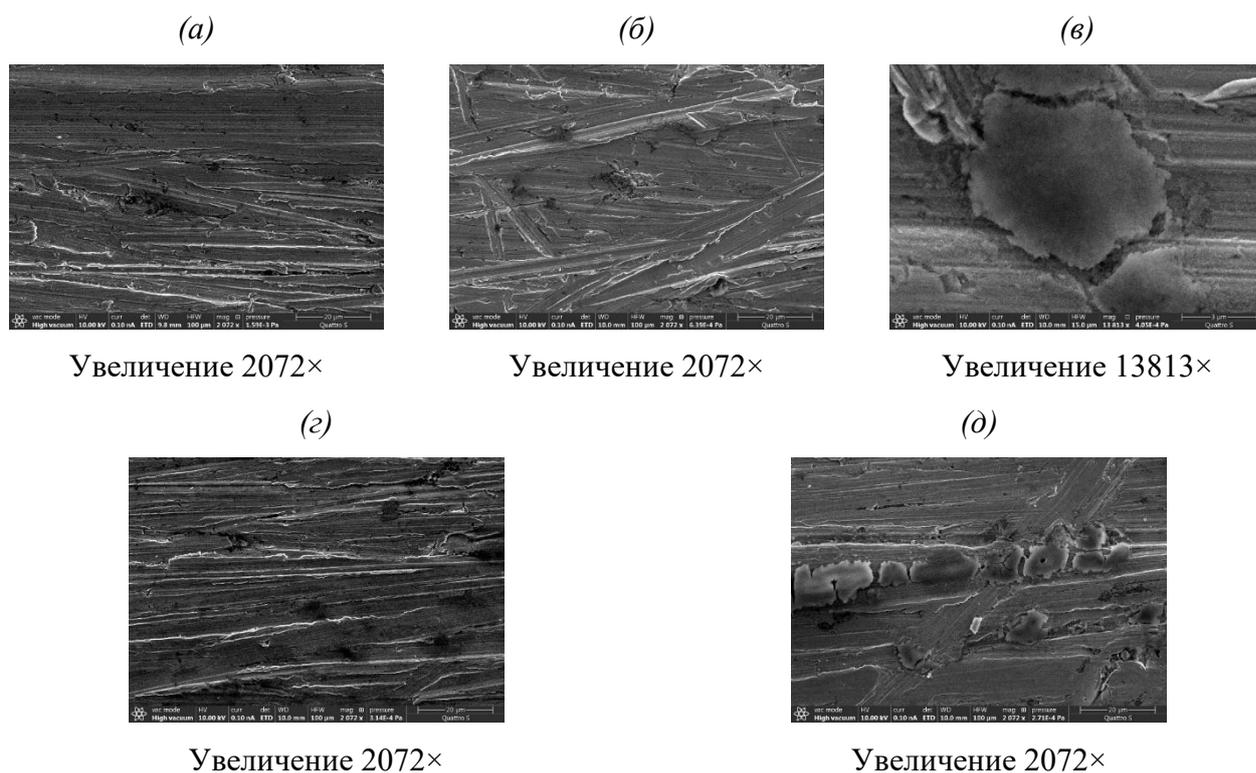


Рис. 5.6. Микрофотографии поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1 г/дм^3 CdNTP при $E = -0.35$ В (а), $E = 0.5$ В (б, в) и $E = 1.25$ В (г, д)

На рис. 5.7 представлена схема формирования и строения ОГС на поверхности стали в присутствии комплекса CdNTP.

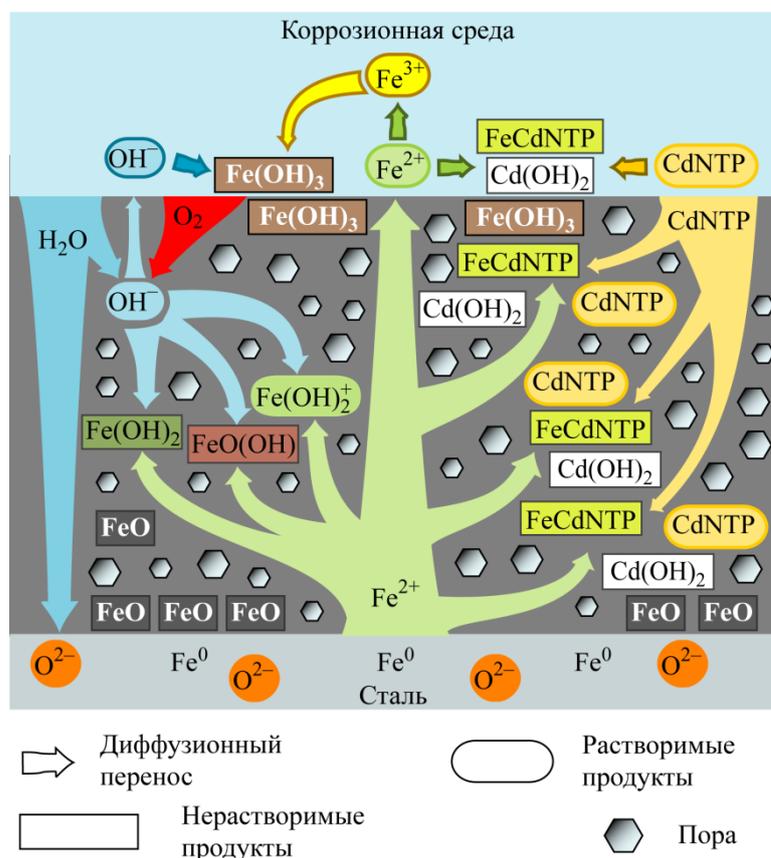


Рис. 5.7. Схема формирования и строения ОГС на поверхности стали в ББР, содержащем CdNTP [200]

5.2. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP и ионы Cl⁻

На рис. 5.8, *a* представлены вольтамперограммы, полученные для образцов стали СтЗкп в ББР, содержащем добавки 0.28 ммоль/дм³ ионов Cl⁻ и CdNTP в различных концентрациях [226]. Величина E_{oc} так же, как и в ББР без добавок, снижается с ростом концентрации CdNTP. При концентрации CdNTP 0.025–0.5 г/дм³ наблюдается снижение i_c и i_p с одновременным умеренным увеличением E_{tp} ; минимальное значение i_c достигается при C_{inh} 0.1–0.2 г/дм³, i_p – при C_{inh} 0.5 г/дм³. Увеличение концентрации CdNTP до 1–3 г/дм³ сопровождается существенным возрастанием E_{tp} , однако при этом наблюдается резкий рост i_c и i_p . Следовательно, ингибирующие свойства CdNTP в ББР, содержащем 0.28 ммоль/дм³ Cl⁻, проявляются в довольно узком интервале концентраций 0.025–0.5 г/дм³. Избыток CdNTP в коррозионной среде приводит, по-видимому, к возрастанию доли гидроксида кадмия Cd(OH)₂ в поверхностном слое, что увеличивает его дефектность, с одной стороны, и создаёт условия для образования свободной NTP (5.1), с другой.

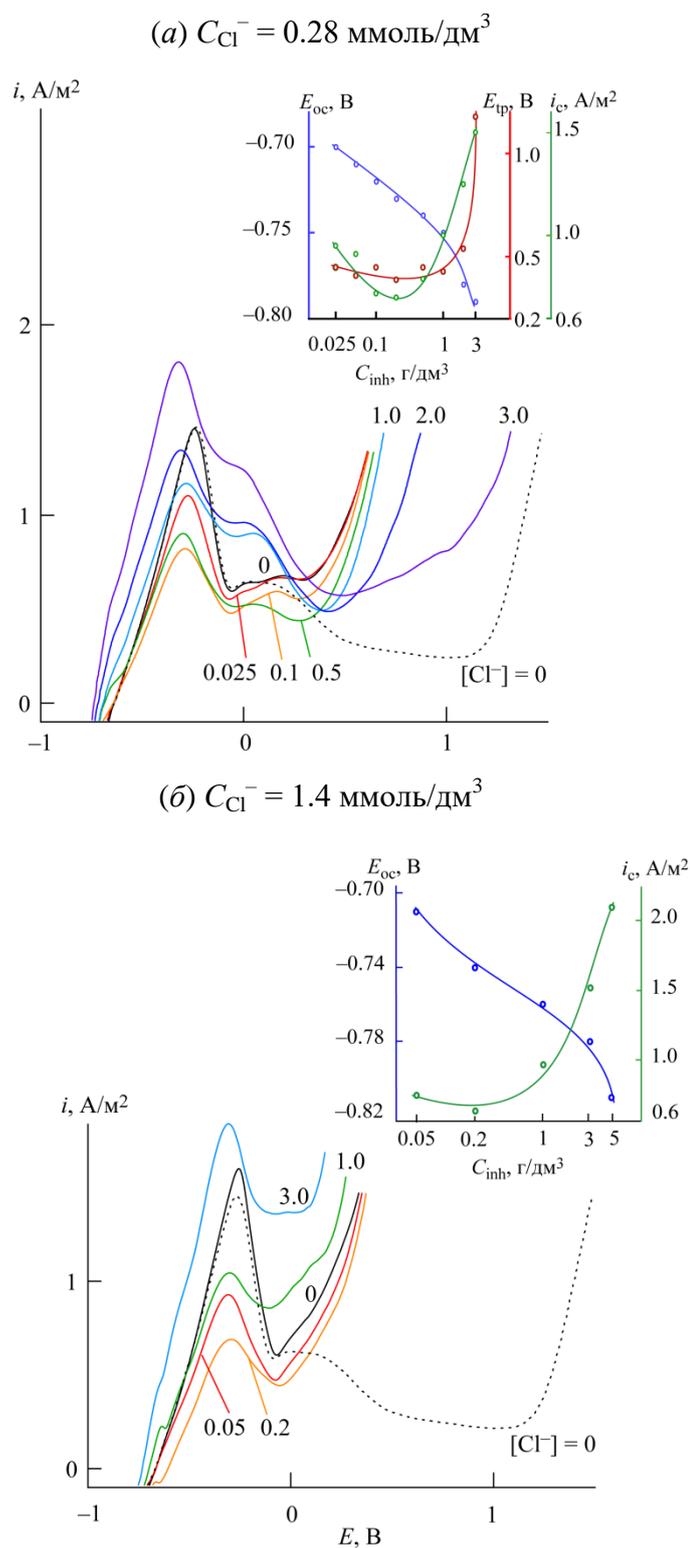


Рис. 5.8. Вольтамперограммы, измеренные при поляризации образцов стали СтЗкп в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением различных концентраций ионов Cl^- и различных концентраций CdNTP . Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , A/M^2 , от потенциала образца E , В. Цифры на вольтамперограммах показывают концентрацию CdNTP в $\text{г}/\text{дм}^3$. На врезке показаны графики зависимости потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—), В, и критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), A/M^2 , от концентрации CdNTP C_{inh} , $\text{г}/\text{дм}^3$ [226]

В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- , при концентрациях CdNTP $0.05\text{--}1.0 \text{ г/дм}^3$ наблюдается снижение i_c , однако состояние условной пассивности образца не достигается (рис. 5.8, б). Таким образом, в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- , CdNTP как ингибитор коррозии неэффективен, добавки CdNTP в концентрации выше 1.0 г/дм^3 , напротив, стимулируют коррозионные процессы [226].

Для подготовки образцов с целью дальнейших исследований методами РФЭС и СЭМ выбраны следующие условия формирования ОГС: ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащий 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и 1 г/дм^3 CdNTP ; значения анодного потенциала $E_{pp} = -0.3 \text{ В}$, $E = -0.2 \text{ В}$ и $E = 0.2 \text{ В}$.

На рис. 5.9 представлены РФЭС-спектры образцов, поляризованных в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и 1 г/дм^3 комплекса CdNTP при различных значениях анодного потенциала [226].

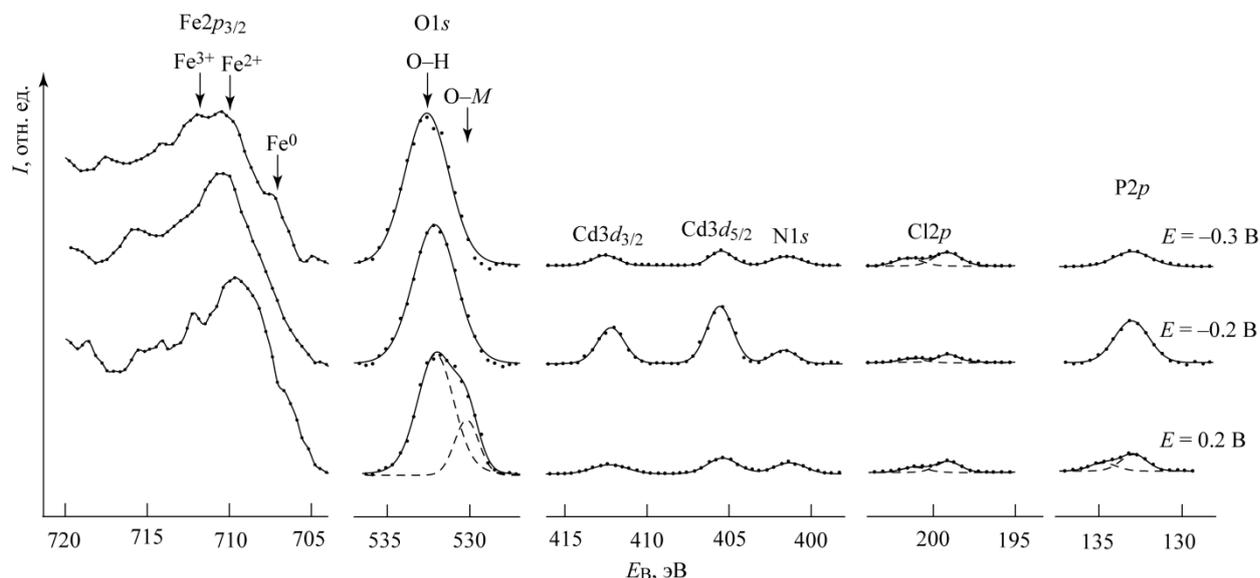


Рис. 5.9. Наиболее характерные фрагменты РФЭС-спектров, измеренные с поверхности образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Cl^- и 1 г/дм^3 CdNTP при различных значениях анодного потенциала E . Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [226]

При $E = -0.3 \text{ В}$ железо находится, главным образом, в окисленных состояниях +2 и +3, также в спектре наблюдается выраженное плечо, характерное для Fe^0 . Кислород присутствует преимущественно в форме ионов OH^- . Наблюдается присутствие адсорбированных из буферного раствора ионов Cl^- и ионов $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$. Спектр $\text{N}1s$ имеет максимум при $E_B = 401.5 \text{ эВ}$, что соответствует протонированному состоянию атомов азота в составе комплекса FeCdNTP . В ОГС, сформированном при $E = -0.2 \text{ В}$, в спектре $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов исчезает вклад металлического состояния, что может свидетельствовать о полном покрытии по-

поверхности образца ОГС, в которой железо представлено преимущественно Fe^{2+} . Кислород присутствует на поверхности образца в форме ионов OH^- . Концентрация ионов Cl^- снижается по сравнению с таковой для ОГС, сформированного при E_{pp} . Интенсивность спектров элементов N, P и Cd резко возрастает, что свидетельствует об увеличении их количества на поверхности образца [226]. В ОГС, сформированном при $E = 0.2$ В, в спектре $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов появляется вклад неокисленного металла, а интенсивность спектров $\text{Cd}3d$, $\text{N}1s$, $\text{P}2p$ снижаются, что свидетельствует о разрушении поверхностного слоя. Спектр $\text{P}2p$ -электронов приобретает структуру, характерную для комплекса FeCdNTP . В спектре $\text{O}1s$ -электронов появляется составляющая, характерная для оксидов железа.

Спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов, полученные при послойном травлении образца, поляризованного при $E = -0.2$ В в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 1 г/дм³ CdNTP , представлены на рис. 5.10. На поверхности образца (0–1 нм), главным образом, присутствует железо в окисленных состояниях $+2$ ($E_{\text{B}} = 709.3\text{--}710.5$ эВ) и $+3$ ($E_{\text{B}} = 710.8\text{--}711.7$ эВ), при $E_{\text{B}} = 706.7\text{--}707.2$ эВ наблюдается плечо, характерное для неокисленного железа. На глубинах 5–15 нм железо по-прежнему представлено ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , однако доля Fe^0 существенно возрастает по сравнению с поверхностными слоями. На глубине 20 нм интенсивность максимумов Fe^0 уже значительно выше, чем Fe^{2+} и Fe^{3+} . На 40 нм доля неокисленного железа еще более возрастает, интенсивность максимумов спектра Fe^{3+} оказывается выше, чем Fe^{2+} . Таким образом, наблюдается интенсивное растравливание поверхности образца – даже на глубине 40 нм доля окисленного железа остаётся высокой [226].

Спектры $\text{P}2p$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 1 г/дм³ CdNTP , представлены на рис. 5.11. На поверхности образца (0 нм) спектр $\text{P}2p$ -электронов включает три составляющих: одну с максимумом интенсивности при $E_{\text{B}} = 132.6$ эВ, характерную для CdNTP , и две с максимумами интенсивности при 133.6 и 134.6 эВ, относящихся к комплексу FeCdNTP . На глубине 1 нм вклад составляющих, характерных для FeCdNTP , возрастает. На глубинах 5–40 нм степень превращения CdNTP в гетерометаллический комплекс FeCdNTP оказывается выше, чем на поверхности (0–1 нм), однако даже на глубине 40 нм наблюдается значительный вклад $\text{P}2p$ -электронов непрореагировавшего CdNTP в спектр фосфора – реакция (2.4) не завершается полностью даже на глубине 40 нм. В целом, комплекс FeCdNTP оказывается равномерно распределён в ОГС на глубинах 5–40 нм.

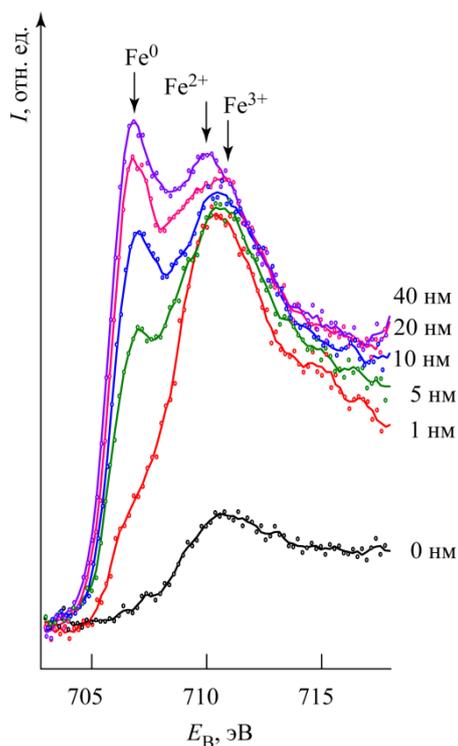


Рис. 5.10. Спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного при $E = -0.2$ В в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 1 г/дм³ CdNTP. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ

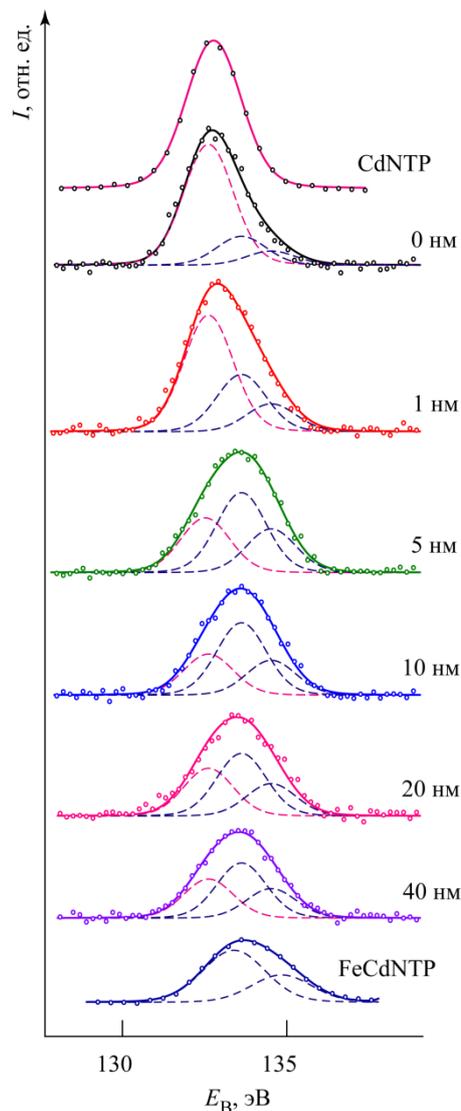


Рис. 5.11. Спектры $P2p$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного при $E = -0.2$ В в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 1 г/дм³ CdNTP. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ

На поверхности образца, поляризованного в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl^- и 1 г/дм³ CdNTP (рис. 5.12), доля железа возрастает от ~ 7 ат.% в поверхностных слоях до 30 ат.% на глубине 40 нм, в то же время доля кислорода снижается от ~ 50 ат.% на поверхности до 40 ат.% на 40 нм [226]. Мольное отношение O:Fe составляет около 2 на поверхности и на глубине 40 нм остаётся свыше 1, таким образом, условная толщина ОГС d , соответствующая соотношению O:Fe = 1:1, не достигается: формально d превышает 40 нм. Элементы, входящие в состав коррозионной среды, равномерно распределены в ОГС по глубине.

Наиболее высоко содержание натрия – около 15 ат.%. Концентрация Cd, N, P составляет от 2 до 10 ат.%. Эти данные свидетельствуют о низком диффузионном сопротивлении ОГС, подтверждением чему являются также высокие плотности тока анодного растворения металла (см. рис. 5.8, б). Доля Cl в ОГС составляет 0.3–1.2 ат.% и имеет тенденцию к снижению с глубиной.

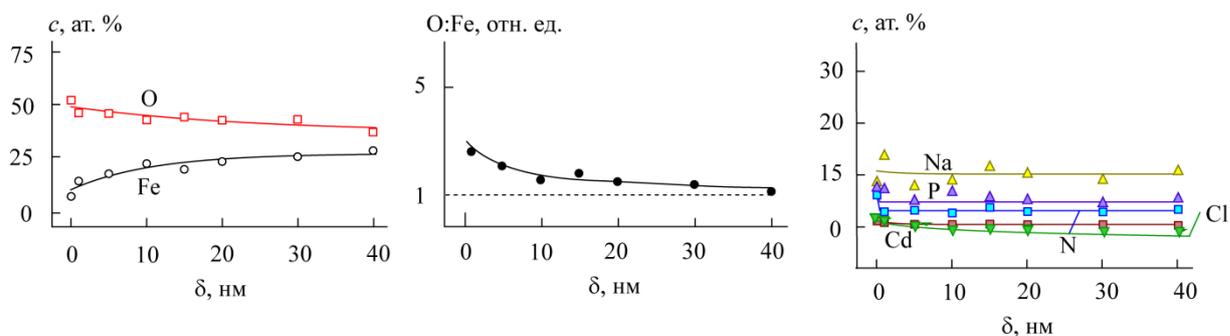


Рис. 5.12. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавкой 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl⁻ и 1 г/дм³ CdNTP при $E = -0.2$ В. Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, от глубины травления δ , нм [226]

Поверхность образца, поляризованного при потенциале -0.3 В в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl⁻ и 1 г/дм³ CdNTP, имеет локальные коррозионные повреждения (рис. 5.13, а, б). На поверхности образца, поляризованного при $E = -0.2$ В, наблюдается образование рыхлых продуктов взаимодействия коррозионной среды с поверхностью образца, в состав которых, по данным микроанализа, помимо Fe и O входят P, N и Cd (рис. 5.13, в, г). Вероятно, на поверхности образца (рис. 5.13, в) наблюдается процесс «залечивания» язвы ингибитором. В области транспассивности (рис. 5.13, д, е) поверхностный слой имеет высокую степень разрушения, на образце видны крупные язвы, заполненные солеобразными продуктами. Также, как и в случае с ZnNTP, на поверхности образца наблюдается образование полусферических «шапочек» из солеобразных продуктов, под которыми обнаруживаются язвы.

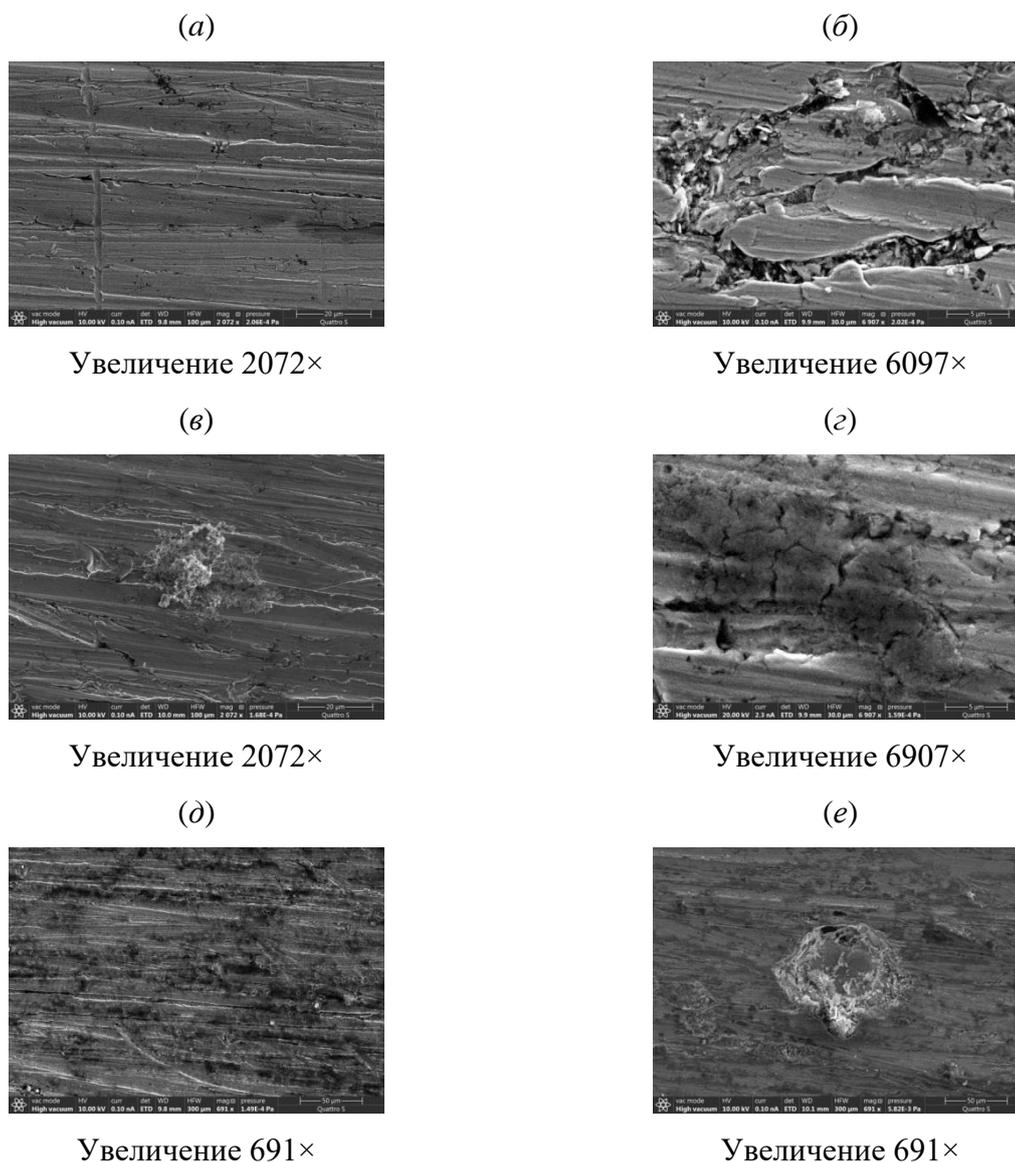


Рис. 5.13. Микрофотографии поверхности образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Сl⁻ и 1 г/дм³ CdNTP при $E = -0.3$ В (а, б), $E = -0.2$ В (в, г) и $E = 0.2$ В (д, е)

5.3. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP и ионы Вг⁻

Вольтамперограммы, полученные для образцов стали Ст3кп в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Вг⁻ и различных концентраций ингибитора CdNTP приведены на рис. 5.14. Величина потенциала разомкнутой цепи в целом имеет тенденцию к снижению от -0.77 В при $C_{inh} 0.05$ г/дм³ до -0.88 В при $C_{inh} 7$ г/дм³, проходя через максимум при $C_{inh} = 0.2$ г/дм³. Значения i_c и i_p принимают минимальные значения при концентрации ингибитора 0.05–0.5 г/дм³. Введение 1 г/дм³ и более CdNTP в коррозионную среду существенно повышает значения i_c и i_p – эти величины оказываются выше, чем в безингибиторной среде.

$E_{\text{тр}}$ незначительно растёт с увеличением C_{inh} . В целом, оптимальные концентрации CdNTP в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻, – 0.2–0.5 г/дм³.

Для подготовки образцов с целью дальнейших исследований методом РФЭС выбраны следующие условия: ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP; значения потенциалов – $E_{\text{pp}} = -0.33$ В, $E = -0.17$ В и $E = 0.10$ В (УПО), $E = 0.30$ В (область транспассивности).

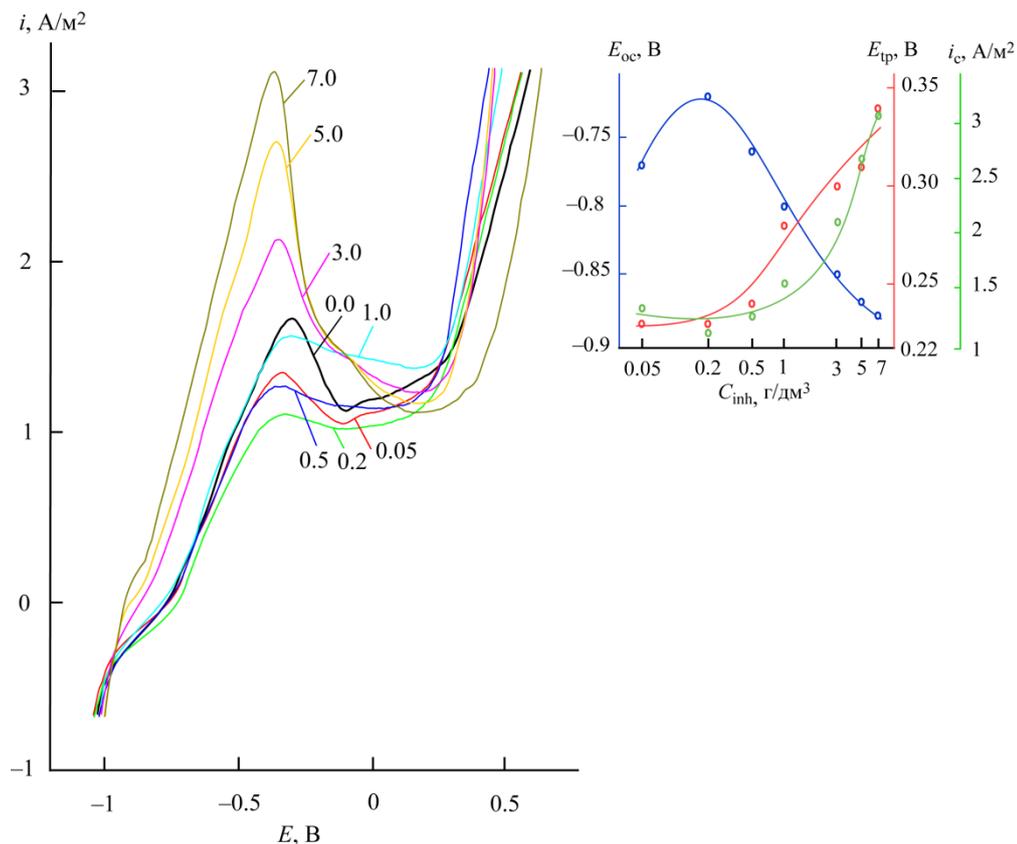


Рис. 5.14. Вольтамперограммы, измеренные при поляризации образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и различных концентраций CdNTP. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. Цифры на кривых показывают концентрацию CdNTP в г/дм³. На врезке показаны зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), А/м², потенциала транспассивности $E_{\text{тр}}$ (—), В, потенциала разомкнутой цепи $E_{\text{ос}}$ (—), В, от концентрации CdNTP C_{inh} , г/дм³

На рис. 5.15 представлены фрагменты РФЭС-спектров, полученных для образцов, поляризованных при различных значениях E в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP. Основные компоненты поверхностных слоёв – оксиды и гидроксиды железа. При $E = -0.33$ В образуется слой с существенным вкладом неокисленного железа ($E_{\text{В}} = 706.7\text{--}707.2$ эВ), при -0.17 и 0.10 В – в ОГС возрастает доля Fe²⁺ ($E_{\text{В}} = 709.3\text{--}710.5$ эВ)

и Fe^{3+} ($E_B = 710.8\text{--}711.7$ эВ), хотя доля неокисленного железа остается значительной. И лишь в области транспассивности при $E = 0.3$ В наблюдаются интенсивные максимумы окисленного железа (в основном, Fe^{2+}). В спектрах $\text{O}1s$ -электронов ОГС, сформированных при потенциалах -0.33 и -0.17 В, присутствуют составляющие, относящиеся к оксидам железа (E_B около 530.0 эВ) и OH^- -ионам ($E_B = 532.0\text{--}533.0$ эВ). С ростом потенциала формирования ОГС вклад составляющей с $E_B = 532.0\text{--}533.0$ эВ снижается. Спектр кадмия представлен спин-орбитальным дублетом с максимумами при E_B около 405 и 412 эВ. Изменения в структуре спектра $\text{Cd}3d$ заметить не удаётся из-за малой величины химического сдвига, характерного для кадмия. Максимум интенсивности спектра $\text{N}1s$ -электронов смещен в сторону $E_B = 398,1$ эВ, что характерно для атомов азота в составе непрореагировавшего CdNTP .

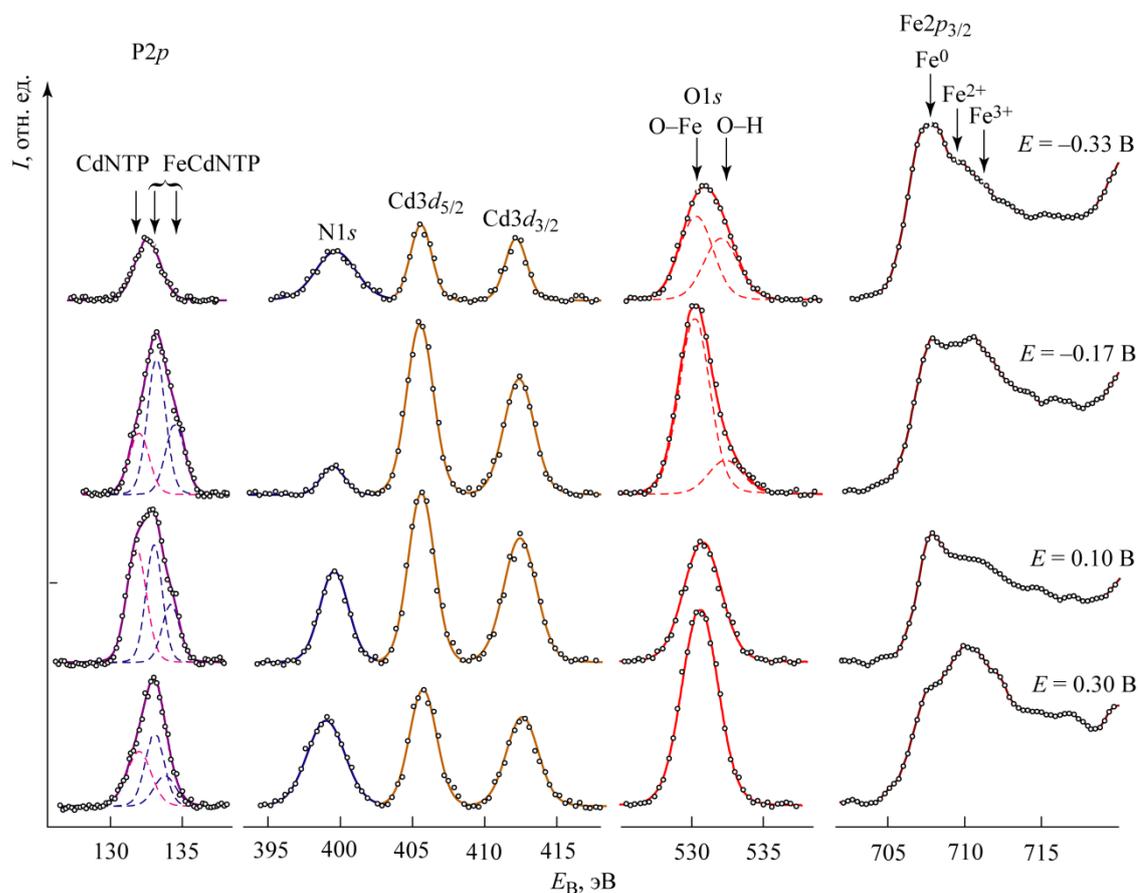


Рис. 5.15. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Br^- -ионов и 1 г/дм³ CdNTP при различных значениях анодного потенциала E . Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ

В спектрах $\text{P}2p$ -электронов имеется составляющая, относящаяся к PO_3 -группам в составе CdNTP ($E_B = 132.6$ эВ), и две составляющие, относящиеся к комплексу FeCdNTP ($E_B = 133.6$ и 134.6 эВ). Наиболее интенсивные максимумы $\text{P}2p$ -электронов с $E_B = 133.6$ и 134.6 эВ

наблюдаются для ОГС, сформированных в УПО при -0.17 и 0.30 В, однако степень конверсии CdNTP в продукт реакции (2.4) FeCdNTP оказывается неполной. В области транспассивности при $E = 0.3$ В доля FeCdNTP в ОГС снижается по причине окисления ионов Fe^{2+} , о чём свидетельствует снижение интенсивности максимумов P2p-электронов.

Спектры Fe2p_{3/2}-электронов, полученные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР (рН = 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP, при потенциале $E = 0.1$ В приведены на рис. 5.16. На глубинах 1 и 5 нм (спектрограммы 1, 5) наряду с Fe^{2+} и Fe^{3+} существенный вклад в спектр Fe2p_{3/2}-электронов вносит Fe^0 . На глубине 15 нм (спектрограмма 15) преобладает неокисленное железо, наблюдается незначительный максимум, характерный для ионов Fe^{2+} .

На рис. 5.17 представлены спектры P2p-электронов, полученные при послойном травлении образца, поляризованного при $E = 0.1$ В в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP, согласно методике [200]. Спектр, полученный с поверхности образца (спектрограмма 0), включает три составляющие: одну, характерную для атомов фосфора в непрореагировавшем CdNTP ($E_B = 132.6$ эВ), и две, относящиеся к гетерометаллическому комплексу FeCdNTP (133.6 и 134.6 эВ). Вклад составляющих, относящихся к FeCdNTP заметно ниже, чем составляющей, характерной для CdNTP. С увеличением глубины травления (спектрограммы 1 и 5) доля продуктов реакции (2.4) заметно возрастает, одновременно снижается вклад составляющей, характерной для атомов P в составе эталонного образца CdNTP. Тем не менее, даже на глубине 15 нм (спектрограмма 15) не наблюдается полного превращения CdNTP в FeCdNTP – вклад составляющей с максимумом интенсивности при $E_B = 132.6$ эВ остается значительным. Комплекс FeCdNTP оказывается равномерно распределённым на глубинах 1–15 нм.

На рис. 5.18 представлены профили элементного состава поверхностных слоёв образца, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP. Доля железа постепенно повышается от 4 ат.% на поверхности до ~ 40 ат.% на глубине 30 нм, содержание кислорода снижается от ~ 55 ат.% до ~ 39 ат.% соответственно. На глубинах 1–10 нм наблюдается участок с практически неизменяющейся концентрацией кислорода. Мольное соотношение O:Fe на поверхности велико и составляет около 14, резко снижается до ~ 3 на глубине 5 нм, а затем постепенно уменьшается до 1 на глубине 29 нм. Таким образом, условная толщина ОГС d составляет около 29 нм. Концентрация Na оценивается в 4–8 ат.%. Элементы, входящие в состав CdNTP содержатся в ОГС в меньших количествах (1–3 ат.% N, 4–8 ат.% P, 1–4 ат.% Cd) и распределяются достаточно равномерно по глубине. Бром присутствует в составе ОГС в следовых количествах – 0.2–0.6 ат. %.

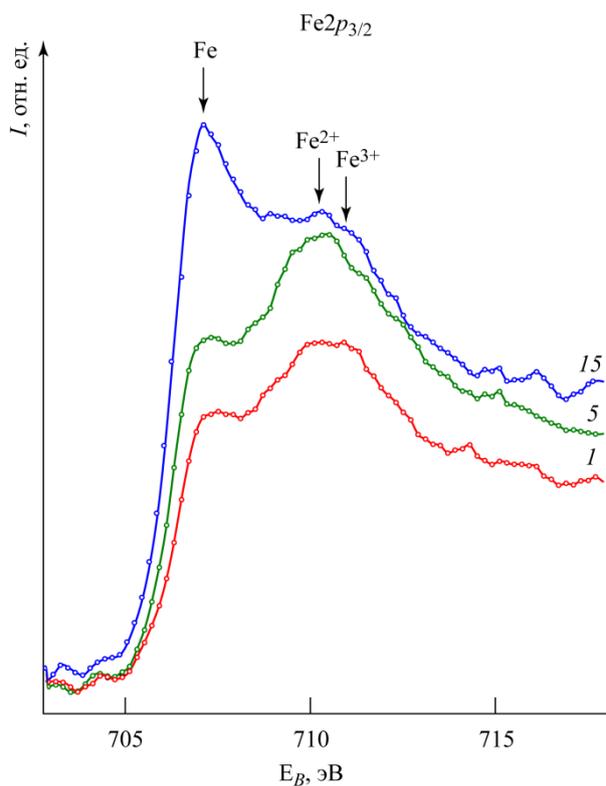


Рис. 5.16. Спектры Fe2p_{3/2}-электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP при $E = 0.1$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах

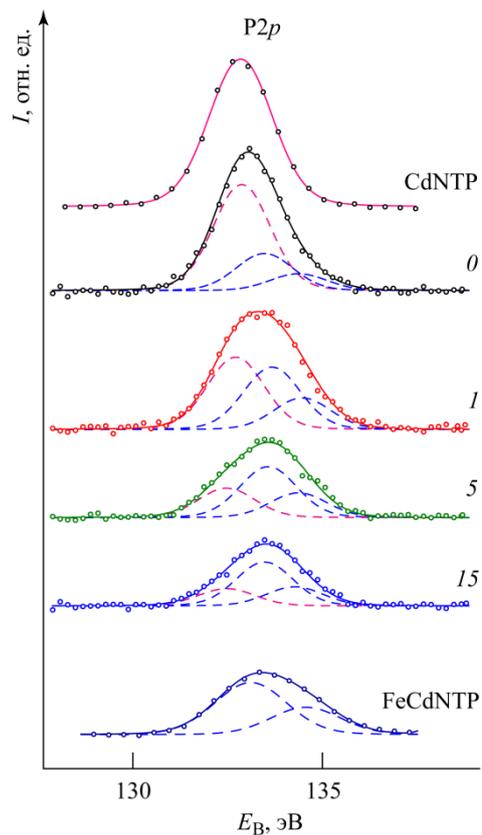


Рис. 5.17. Спектры P2p-электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP при $E = 0.1$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах

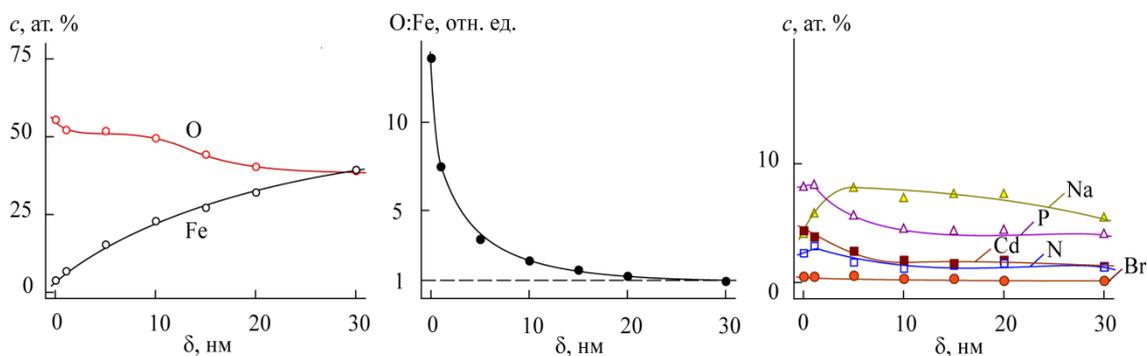


Рис. 5.18. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP при потенциале $E = 0.1$ В. Зависимость концентрации основных элементов c , ат.%, от глубины травления δ , нм

5.4. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP и ионы Г

На рис. 5.19 представлены вольтамперограммы, измеренные для образцов стали СтЗкп в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и 0.05–7 г/дм³ CdNTP [227].

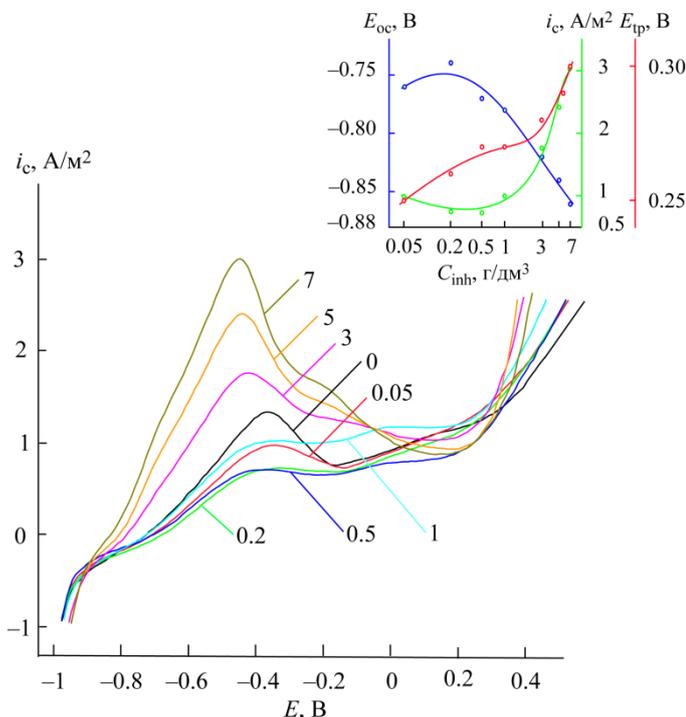


Рис. 5.19. Вольтамперограммы, измеренные при поляризации образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и различных концентраций CdNTP. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. Цифры на вольтамперограммах показывают концентрацию CdNTP в г/дм³. На врезке показаны зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), А/м², потенциала транспассивности E_{tp} (—), В, потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—), В, от концентрации CdNTP C_{inh} , г/дм³ [227]

Величина E_{oc} находится в пределах -0.76 – (-0.86) В и достигает максимального значения при концентрации CdNTP 0.2 г/дм³. Значения i_c оказываются ниже, чем в фоновом растворе, при концентрации CdNTP 0.05–1 г/дм³, минимальные значения i_c наблюдаются при $C_{inh} = 0.05$ –0.2 г/дм³. Добавление CdNTP в количестве 3–7 г/дм³ приводит к резкому возрастанию i . Введение CdNTP в коррозионную среду в количестве 0.05–0.5 г/дм³ незначительно снижает плотность тока в УПО по сравнению с таковой в фоновом растворе, при концентрации CdNTP 1 г/дм³ и более i_p оказывается выше, чем в ББР с добавкой 1.4 ммоль/дм³ Г. На величину E_{tp} добавление CdNTP влияет незначительно: E_{tp} возрастает от 0.25 В при C_{inh} 0.05 г/дм³ до 0.3 В при 7 г/дм³. Таким образом, ингибирующие свойства CdNTP в ББР (рН = 7.4),

содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Г, проявляются в интервале концентраций $0.05\text{--}0.5 \text{ г/дм}^3$, оптимальная концентрация CdNTP в данных условиях – $0.2\text{--}0.5 \text{ г/дм}^3$ [227].

Для подготовки образцов с целью исследования методом РФЭС определены следующие условия: ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов Г и 1 г/дм^3 CdNTP; $E_{\text{oc}} = -0.78 \text{ В}$, $E_{\text{pp}} = -0.37 \text{ В}$, $E = -0.15 \text{ В}$ (УПО), $E = 0.37 \text{ В}$ (область транспассивности).

Фрагменты РФЭ-спектров, полученных для образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Г и 1 г/дм^3 CdNTP при различных значениях анодного потенциала [227] представлены на рис. 5.20. Поверхностные слои, сформированные при -0.78 и -0.37 В содержат значительное количество неокисленного железа ($E_{\text{В}} = 706.7\text{--}707.2 \text{ эВ}$), причем в ОГС, образованном при E_{pp} доля Fe^{2+} ($E_{\text{В}} = 709.3\text{--}710.5 \text{ эВ}$) и Fe^{3+} ($E_{\text{В}} = 710.8\text{--}711.7 \text{ эВ}$) оказывается выше, чем в ОГС, образованном при E_{oc} . При $E = -0.15 \text{ В}$ основным компонентом ОГС является Fe^{3+} , вклад Fe^0 незначителен. Однако в области транспассивности ($E = 0.37 \text{ В}$) ОГС разрушается, что проявляется в наличии интенсивного максимума Fe^0 при $E_{\text{В}} = 706.7\text{--}707.2 \text{ эВ}$. Атомы кислорода в ОГС, сформированных в присутствии Г и CdNTP, входят как в состав оксидов металла ($E_{\text{В}} \approx 530.0 \text{ эВ}$), так и ионов OH^- ($E_{\text{В}} = 532.0\text{--}533.0 \text{ эВ}$). Преобладающей формой являются оксиды железа, наибольшее содержание которых характерно для ОГС, сформированного в УПО. Спектр кадмия представлен спин-орбитальным дублетом с максимумами при $E_{\text{В}}$ около 405 и 412 эВ. Изменения в структуре спектра Cd3d заметить не удаётся из-за малой величины химического сдвига, характерного для кадмия. Максимумы спектров N1s-электронов могут быть отнесены в равной степени как к комплексу CdNTP, так и к комплексу FeCdNTP. В спектрах P2p-электронов имеются составляющая с $E_{\text{В}} = 132.6 \text{ эВ}$, которая может быть отнесена к атомам Р в составе CdNTP, и две составляющих с $E_{\text{В}} = 133.6$ и 134.6 эВ , характерных для атомов фосфора в гетерометаллическом комплексе FeCdNTP. Судя по интенсивности составляющих спектра P2p-электронов, характерных для CdNTP и FeCdNTP, доля FeCdNTP оказывается выше в ОГС, сформированном при E_{pp} по сравнению с ОГС, образованном при E_{oc} . Однако ожидаемого роста содержания в поверхностном слое комплекса FeCdNTP при $E = -0.15 \text{ В}$ не происходит, напротив, наблюдается увеличение интенсивности составляющей с $E_{\text{В}} = 132.6 \text{ эВ}$. Для ОГС, сформированного в области транспассивности при $E = 0.37 \text{ В}$, характерно снижение интенсивности спектра P2p-электронов ввиду разрушения ОГС.

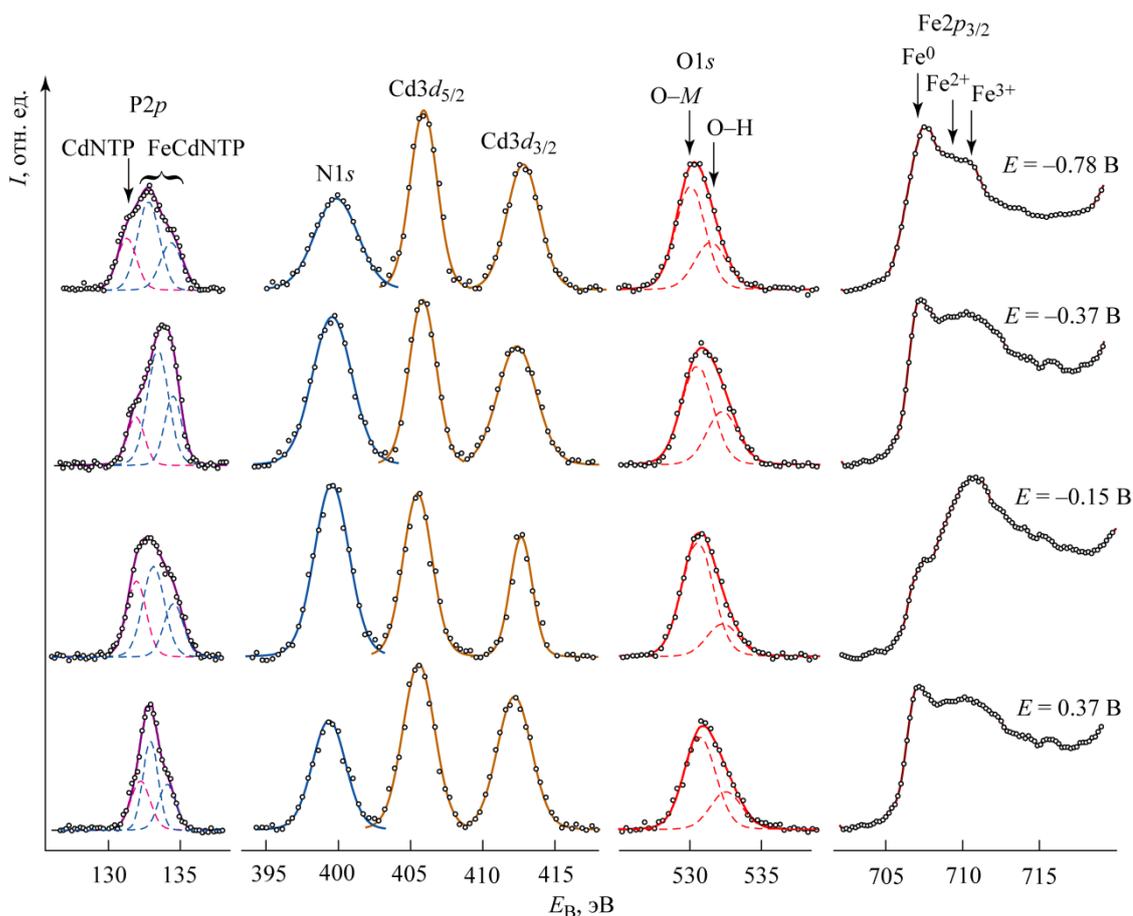


Рис. 5.20. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров образца стали Ст3кп, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ и 1 г/дм^3 CdNTP при различных значениях потенциала E . Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ [227]

На рис. 5.21 приведены спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образца, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 Γ -ионов и 1 г/дм^3 CdNTP, при $E = -0.15 \text{ В}$. На поверхности образца (спектрограмма 0) присутствует окисленное железо (Fe^{3+} и Fe^{2+}). На глубине 1 нм (спектрограмма 1) также преобладает железо в окисленных состояниях +3 и +2 ($E_B = 710.8\text{--}711.7$ и $709.3\text{--}710.5$ эВ), кроме того, появляется плечо, характерное для Fe^0 . На глубинах 5 и 15 нм (спектрограммы 5 и 15) существенно возрастает вклад неокисленного железа – при $E_B = 706.7\text{--}707.2$ эВ наблюдаются интенсивные максимумы [227].

На рис. 5.22 представлены спектры $\text{P}2p$ -электронов, полученные при послойном травлении образца по методике [200], поляризованного в УПО при $E = -0.15 \text{ В}$ в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ и 1 г/дм^3 CdNTP [227]. Очевидно, что на поверхности образца (спектрограмма 0) присутствуют как непрореагировавший CdNTP ($E_B = 132.6$ эВ), так и продукт реакции (2.4) FeCdNTP (составляющие с максимумами интенсивности при 133.6 и 134.6

эВ), причем степень превращения CdNTP в FeCdNTP существенна. На глубинах травления 1 и 5 нм (спектрограммы 1 и 5) степень конверсии CdNTP в гетерометаллический комплекс FeCdNTP возрастает. Тем не менее, даже на глубине 15 нм (спектрограмма 15) реакция (2.4) на завершается полностью – вклад составляющей, характерной для атомов Р в эталонном CdNTP, оказывается соизмеримым с таковыми для атомов Р в FeCdNTP. Степень конверсии CdNTP в FeCdNTP оказывается максимальной в поверхностных слоях ОГС на глубинах 1–5 нм, однако доля не вступившего в реакцию (2.4) CdNTP на глубине 15 нм остаётся существенной [227]. Максимальная доля FeCdNTP в ОГС фиксируется на глубинах 0–5 нм [227].

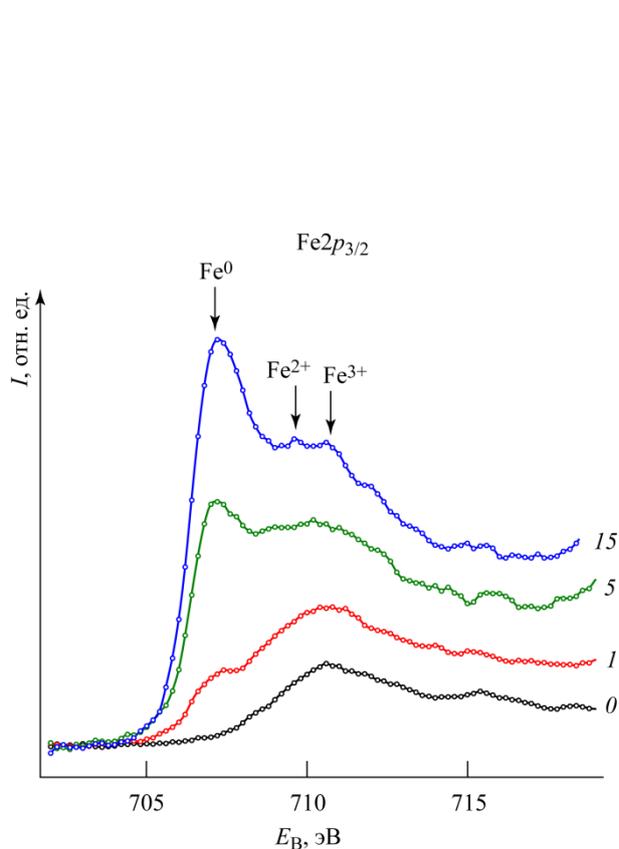


Рис. 5.21. Спектры Fe2p_{3/2}-электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и 1 г/дм³ CdNTP при $E = -0.15$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [227]

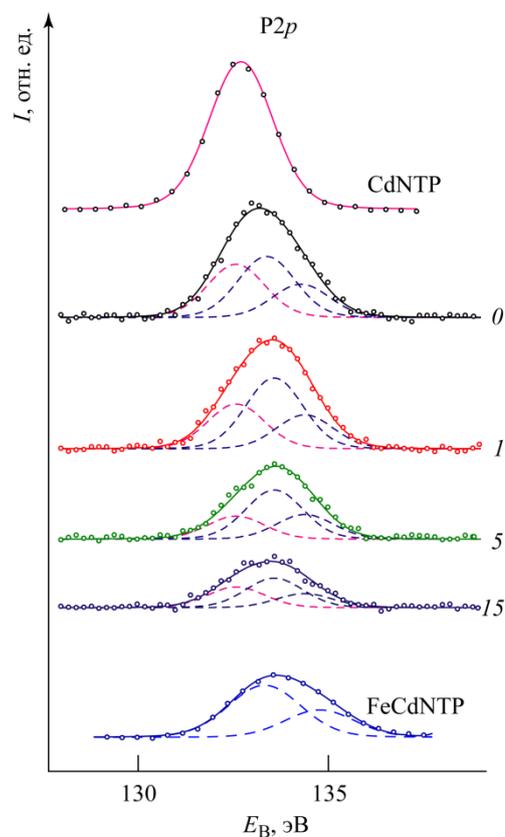


Рис. 5.22. Спектры P2p-электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Г и 1 г/дм³ CdNTP при $E = -0.15$ В. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [227]

При послойном травлении образца, поляризованного при $E = -0.15$ В в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Γ и 1 г/дм³ CdNTP, получены спектры $I3d_{5/2}$ -электронов, представленные на рис. 5.23 [227]. Ионы Γ обнаруживаются не только на поверхности образца, но и во внутренних частях ОГС. Интенсивность максимумов, характерных для иодид-ионов ($E_B = 619.2\text{--}619.3$ эВ), снижается по мере приближения к границе ОГС/металл. На глубине 5 нм в спектре появляются фрагмент, в котором наблюдаются две составляющие с максимумами интенсивности при $E_B = 624.5$ и 625.4 эВ, которые можно отнести к концевым и центральному атомам иода в линейной структуре I_3^- -иона, являющемуся продуктом реакций (3.19), (3.20), (3.22). Эти величины энергий согласуются с литературными данными – ~ 624 и 626 эВ соответственно [228]. По мере приближения к границе ОГС/металл интервал между максимумами составляющих спектра I_3^- уменьшается, и на глубине 30 нм максимум интенсивности спектра приближается к значению 624.5 эВ, характерному для угловой структуры трийодид-иона [228]. С увеличением глубины травления концентрация ионов Γ снижается, а ионов I_3^- , напротив, увеличивается. Процессы с участием ионов Γ и I_3^- схематически представлены на рис. 5.24. По-видимому, адсорбция ионов Γ преимущественно осуществляется на поверхности неокисленного железа, доля которого увеличивается с ростом глубины (см. рис. 5.21). По-видимому, процессы окисления ионов Γ -ионов до I_3^- протекают на поверхности неокисленного железа, хотя нельзя исключать и возможности реакции с участием ОГС (3.22). Последующая десорбция и диффузия в объёме ОГС иона I_3^- , обладающего угловой структурой, сопровождается изомеризацией последнего в линейный ион I_3^- , доля которого возрастает при удалении от границы ОГС/металл [227].

На основании данных РФЭС, полученных при послойном травлении образца, поляризованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Γ и 1 г/дм³ CdNTP при $E = -0.15$ В, построены профили элементного состава поверхностных слоёв (см. рис. 5.25). Доля Fe в поверхностном слое постепенно возрастает от ~ 4 ат.% на поверхности до 43 на глубине 30 нм. Содержание кислорода, напротив, снижается: от ~ 58 ат.% на поверхности до ~ 47 ат.% на глубине 1 нм; на глубинах $1\text{--}15$ нм концентрация O изменяется очень незначительно – от 47 до 42 ат.%; далее эта величина постепенно уменьшается до 33 ат.% на глубине 30 нм. Мольное соотношение O:Fe на поверхности образца составляет ~ 14 , на глубине 30 нм – около 0.8 . Условная толщина ОГС d оценивается в 22 нм. Концентрация элементов, входящих в состав коррозионной среды, на превышает 10 ат.%. Na – $5\text{--}7$; P – $3\text{--}8$; Cd – $1\text{--}4$; N – $1\text{--}3$ ат.%. Эти элементы равномерно распределены в ОГС по глубине. Иод присутствует в незначительных количествах – $0.3\text{--}1.0$ ат.% – причём не только на поверхности, но и во внутренних частях ОГС [227].

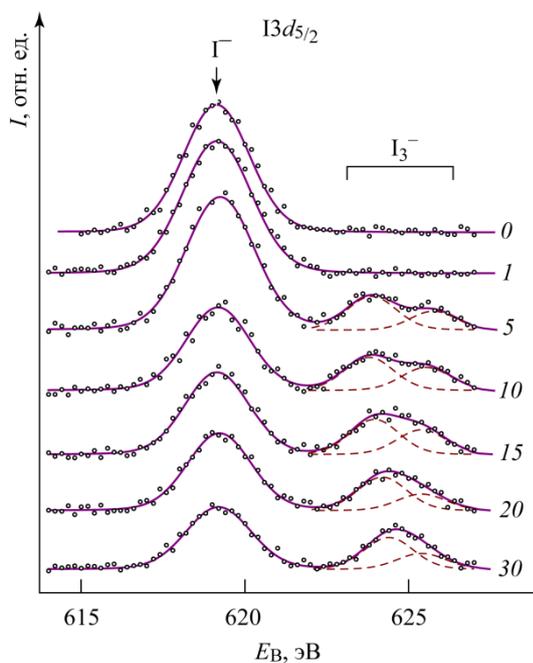


Рис. 5.23. Спектры $3d_{5/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ и 1 г/дм^3 CdNTP при $E = -0.15 \text{ В}$. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах [227]

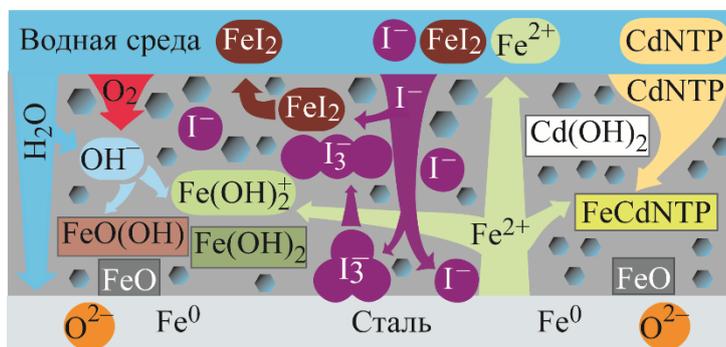


Рис. 5.24. Вероятная схема процесса формирования ОГС на поверхности стали в ББР с добавлением ионов Γ и CdNTP

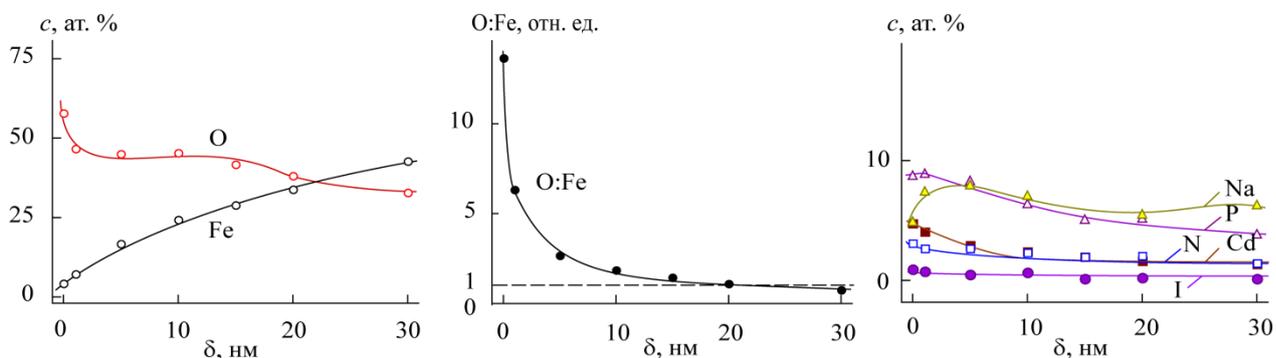


Рис. 5.25. Профили элементного состава поверхностных слоёв образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм^3 Γ и 1 г/дм^3 CdNTP при $E = -0.15 \text{ В}$. Зависимость концентрации основных элементов c , ат. % от глубины травления δ , нм [227]

5.5. Формирование ОГС в ББР, содержащем CdNTP и ионы F⁻

Вольтамперограммы, измеренные для образцов стали СтЗкп в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ и комплекса CdNTP в различных концентрациях, приведены на рис. 5.26. Величина E_{oc} постепенно снижается от -0.71 В при C_{inh} 0.05 г/дм³ до -0.83 В при C_{inh} 7 г/дм³. E_{pp} также имеет тенденцию к снижению с повышением C_{inh} в коррозионной среде. E_{tp} незначительно уменьшается с увеличением концентрации CdNTP. Величина i_c достигает минимального значения при $C_{inh} = 0.2$ г/дм³. Добавки CdNTP в количестве 3–7 г/дм³ существенно повышают i_c , однако при этих же концентрациях CdNTP наблюдаются минимальные значения i_p . С учетом величин i_c , i_p и E_{tp} оптимальная концентрация CdNTP в ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ F⁻-ионов, составляет 0.5 г/дм³.

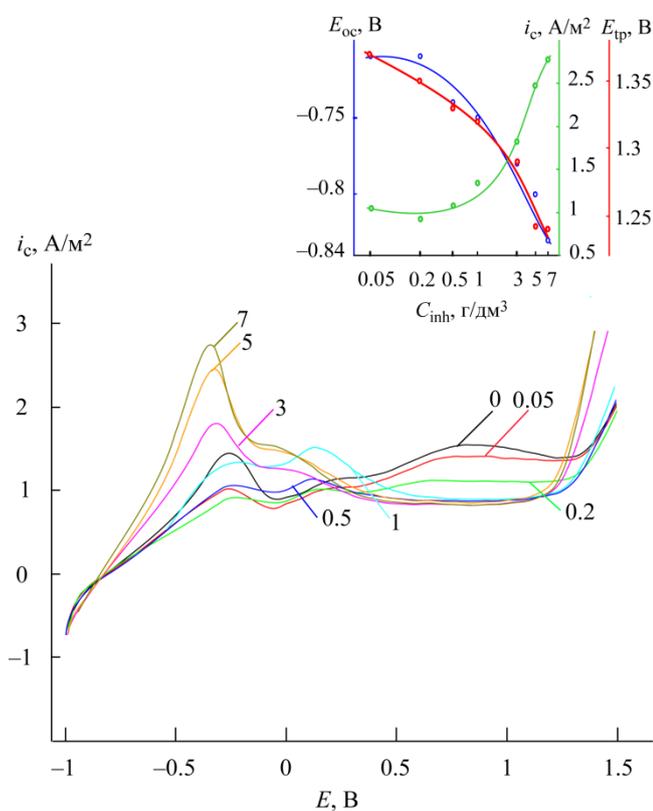


Рис. 5.26. Вольтамперограммы, измеренные при поляризации образцов стали СтЗкп в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов F⁻ и различных концентраций CdNTP. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. Цифры на вольтамперограммах показывают концентрацию CdNTP в г/дм³. На врезке показаны зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (—), А/м², потенциала транспассивности E_{tp} (—), В, потенциала разомкнутой цепи E_{oc} (—), В, от концентрации CdNTP C_{inh} , г/дм³

На рис. 5.27 представлены фрагменты РФЭ-спектров, полученные с поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных при потенциалах -0.1 и 0.8 В (УПО) в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 1 г/дм³ CdNTP. Поверхностные слои содержат, главным образом, Fe^{2+} ($E_B = 709.3-710.5$ эВ); в спектрах $Fe2p_{3/2}$ -электронов ОГС, сформированного при $E = 0.8$ В присутствуют плечи, соответствующие Fe^0 ($E_B = 706.7-707.2$ эВ) и Fe^{3+} ($E_B = 710.8-711.7$ эВ), хотя вклад этих состояний незначителен. В спектрах $O1s$ -электронов наблюдаются максимумы, характерные для атомов кислорода в составе OH^- -групп ($E_B = 532.0-533.0$ эВ). Доля FeCdNTP в ОГС, как и степень конверсии CdNTP в FeCdNTP, оказываются выше для образца, сформированного при более низком значении потенциала. Интенсивности спектров Cd оказываются выше в ОГС, сформированном при $E = 0.8$ В. Интенсивность спектров $F1s$ -электронов существенно выше для образца, поляризованного при $E = -0.1$ В. Таким образом, основными компонентами поверхностных слоёв являются гидроксиды железа(II). ОГС отличаются сплошностью, судя по отсутствию максимумов неокисленного железа. Важным компонентом плёнок является гетерометаллический комплекс FeCdNTP, доля которого возрастает с увеличением потенциала формирования ОГС. Преобладание в составе поверхностных слоёв Fe^{2+} , по-видимому, обусловлено переходом растворимых комплексов $[Fe^{III}F_n]^{3-n}$ в электролит, о чём свидетельствует также снижение интенсивности спектров фтора с увеличением потенциала формирования ОГС.

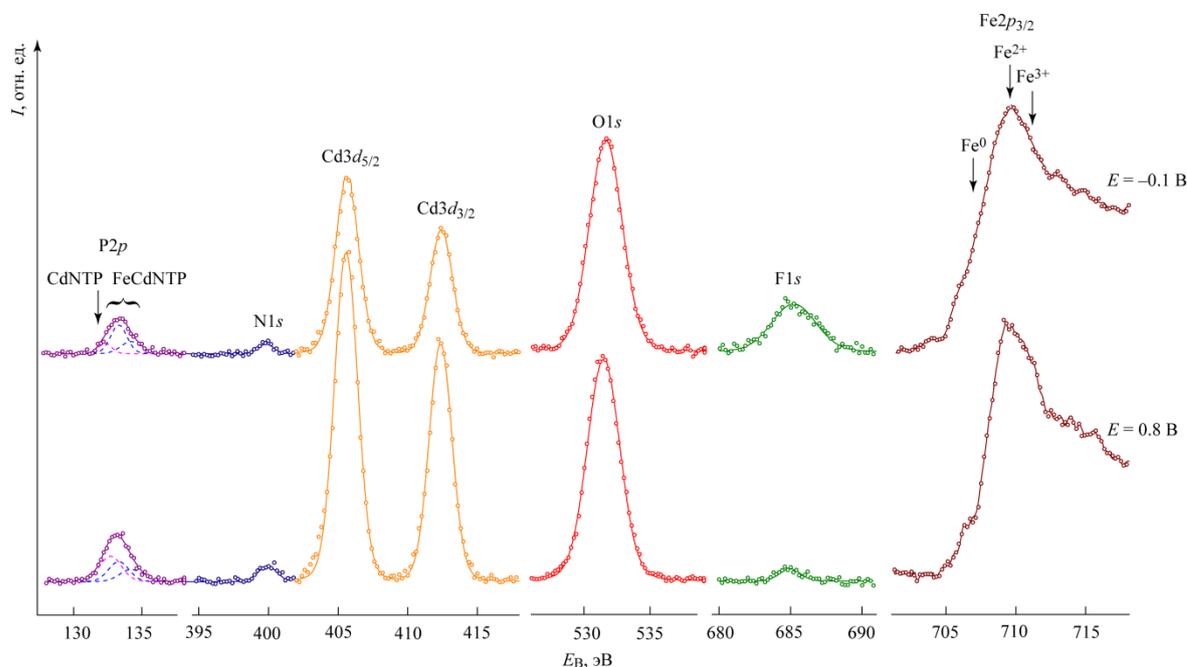


Рис. 5.27. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров образца стали СтЗкп, поляризованного в ББР ($pH = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 1 г/дм³ CdNTP при различных значениях анодного потенциала E . Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ

На рис. 5.28 представлены спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, полученные при послойном травлении поверхности образцов, поляризованных в ББР (рН = 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 1 г/дм³ CdNTP, при $E = -0.1$ В (рис. 5.28, а) и $E = 0.8$ В (рис. 5.27, б).

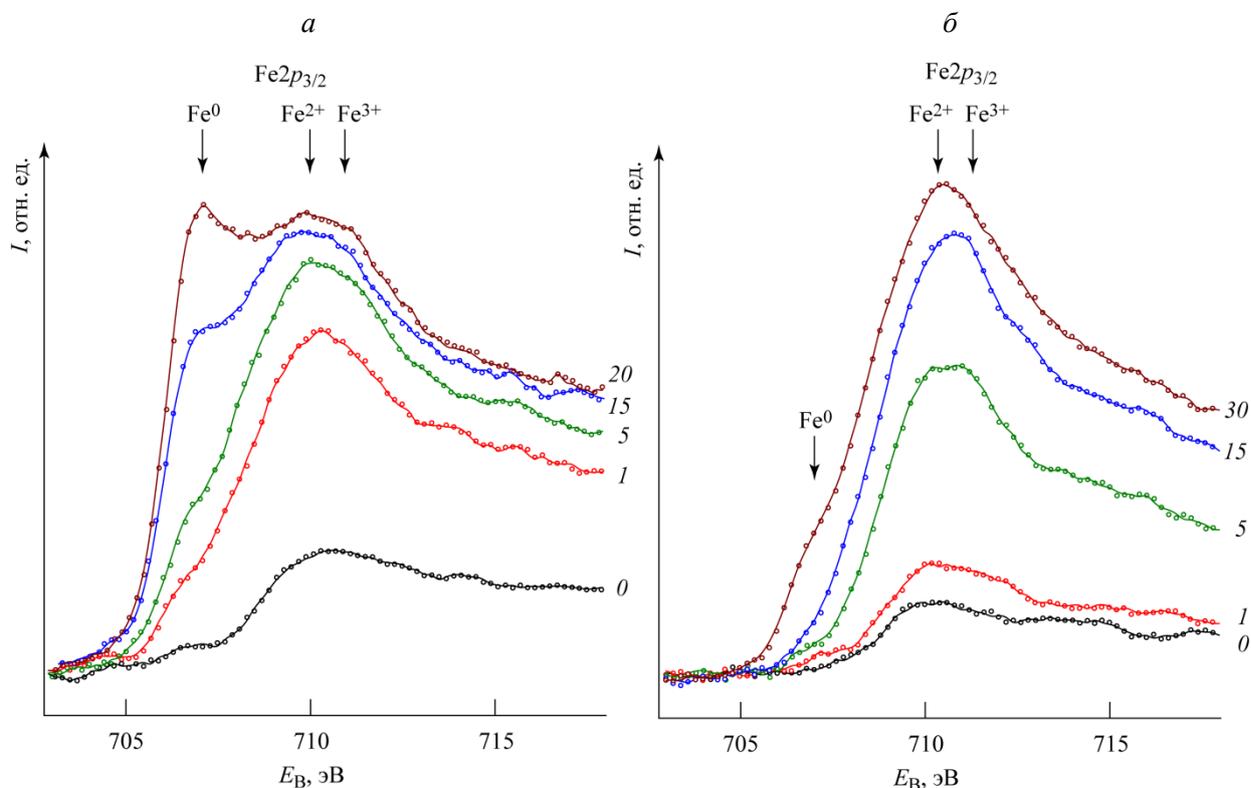


Рис. 5.28. Спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 1 г/дм³ CdNTP при $E = -0.1$ В (а) и $E = 0.8$ В (б). Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах

Поверхностные слои обоих образцов (глубина 0 нм) включают в себя, главным образом, Fe^{2+} и Fe^{3+} ; в спектре образца, сформированного при $E = -0.1$ В, присутствует малоинтенсивный максимум Fe^0 . На глубине 1 нм основным компонентом ОГС, сформированного при -0.1 В, является Fe^{2+} , ОГС, сформированного при 0.8 В, – Fe^{2+} и Fe^{3+} . В ОГС, образованном при $E = -0.1$ В, на глубинах 5–15 нм в значительных количествах присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , а на глубине 20 нм фиксируется интенсивный максимум Fe^0 , причем на этой глубине неокисленное железо является преобладающим компонентом. В ОГС, сформированном при $E = 0.8$ В, основной вклад в спектр $Fe2p_{3/2}$ -электронов вносят Fe^{2+} и Fe^{3+} , на 30 нм – Fe^{2+} . Даже на глубине 30 нм в спектре образца, сформированного при 0.8 В, наблюдается лишь слабовыраженное плечо, характерное для Fe^0 . Таким образом, при более высоком значении потенциала окислительные процессы затрагивают более глубокие слои поверхности образца.

Поверхностные слои (до 5 нм) обоих образцов содержат значительное количество Fe^{2+} , вклад ионов Fe^{3+} в спектр $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов возрастает с увеличением глубины травления.

На рис. 5.29 представлены спектры $P2p$ -электронов, полученные при послойном травлении образцов стали, поляризованных в ББР с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 1 г/дм³ CdNTP при потенциалах -0.1 В и 0.8 В, в соответствии с методикой [200].

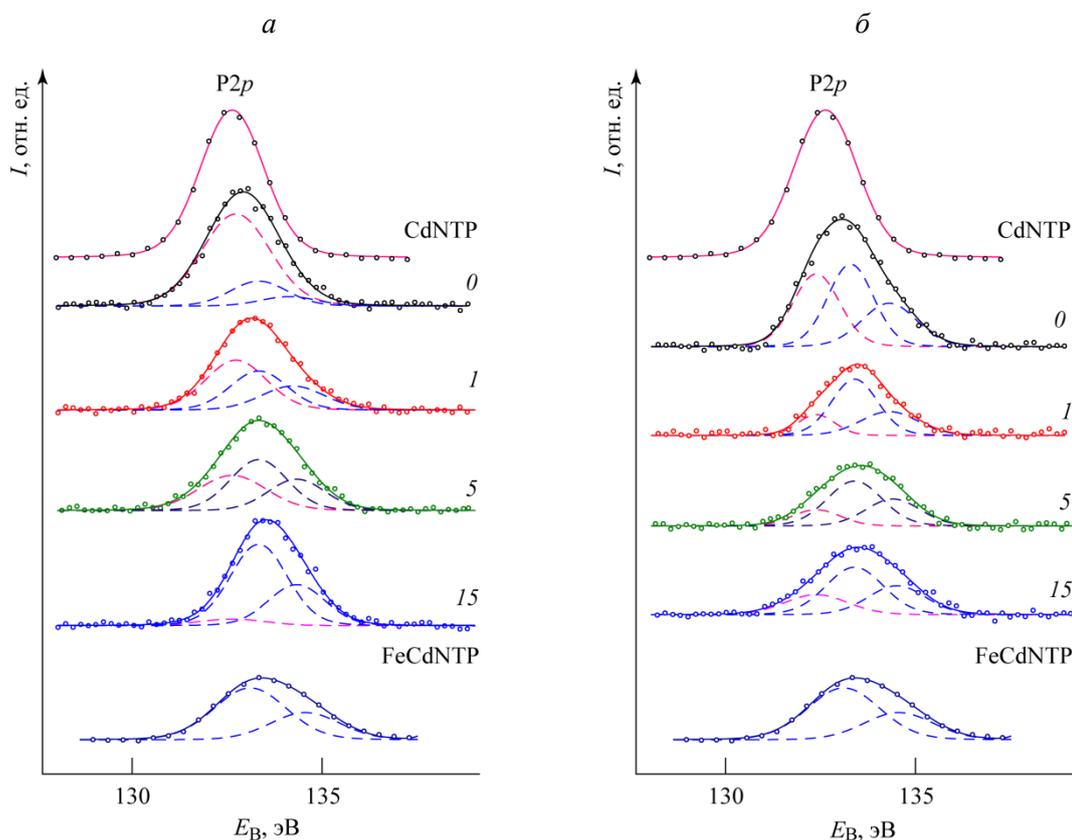


Рис. 5.29. Спектры $P2p$ -электронов, измеренные при послойном травлении поверхности образцов стали СтЗкп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 1 г/дм³ CdNTP при $E = -0.1$ В (а) и $E = 0.8$ В (б). Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Цифры у спектрограмм соответствуют глубине травления в нанометрах

В ОГС, сформированном при $E = -0.1$ В постепенно с увеличением глубины травления снижается доля непрореагировавшего исходного CdNTP ($E_B = 132.6$ эВ) и, соответственно, возрастает доля FeCdNTP ($E_B = 134.6$ и 135.6 эВ) – на глубине 15 нм наблюдается практически полная конверсия CdNTP в гетерометаллический комплекс FeCdNTP. На этой же глубине фиксируется максимальная доля FeCdNTP в ОГС. Вероятно, не глубинах 0–5 нм формируется часть поверхностного слоя с малой диффузионной проницаемостью, которая ограничивает массоперенос (в том числе и CdNTP) во внутренних частях ОГС, благодаря чему обеспечивается практически полная конверсия CdNTP в FeCdNTP. На поверхности об-

разца (0 нм), поляризованного при $E = 0.8$ В, наряду с исходным комплексом CdNTP присутствует соизмеримое количество FeCdNTP и уже на глубине травления 1 нм интенсивность составляющей спектра P2*p*-электронов, соответствующей CdNTP, оказывается существенно ниже составляющих спектра P2*p*-электронов, характерных для FeCdNTP. На глубинах 5–15 нм реакция (2.4) замедляется, в ОГС содержится значительное количество непрореагировавшего CdNTP. В целом, FeCdNTP оказывается равномерно распределён в ОГС на глубинах 0–15 нм. Снижение степени конверсии CdNTP в FeCdNTP в ОГС, сформированном при $E = 0.1$ В, обусловлено, по-видимому, уменьшением доли Fe^{2+} в результате их окисления. Вероятнее всего, при одновременном присутствии в коррозионной среде ионов F^- и CdNTP из двух конкурентных процессов – солевой и координационной пассивации – в приоритете оказывается процесс координационной пассивации.

На рис. 5.30 представлены профили элементного состава поверхности образцов, поляризованных в ББР (рН = 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов F^- и 1 г/дм³ CdNTP при потенциалах –0.1 и 0.8 В. В ОГС, сформированном при $E = -0.1$ В, доля Fe возрастает от ~ 6 ат.% на поверхности до ~ 39 ат.% на глубине 30 нм; концентрация О, напротив, снижается от ~ 61 ат.% на поверхности до ~ 34 ат.% на глубине 30 нм. Примечательно, что на глубинах 5–15 нм наблюдается относительное постоянство концентраций Fe и О, которое можно связать с образованием на поверхности (0–5 нм) части ОГС с повышенным диффузионным сопротивлением. Мольное соотношение О:Fe составляет 11 на поверхности и снижается до 0.9 на 30 нм. Условная толщина ОГС d оценивается в ≈ 24 нм. Элементы Р, N, и Cd равномерно распределены в ОГС по глубине: содержание Р составляет 2–7, N – 2–5, Cd – 1–3 ат.%. Доля F в ОГС возрастает от 0.4 ат.% на поверхности до 4.2 ат.% на глубине 15 нм.

В ОГС, образованном при $E = 0.8$ В, доля Fe повышается от ~ 2 ат.% на поверхности до ~ 41 ат.% на глубине 30 нм, доля же О уменьшается от ~ 67 ат.% на поверхности до ~ 25 ат.% на глубине 30 нм. Мольное соотношение О:Fe на поверхности образца высоко – около 30, на глубине 30 нм эта величина составляет 0.6. Условная толщина ОГС d составляет около 22 нм. На глубинах 5–10 нм можно выделить участок с относительно постоянными долями О и Fe. Концентрация элементов, входящих в состав CdNTP, незначительно снижается от поверхности к глубине и составляет 5–9 ат.% для Р, 1–4 ат.% для N, 2–5 ат.% для Cd. Ионы F^- проникают во внутренние слои ОГС: доля F возрастает от 0.6 ат.% на поверхности до 5.6 ат.% на глубине 30 нм.

Вероятно, при одновременном присутствии в коррозионной среде ионов F^- и комплекса CdNTP процесс координационной пассивации является приоритетным, в то время как солевая пассивация охватывает, в основном, внутренние слои ОГС. Это обстоятельство хорошо согласуется с фактами, что с ростом потенциала формирования ОГС не происходит

уменьшения его толщины в результате процессов депассивации с участием ионов Fe^{3+} и F^- , реализующихся в поверхностных частях ОГС, а доля фтора в ОГС увеличивается.

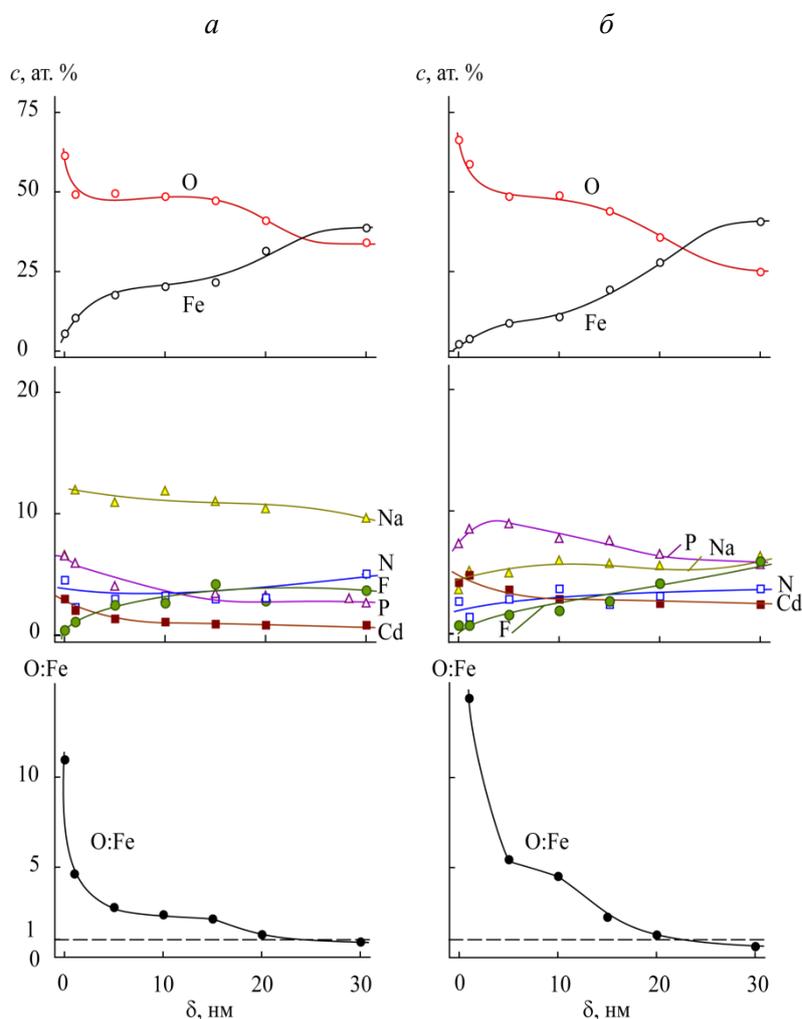


Рис. 5.30. Профили элементного состава поверхностных слоёв образцов стали Ст3кп, поляризованных в ББР ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ F}^-$ и $1 \text{ г/дм}^3 \text{ CdNTP}$ при потенциалах $E = -0.1 \text{ В}$ (*а*) и $E = 0.8 \text{ В}$ (*б*). Зависимость концентрации основных элементов c , ат.%, от глубины травления δ , нм

5.6. Выводы из Главы 5

1. ОГС, формирующиеся в присутствии комплекса CdNTP , содержат труднорастворимые гетерометаллический полиядерный комплекс FeCdNTP и гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Эти соединения колюматируют поры ОГС и понижают его диффузионную проницаемость. Из 1 моль CdNTP образуется $7/8$ моль $\text{Cd}(\text{OH})_2$, что способствует, с одной стороны, формированию ОГС значительной толщины ($d \geq 20 \text{ нм}$ в зависимости от условий формирования), с другой стороны, возрастанию дефектности и диффузионной проницаемости ОГС.

2. Свойства ОГС, сформированных в присутствии CdNTP и ионов Hlg⁻, приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Свойства и состав ОГС, сформированных в ББР с добавками CdNTP и ионов Hlg⁻

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

¹⁾ при C_{inh} = 1 г/дм³

3. ОГС, сформированный в ББР с добавлением CdNTP, характеризуется сплошностью и удовлетворительными защитными свойствами. Степень конверсии CdNTP в гетерометаллический комплекс FeCdNTP в ОГС возрастает с увеличением глубины, но оказывается неполной даже на 15 нм, что, по-видимому, обусловлено стехиометрией реакции (2.4), для которой требуется 7/8 моль ионов Fe²⁺ на 1 моль CdNTP. FeCdNTP оказывается более равномерно распределённым в ОГС по глубине, чем FeZnNTP.

4. В ББР с добавлением 1.4 ммоль/дм³ ионов Cl⁻ и 1 г/дм³ CdNTP формируется ОГС значительной толщины с высокой диффузионной проницаемостью. FeCdNTP оказывается равномерно распределённым в ОГС на глубинах 5–40 нм наравне с непрореагировавшим CdNTP. Также на глубинах 5–40 нм степень конверсии CdNTP в FeCdNTP практически не изменяется.

5. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ и 1 г/дм³ CdNTP, формируется ОГС, частично покрывающий поверхность образца и характеризующийся низкими защитными свойствами. Степень конверсии CdNTP в FeCdNTP возрастает от поверхности образца к границе ОГС/металл. Комплекс FeCdNTP равномерно распределён в ОГС по глубине, его доля максимальна на глубинах 1–15 нм.

6. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов I⁻ и 1 г/дм³ CdNTP, образуется ОГС, частично покрывающий поверхность образца. Защитные свойства такого ОГС низкие. Степень конверсии CdNTP в FeCdNTP оказывается высокой уже на поверхности (0 нм), что обусловлено, по-видимому, повышенной продукцией ионов Fe²⁺ в результате реакций (3.21), (3.22). Доля FeCdNTP в ОГС максимальна на глубинах 1–5 нм. Иод присутствует в ОГС в виде ионов I⁻ и I₃⁻, последние представлены ионами с линейной и угловой конфигурациями.

7. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов F^- и 1 г/дм^3 CdNTP, формируется ОГС, в составе которого присутствуют малорастворимые FeCdNTP , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и FeF_2 . Защитные свойства такого ОГС невысокие, но наилучшие среди ОГС, сформированных в присутствии CdNTP и ионов Hlg^- . В ОГС протекают конкурентные процессы – солевая и координационная пассивации. Вероятнее всего, в приоритете оказывается координационная пассивация. Солевая пассивация с образованием фторидсодержащих фаз, по-видимому, реализуется в более глубоких частях ОГС, что хорошо соотносится с увеличением толщины ОГС, сформированного при большем значении потенциала, и более высокой долей фтора в нём. В ОГС, сформированном при $E = -0.1 \text{ В}$, степень конверсии CdNTP в FeCdNTP, а также доля FeCdNTP оказываются максимальными на глубине 15 нм; напротив, в ОГС, сформированном при $E = 0.8 \text{ В}$, степень конверсии CdNTP в FeCdNTP и доля FeCdNTP максимальны на границе электролит/ОГС.

8. Введение CdNTP в ББР снижает величину E_{oc} с ростом C_{inh} , но практически не влияет на величину $E_{\text{тр}}$. В интервале концентраций $0.025\text{--}0.5 \text{ г/дм}^3$ CdNTP проявляет свои ингибирующие свойства, снижая плотность тока анодного растворения металла. Оптимальная концентрация CdNTP в данных условиях – 0.1 г/дм^3 . Добавки CdNTP в количестве более 1 г/дм^3 стимулируют коррозионные процессы, по-видимому, в результате образования свободной NTP.

9. В ББР, содержащем ионы Hlg^- , увеличение концентрации CdNTP приводит преимущественно к снижению E_{oc} . Величины $E_{\text{тр}}$ с ростом C_{inh} меняются незначительно: в ББР с добавлением ионов Br^- и I^- возрастают, в ББР с добавлением ионов F^- – снижаются. В ББР, содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Br^- , I^- и F^- , ингибирующие свойства CdNTP проявляются в интервале концентраций $0.05\text{--}0.5 \text{ г/дм}^3$; добавки CdNTP в количестве 1 г/дм^3 и более приводят к существенному росту плотностей тока анодного растворения металла. Оптимальная концентрация CdNTP, при которой достигаются максимальные величины E_{oc} и минимальные значения i в этих условиях, – около $0.2\text{--}0.5 \text{ г/дм}^3$. При концентрации ионов Cl^- 1.4 ммоль/дм^3 и более CdNTP неэффективен в качестве ингибитора коррозии. CdNTP проявляет максимальную антикоррозионную активность на участках повышенной продукции ионов железа, таким образом «залечивая» дефекты поверхности.

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 $\text{O}:\text{Fe} \geq 1$, состоящий, главным образом, из оксидов и гидроксидов железа, и подстилающий слой субоксида железа FeO_{1-x} с мольным соотношением $\text{O}:\text{Fe} < 1$. Глубина, на которой достигается мольное соотношение $\text{O}:\text{Fe}$, равное 1, принимается за условную толщину ОГС. Условная толщина ОГС, образованного в ББР ($\text{pH} = 7.4$), составляет около 5 нм. Образование магнетитового слоя возможно после старения начального ОГС.

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

стигается 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 Hlg^- . Ионы Hlg^- 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 Hlg^- , отличаются меньшей диффузионной проницаемостью и лучшими защитными свойствами, чем ОГС, образованные в тех же условиях, но в присутствии CdNTP.

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

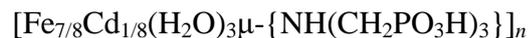
Список сокращений и условных обозначений

- ББР** – боратно-борнокислый буферный раствор
ДБЭ – дифракция быстрых электронов
ИК – ингибиторы коррозии
ИКС – инфракрасная спектроскопия
МСВИ – масс-спектрометрия вторичных ионов
ОГС – оксидно-гидроксидный слой
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РСА – рентгеноструктурный анализ
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СКР – спектроскопия комбинационного рассеяния
СТМ – сканирующая туннельная микроскопия
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
УПО – условно пассивная область
ХСЭ – хлоридсеребряный электрод
XANES – поглощение рентгеновского излучения вблизи краевой структуры/структуры ближнего поглощения рентгеновских лучей

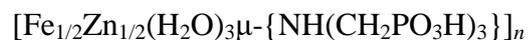
Сокращённые обозначения химических соединений

- ДМСО** – $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, диметилсульфоксид
CdNTP – $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гептагидрат нитрило-трис-метилефосфонатоаквакадмата тетранатрия
НEDP – 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$
НMDATP – гексаметилендиаминтетраметилефосфоновая кислота, $(\text{CH}_2)_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)\}_2$
Hlg⁻ – F^- , Cl^- , Br^- , I^-
FeNTP – нитрило-трис-метилефосфонато-триаква-железо(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]$

FeCdNTP – гетерометаллический полиядерный комплекс,



FeZnNTP – гетерометаллический полиядерный комплекс,



IDMP – имино-*бис*-метилфосфоновая кислота, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$

NTP – нитрило-*трис*-метиленфосфоновая кислота, $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$

ZnNTP – тридекагидрат нитрило-*трис*-метиленфосфонатоцинката тетрагидратом натрия,



Обозначения

ПР – произведение растворимости

C – концентрация

C_{inh} – концентрация ингибитора

d – условная толщина ОГС

E – потенциал

E_{B} – энергия связи

E_{oc} – потенциал разомкнутой цепи

E_{pp} – потенциал начала активно-пассивного перехода

E_{F} – потенциал окончания активно-пассивного перехода

E_{pit} – потенциал питтингообразования

E_{tp} – потенциал транспассивности

I – интенсивность потока фотоэлектронов

i_{c} – критическая плотность тока

i_{p} – плотность тока в пассивной области

$i_{\text{p, min}}$ – минимальная плотность тока в пассивной области

K_{y} – константа устойчивости

r – ионный радиус

δ – глубина травления

ΔH_{hyd} – энтальпия гидратации

ΔG_{ads} – свободная энергия Гиббса адсорбции

η_{B} – абсолютная жёсткость

Список литературы

1. Heusler, K. E. Electrochemical corrosion nomenclature (Recommendations 1988) / K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti // *Pure and Applied Chemistry*. 1989. – V. 61, № 1. – P. 19–22.
2. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. Москва: Металлургия, 1976. – 472 с.
3. Lomonosow, M. Dissertatio de actione menstruorum chymicorum in genere / M. Lomonosow // *Novi Commentarii Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae*. –1750. – № 1. – P. 245–266.
4. Keir, J. Experiments and Observations on the Dissolution of Metals in Acids, and Their Precipitations; with an Account of a New Compound Acid Menstruum, Useful in Some Technical Operations of Parting Metals / J. Keir // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1790. – V. 80. – P. 359-384.
5. Faraday, M. Experimental Researches in Electricity. Volume 2 / M. Faraday. – New York: Dover Pub., 1965. – 603 p.
6. Delplanke, J. L. Anodic Oxidation of Iron and Cathodic Reduction of the Anodic Film: a Review / J. L. Delplanke // *Surf. Technol.* – 1983. – V. 20. – P. 71-81.
7. Томашов, Н. Д. Пассивность и защита металлов от коррозии / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова // Москва: Изд-во «Наука», 1965. – 208 с.
8. Searson, P.C. Analysis of the photoelectrochemical response of the passive film on iron in neutral solutions / P. C. Searson, R. M. Latanision, U. Stimming // *J. Electroch. Soc.* – 1988. – V. 135, № 6. – P. 1358-1363.
9. Vetter, K. J. General kinetics of passive layers on metals / K. J. Vetter // *Electrochim. Acta*. – 1971. – V. 16. – P. 1923-1937.
10. Bardwell, J. A. Use of 18 O/SIMS and electrochemical techniques to study the reduction and breakdown of passive oxide films on iron / J. A. Bardwell, B. MacDougall, M. J. Graham // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – V. 135. – P. 413-418.

11. Tomlinson, L. Mechanism of corrosion of carbon and low alloy ferritic steels by high temperature water / L. Tomlinson // *Corrosion (NACE)*. – 1981. – V. 37, № 10. – P. 591-596.
12. Nagayama, M. The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution I. The Nature and Composition of the Passive Film / M. Nagayama, M. Cohen // *J. Electroch. Soc.* – 1962. – V. 109, № 9. – P. 781-790.
13. Nagayama, M. The anodic oxidation of iron in a neutral solution II. Effect of ferrous ion and pH on the behavior of passive iron / M. Nagayama, M. Cohen // *J. Electroch. Soc.* – 1963. – V. 110, № 6. – P. 670-680.
14. Chen, C.-T. The Nature of the Passive Film on Iron / C.-T. Chen, B. D. Cahan // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129, № 1. – P. 17-26.
15. Cohen, M. The Cathodic Reduction of γ -FeOOH, γ -Fe₂O₃, and Oxide Films on Iron / M. Cohen, K. Hashimoto // *J. Electrochem. Soc.* – 1974. – V. 121, № 1. – P. 42-45.
16. Tsuru, T. A resistometric study of the passive film on an evaporated iron electrode / T. Tsuru, S. Haruyama // *Corros. Sci.* – 1976. – V. 16, № 9. – P. 623–635.
17. Rauscher, A. Effect of cathodic pretreatment on the passivation of iron in neutral solution / A. Rauscher, H. Konno, M. Nagayama // *Electrochim. Acta.* – 1977. – V. 22, № 8. – P. 823–827.
18. Seo, M. Auger analysis of the anodic oxide film on iron in neutral solution / M. Seo, M. Sato, J. B. Lumsden, R.W. Staehle // *Corros. Sci.* – 1977. – V. 17. – P. 209-217.
19. Bardwell, J. A. Use of 18 O/SIMS and electrochemical techniques to study the reduction and breakdown of passive oxide films on iron / J. A. Bardwell, B. MacDougall, M. J. Graham // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – V. 135. – P. 413-418.
20. Bockris, J. O. Mechanism of film growth and passivation of iron as indicated by transient ellipsometry / J. O. Bockris, M. Genshaw, V. Brusic // *Symposia of the Faraday Society.* – 1970. – V. 4. – P. 177-191.
21. Bockris, J. O. The mechanism of the passivation of iron in neutral solutions: An ellipsometric and coulometric investigation / J. O. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusic, H. Wroblowa // *Electrochim. Acta.* – 1971. – V. 16, № 11. – P. 1859-1894.
22. Nieuwoudt, M. K. The growth of the passive film on iron in 0.05M NaOH studied in situ by Raman microspectroscopy and electrochemical polarization. Part II: In situ Raman spectra of the passive film surface during growth by electrochemical polarization / M. K. Nieuwoudt, J. D. Comins, I. Cukrowski // *J. Raman Spectrosc.* – V. 42, № 6. – P. 1353-1365.
23. Harrington, S. P. The structure and electronic properties of passive and prepassive films of iron in borate buffer / S. P. Harrington, F. Wang, T. M. Devine // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55, № 13. – P. 4092–4102.

24. Rahner, D. Fe_3O_4 as part of the passive layer on iron / D. Rahner // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86-88. – P. 865–871.
25. Davenport, A. J. In Situ XANES Study of Galvanostatic Reduction of the Passive Film on Iron / A. J. Davenport, J. A. Bardwell, M. V. Carissima // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – V. 142, № 3. – P. 721-724.
26. Davenport, A. J. High resolution in situ XANES investigation of the nature of the passive film on iron in a pH 8.4 borate buffer / A. J. Davenport, M. Sansone // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – V. 142. – P. 725-730.
27. Graham, M. J. The application of surface techniques in understanding corrosion phenomena and mechanisms / M. J. Graham // *Corrosion Science*. – 1995. – V. 37, № 9. – P. 1377–1397.
28. Chen, C.-T. The nature of the passive film on iron. I. Automatic ellipsometric spectroscopy studies / C.-T. Chen, B. D. Cahan // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129. – P. 17–26.
29. Cahan, B. D. The nature of the passive film on iron. II. A-C impedance studies / B. D. Cahan, C.-T. Chen // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129. P. 474–480.
30. Cahan, B. D. The nature of the passive film on iron. III. The chemi-conductor model and further supporting evidence / B. D. Cahan, C.-T. Chen // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129. – P. 921–925.
31. Kuroda, K. Electron diffraction study of the passive film on iron / K. Kuroda, B. D. Cahan, Gh. Nazri, E. Yeager, T.E. Mitchell // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129. – P. 2163–2169.
32. Hara, N. The study of the passivation films on Fe-Cr alloys by modulation spectroscopy / N. Hara, K. Sugimoto // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – V. 126. – P. 1328–1334.
33. Kerkar, M. In situ structural studies of the passive film on iron and iron/chromium alloys using X-ray absorption spectroscopy / M. Kerkar, J. Robinson, A. J. Forty // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1990. – V. 89. – P. 31-40.
34. Schmuki, P. In situ X-ray absorption near-edge spectroscopic study of the cathodic reduction of artificial iron oxide passive films / P. Schmuki, S. Virtanen, A. J. Davenport, C. M. Vitus // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143, № 2. – P. 574-582.
35. Oblonsky, L. A surface enhanced raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel / L. Oblonsky, T. Devine // *Corros. Sci.* – 1995. – V. 37. – P. 17–41.
36. Sato, N. Thickness and structure of passive films on iron in acidic and basic solution / N. Sato, T. Noda, K. Kudo // *Electrochim. Acta*. – 1974. – V. 19. – P. 471–475.

37. Sato, N. Depth analysis of passive films on iron in neutral borate solution / N. Sato, K. Kudo, R. Nishimura // *J. Electrochem. Soc.* – 1976. V. 123. – P. 1419–1423.
38. Leibenguth, J.-L. The Anodic Deposition of Oxide Films on Platinum from Ferrous Sulfate Solutions / J.-L. Leibenguth, M. Cohen // *J. Electrochem. Soc.* – 1972. – V. 119, № 8. – P. 987–991.
39. Robertson, J. The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel / J. Robertson // *Corros. Sci.* – 1989. – V. 29. – P. 1275–1291.
40. Ryan, M. P. An STM study of the passive film formed on iron in borate buffer solution / M. P. Ryan, R. C. Newman, G. E. Thompson // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – V. 142, № 10. – P. L177-L179.
41. Toney, M. Atomic Structure of the Passive Oxide Film Formed on Iron / M. Toney, A. Davenport, L. Oblonsky, M. Ryan, C. Vitus // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 79, № 21. P. 4282–4285.
42. Davenport, A. J. The Structure of the Passive Film That Forms on Iron in Aqueous Environments / A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, M. F. Toney // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. V. 147, № 6. – P. 2162–2173.
43. Nieuwoudt, M. K. The growth of the passive film on iron in 0.05 M NaOH studied in situ by Raman microspectroscopy and electrochemical polarization. Part II: In situ Raman spectra of the passive film surface during growth by electrochemical polarization / M. K. Nieuwoudt, J. D. Comins, I. Cukrowski // *J. Raman Spectrosc.* – 2010. – V. 42, № 6. P. 1353–1365.
44. Xu, L. Structural characteristics and chloride intrusion mechanism of passive film / L. Xu, P. Wu, X. Zhu, G. Zhao, X. Ren, Q. Wei, L. Xie // *Corros. Sci.* – V. 207. – Article number 110563.
45. Holmes, W. Silver staining of nerve axons in paraffin sections / W. Holmes // *The Anatomical Record.* – 1943. V. 86. P.157–187.
46. Delplancke, J. L. Anodic oxidation of iron and cathodic reduction of the anodic film: a review / J. L. Delplancke // *Surface Technology.* – 1983. – V. 20. – P. 71-81.
47. Ogura, K. Iron passivation in various buffer solutions / K. Ogura // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – V. 79. – P. 149–157.
48. MacDougall, B. Passivation of Iron in Sulfate, Perchlorate, and Borate Solutions: Role of Borate in the Passivation Process / B. MacDougall // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – V. 135, № 10.
49. Scharifker, B. R. Adsorption of borate ions on passive iron: An in-situ SNIFTIRS-FTIRRAS study. *Surface Science* / B. R. Scharifker, M. A. Habib, J. L. Carbajal, J. O. Bockris. – 1986. – V. 173, № 1. P. 97–105.

50. Martini, E. M. A. Passivation of Iron in Solutions Containing Borate Using Rotating Ring-Disc Measurements / E. M. A. Martini, I. L. Muller // *J. Braz. Chem. Soc.* – 1999. – V. 10, № 6. P. 505-511.

51. Demetriou, A. Adsorption of boron on iron-oxide in aqueous solutions / A. Demetriou, I. Pashalidis // *Desalination and Water Treatment.* – 2012. – V. 37, № 1-3. – P. 315–320.

52. Zhou Y., Wen T., Jin E., Jia D., Mao F., Yu J. Effect of the Competitive Adsorption of Borate and Chloride Ions on the Breakdown Potential of Iron // 2018. – *International Journal of Electrochemical Science.* – V. 13. – P. 12085–12098. doi:10.20964/2018.12.60.

53. Guo, D. Borate Configuration and Surface Pre-Functionalization Effects on the Boronizing Behavior and Corrosion Inhibition / D. Guo, H. Hou, J. Cui, Yu. Pei, L. Hou // *Corros. Sci.* – 2024. – V. 234. – Article number 112149.

54. Vetter, K.J. Über den Zustand des passiven Eisens, insbesondere in Salpetersäure / K. J. Vetter // *Z. Elektrochem.* – 1951. – Bd. 55. – S. 274-280.

55. Bonhoeffer, K. F. Über die elektrolytische und die chemische Passivierung und Aktivierung von Eisen / K. F. Bonhoeffer, U. F. Franck // 1951. – *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie.* – Bd. 55. – S. 180–184.

56. Franck, U. F. Zur Korrosion des passiven Eisens in Schwefelsäure / U. F. Franck, K. G. Weil // *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1952. – Bd. 56. – S. 814–822.

57. Vetter, K. J. Der Aktivzustand und die spontane Repassivierung von stromaktiviertem Eisen in Salpetersäure / K. J. Vetter // *Z. Elektrochem.* – 1952. – Bd. 56. – S. 106-115.

58. Vetter, K. J. Das elektrische Feld innerhalb der Passivschicht des Eisens / K. J. Vetter // *Z. Elektrochem.* – 1954. – Bd. 58. – S. 230-237.

59. Vetter, K. J. Die Korrosion des passiven Eisens in saurer Lösung / K. J. Vetter // *Z. Elektrochem.* – 1955. – Bd. 59. – S. 67–72.

60. Weil, K. G. Zur Passivität des Eisens in neutralen und schwach sauren Lösungen / K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer // *Z. phys. Chem.* – 1955. – Bd. 4. – S. 175–191.

61. Engell, H. J. Die Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfraßstellen auf passiven Eisenelektroden / H. J. Engell, N. D. Stolica // *Z. Phys. Chem. Neue Folge.* – 1959. – Bd. 20. – S. 113–120.

62. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер – Москва: Химия, 1967. – 895 с.

63. Vetter, K. J. Kinetics of layer formation and corrosion processes of passive iron in acid solutions / K. J. Vetter, F. Gorn // *Electrochim. Acta.* – 1973. – V. 18. – P. 321–326.

64. Strehblow, H.-H. Determination of the growth of corrosion pits on iron and nickel in an early stage of development and its relation to the metal dissolution in concentrated chloride media / H.-H. Strehblow, J. Weners // *Z. Phys. Chem. Neue Folge*. – 1975. – Bd. 98. – S. 199–214.

65. Stimming, U. The Capacity of Passivated Iron Electrodes and the Band Structure of the Passive Layer / U. Stimming, J. Schultze // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* – 1976. – Bd. 80. S. 1297–1302.

66. Попов, Ю. А. Металлы в пассивном состоянии / Ю. А. Попов // *Защита металлов*. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 568–583.

67. Попов, Ю. А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов / Ю. А. Попов // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 5. – С. 435–451.

68. Macdonald, D. D. Theory of steady-state passive films / D. D. Macdonald, M. Urquidí-Macdonald // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137. – P. 2395–2402.

69. Macdonald, D. D. The point defect model for the passive state / D. D. Macdonald // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139. – P. 3434–3449.

70. Макдональд, Д. Д. Некоторые работы в области пассивности металлов: развитие модели точечных дефектов для роста пассивных пленок / Д. Д. Макдональд // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 259–284.

71. Алексеев, В. И. Механизм пассивации при коррозии металлов / В. И. Алексеев, М. М. Перкас, В. С. Юсупов, Г. Ю. Лазаренко // *ЖФХ*. – 2013. – Т. 87, № 8. – С. 1391–1397.

72. Розенфельд, И. Л. Атмосферная коррозия металлов / И. Л. Розенфельд. – Москва: Изд-во АН СССР, 1960. – 372 с.

73. Колотыркин, Я. М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов / Я. М. Колотыркин // *Успехи химии*. – 1962. – Т. 31, вып. 3. – С. 321–335.

74. Hoar, T. P. Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions / T. P. Hoar, W. R. Jacob // *Nature*. – 1967. – V. 216. – P. 1299–1301.

75. Uhlig, H. H. Adsorbed and reaction-product films on metals / H. H. Uhlig // *J. Electrochem. Soc.* – 1950. – V. 97. – P. 215C–220C.

76. Uhlig, H. H. Pitting of 18–8 stainless steel in ferric chloride inhibited by nitrates / H. H. Uhlig, J. R. Gilman // *Corrosion*. – 1964. – V. 20. – P. 289t–292t.

77. Heusler, K. E. Kinetics of pit initiation at passive iron / K. E. Heusler, L. Fischer // *Werkst. Korros.* – 1976. – V. 27. – P. 551–556.

78. Traunbenberg, S.E. The influence of chloride and sulphate ions on the corrosion of iron in sulphuric acid / S. E. Traunbenberg, R. T. Foley // *J. Electrochem. Soc.* – 1971. – V. 118. – P. 1066–1070.

79. Khalil, W. The thinning of the passive layer of iron by halides / W. Khalil, S. Haupt, H.-H. Strehblow // *Materials and Corrosion/Werkstoffe Und Korrosion*. – 1985. – V. 36, № 1. P. 16–21.
80. Okada, T. Halide nuclei theory of pit initiation in passive metals / T. Okada // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – V. 131. – P. 241-247.
81. Okada, T. A two-step initiation hypothesis of pitting corrosion in passive metals / T. Okada // *Corros. Sci.* – 1990. – V. 31. – P. 453-458.
82. Evans, U. R. The passivity of metals. Part. I. The isolation of the protective film / U. R. Evans // *J. Chem. Soc.* – 1927. P. 1020-1040.
83. Hoar, T. P. The relationships between anodic passivity, brightening and pitting / T. P. Hoar, D. C. Mears, G. P. Rothwell // *Corros. Sci.* – 1965. – V. 5. – P. 279-289.
84. Pou, T. E. Passive films on iron: the mechanism of breakdown in chloride containing solutions / T. E. Pou, O. J. Murphy, V. Young, J. Bockris, L. Tongson // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – V. 131. – P. 1243-1251.
85. Vetter, K. J. Entstehung und gestalt von korrosionslöchern bei lochfraß an eisen und theoretische folgerungen zur lochfraßkorrosion / K. J Vetter., H. H. Strehblow // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1970. – V. 74. – P. 1024-1035.
86. Sato, N. A theory for breakdown of anodic oxide films on metals / N. Sato // *Electrochim. Acta.* – 1971. – V. 16. – P. 1683-1692.
87. Hoar, T. P. The production and breakdown of the passivity of metals / T. P. Hoar // *Corros. Sci.* – 1967. – V. 7 – P. 341-355.
88. Galvele, J. R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals / J. R. Galvele // *J. Electrochem. Soc.* – 1976. – V. 123. – P. 464-474.
89. Burstein, G. T. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel / G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin // *Corros. Sci.* – 1993. – V. 35. P. 57–62.
90. Yazdanfar, K. Film conversion and breakdown processes on carbon steel in the presence of halides / K. Yazdanfar, X. Zhang, P. G. Keech, D. W. Shoesmith, J. C. Wren // *Corros. Sci.* – 2010. – V. 52, № 4. – P. 1297–1304.
91. Kappes, M. A. Localized corrosion and stress corrosion cracking of stainless steels in halides other than chlorides solutions: a review / M. A. Kappes. // *Corros. Rev.* – 2019. – V. 38, № 1. – P. 1–24.
92. Kolotyркин, Ja. M. Pitting corrosion of metals / Ja. M. Kolotyркин // *Corrosion*. – 1963. – V. 19, № 8. – P. 261t–268t.

93. Strehblow, H.-H. Pitting potentials and inhibition potentials of iron and nickel for different aggressive and inhibiting anions / H.-H. Strehblow, B. Titze // *Corrosion Science*. – 1977. – V. 17. – P. 461–472.
94. Tousek, J. Eisenlochfrass in Alkalischen Halogenidlösungen / J. Tousek // *Corros. Sci.* – 1975. – V. 15. – P. 147–154.
95. De Castro, M.A.C. The corrosion and passivation of iron in the presence of halide ions in aqueous solution / M.A.C. De Castro, B. E. Wilde // *Corros. Sci.* – 1979. – V. 19, № 11. – P. 923–936.
96. Janik-Czachor, M. An Assessment of the Processes Leading to Pit Nucleation on Iron / M. Janik-Czachor // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – V. 128, № 12. – P. 513C–520C.
97. Ogura, K. Pit Formation in the Cathodic Polarization of Passive Iron II. Effects of Anions / K. Ogura, T. Ohama // *Corrosion*. – 1981. – V. 37. – P. 569–574.
98. Vásquez Moll, V.D. The kinetics and mechanism of the localized corrosion of mild steel in neutral phosphate-borate buffer containing sodium fluoride / V. D. Vásquez Moll, C. A. Acosta, R. C. Salvarezza, H. A. Videla, A. J. Arvia // *Corros. Sci.* – 1985. – V. 25. – P. 239–252.
99. Szklarska-Smialowska, Z. Pitting and crevice corrosion / Z. Szklarska-Smialowska. – Houston: NACE International, 2005. – 88 p.
100. Tzaneva, B.R. Effect of halide anions and temperature on initiation of pitting in Cr–Mn–N and Cr–Ni steels / B. R. Tzaneva, L. B. Fachikov, R. G. Raicheff // *Corros. Eng. Sci. Technol.* – 2006. – V. 41. – P. 62–66.
101. Pahlavan, S. Pitting Corrosion of martensitic stainless steel in halide bearing solutions / S. Pahlavan, S. Moazen, I. Taji, K. Saffar, M. Hamrah, M.H. Moayed, S. Mollazadeh Beidokhti // *Corros. Sci.* – 2016. – V. 112. – P. 233–240.
102. Salih, S.M. Comparison of Aggressiveness Behavior of Chloride and Iodide Solutions on 304 and 304L Stainless Steel Alloys / S. M. Salih, I. K. Shakir, A. M. A. Al-Sammarraie // *Mater. Sci. Appl.* – 2017. – Vol. 8, № 12. – P. 889–898.
103. Колотыркин, Я. М. К вопросу об активации железа ионами галоидов / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман // *Докл. АН СССР*. – 1965. – Т. 62, № 2. – С. 376–379.
104. Chapman, A. W. The influence of a soluble fluoride on the corrosion of iron / A. W. Chapman // *J. Chem. Soc.* – 1930. – V. CXCVIII. – P 1546–1550.
105. Singh, D.D. Fluoride induced corrosion of steel rebars in contact with alkaline solutions, cement slurry and concrete mortars / D. D. Singh, R. Ghosh, B. Singh // *Corros. Sci.* – 2002. – V. 44. – P. 1713–1735.

106. Trompette, J. L. Implications of the kosmotrope/chaotrope nature of the anions on the breakdown of passivity of iron by halides / J. L. Trompette // *Corros. Sci.* – 2014. – V. 82. – P. 108–114.
107. Parr, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity / R. G. Parr, R. G. Pearson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – P. 7512–7516.
108. Guo, L. Specific Adsorption of Halide Ions on Iron Surface: A Combined Electrochemical and Monte Carlo Simulation Investigation / L. Guo, Y. Ou, X. Shen, S. Kaya, W. Shi, R. Zhang, X. Zheng, J. Wang // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2017. – V. 12. – P. 7064–7074.
109. Ghanbari, E. The Influence of Halide Ions on the Passivity Breakdown of Carbon Steel Based on the Point Defect Model / E. Ghanbari, A. Saatchi, D. Kovalov, B. Kursten, D. D. Macdonald // *Conference: CORROSION 2018.* – Phoenix: Phoenix Convention Center, 2018. – Paper № 11025.
110. Rumble, J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / J. Rumble. – 99th ed. – Boca Raton: CRC Press, 2018. – 1550 p. – ISBN 978-1138561632.
111. Рысс, И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И. Г. Рысс. – Москва: Госхимиздат, 1956. – 720 с.
112. Коган, В.Б. Справочник по растворимости. Том I, кн. 1 / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Москва–Ленинград: Изд-во АН СССР, 1961. – 960 с.
113. Тананаев, И. В. Физико-химический анализ систем, имеющих аналитическое значение. VI. О растворимости (25 °С) в системе $\text{FeF}_3\text{--HF H}_2\text{O}$ / И. В. Тананаев, Э. Н. Дейчман // *ЖПХ.* – 1946. – Т. 19, № 9. – С. 1018–1028.
114. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Ленинград: Химия, 1977. – 959 с.
115. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1965. – 390 с.
116. Perry, D. L. *Handbook of Inorganic Compounds* / D. L. Perry. – Second ed. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 581 p. – ISBN 9780429130366.
117. Pearson, R. G. Absolute Electronegativity and Absolute Hardness of Lewis Acids and Bases / R. G. Pearson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 6801–6806.
118. Chemical thermodynamics of iron. Part 2 / R. J. Lemire, D. A. Palmer, P. Taylor, H. Schlenz. – Boulogne-Billancourt: OECD Nuclear Energy Agency, 2020. – 921 p.
119. Trautenberg, S. E. The Influence of Chloride and Sulfate Ions on the Corrosion of Iron in Sulfuric Acid / S. E. Trautenberg, R. T. Foley // *J. Electrochem. Soc.* – 1971. – V. 118. – P. 1066–1070.

120. Ogura, K. Pit Formation in the Cathodic Polarization of Passive Iron. II. Effects of Anions / K. Ogura, T. Ohama // *Corrosion*. – 1985. – V. 37, № 10. – P. 569–574.

121. Szklarska-Smialowska, Z. Electron spectroscopy analysis of in-depth profiles of passive films formed on iron in Cl^- -containing solutions / Z. Szklarska-Smialowska, H. Viehhaus, M. Janik-Czachor // *Corros. Sci.* – 1976. – V. 16, № 9. P. 649–652.

122. Cocke, D. L. Novel Spectroscopic Evidence on the Nature of the Depassivation of Iron by Halide Ion / D. L. Cocke, P. Nilsson, O. J. Murphy, O. M. Bockris // *Surface and interface analysis*. – 1982. – V. 4, № 3. – P. 94–97.

123. Goetz, R. An aes and sims study of the influence of chloride on the passive oxide film on iron / R. Goetz, B. MacDougall, M. J. Graham // *Electrochim. Acta*. – 1986. – V. 31, № 10. – P. 1299–1303.

124. Graham, M. J. The application of surface techniques in understanding corrosion phenomena and mechanisms / M. J. Graham // *Corros. Sci.* – 1995. – V. 37, № 9. – P. 1377–1397.

125. Li, W. Dynamic Sensing of Localized Corrosion at the Metal/Solution Interface / W. Li, B. Yuan, C. Wang, L. Li, S. Chen // *Sensors*. – 2012. – V. 12, № 4. – P. 4962–4973.

126. Murphy, O. J. Chloride Ion Penetration of Passive Films on Iron // *Journal of The Electrochemical Society* / O. J. Murphy, J. O. M. Bockris, T. E. Pou, L. L. Tongson, M. D. Monkowski – 1983. – V. 130, № 8. P. 1792–1794.

127. Al Saadia, S. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution / S. Al Saadia, Yo. Yib, P. Chob, C. Jangc, P. Beeley // *Corros. Sci.* – 2016. – V. 111. – P. 720–727.

128. Zhang, B. Unmasking chloride attack on the passive film of metals / B. Zhang, J. Wang, B. Wu, X. W. Guo, Y. J. Wang, D. Chen, Y. C. Zhang, K. Du, E. E. Oguzie, X. L. Ma // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9, № 1. – Article number 2559.

129. Ghods, P. XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties / P. Ghods, O. B. Isgor, J. R. Brown, F. Bensebaa, D. Kingston // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257, № 10. – P. 4669–4677.

130. Löchel, B. Breakdown of passivity of iron by fluoride / B. Löchel, H.-H. Strehblow // *Electrochim. Acta*. – 1983. – V. 28, № 4. P. 565–571.

131. Liang, D. D. Electrochemical behaviors and passive film properties of Fe-based bulk metallic glass in Cl^- -containing acetic acid solutions under high temperature / D. D. Liang, X. S. Wei, Y. Wang, H. R. Jiang, J. Shen // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 766. – P. 964–972.

132. Jesionek, M. The inhibition of the dissolution of iron in sulfuric acid by halide ions / M. Jesionek, Z. Szklarska-Smialowska // *Corros. Sci.* – 1983. – V. 23. – P. 183–187.

133. Кузнецов, Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах / Ю. И. Кузнецов // Усп. хим. – 2004. – Т. 73. – С. 79–93.

134. Abd El Rehim, S.S. Electrochemical behaviour of nickel anode in H_2SO_4 solutions and the effect of halide ions / S. S. Abd El Rehim, S. M. Abd El Wahaab, E. A. Abdel Maguid // Mater. Corros. – 1986. – V. 37. – P. 550–555.

135. Asawa, M. Stress corrosion cracking of 18-8 austenitic stainless steel in sulfuric acid / M. Asawa // Tetsu-to-Hagane. – 1971. – V. 57. – P. 1340–1349.

136. ГОСТ 9.106-2021. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозия металлов. Термины и определения: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2022-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва: Российский институт стандартизации, 2021. – 12 с.

137. Кузнецов, Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов / Ю. И. Кузнецов, Н. Н. Андреев, А. И. Маршаков // ЖФХ – 2020. – Т. 94, № 3. – С. 381-392.

138. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер. с англ. Под ред. А. М. Сухотина / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревн. – Ленинград: Химия, 1989. – 456 с. – ISBN 5–7245–0355–7.

139. Wang, G. Time-Dependent Iodate and Iodide Adsorption to Fe Oxides / G. Wang, N. P. Qafoku, J. E. Szecsody, C. E. Strickland, C. F. Brown, V. L. Freedman // ACS Earth and Space Chemistry. – 2019. V. 3, № 11. P. 2415–2420.

140. Mor, E. Hexamethylenetetramine Hydroiodide (HMTA-I) as a Corrosion Inhibitor for Steel in HCl Pickling Solutions / E. Mor, V. Scotto, C. Wrubl // Br. Corros. J. – 1972. – V. 7, № 6. P. 276–280.

141. Oguzie, E. E. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion / E. E. Oguzie, Y. Li, F. H. Wang // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 310, № 1. P. 90–98.

142. Obot, I. B. Synergistic Effect of Nizoral and Iodide Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution / I. B. Obot // Port. Electrochim. Acta. – 2009. – V. 27, № 5. – P. 539–553.

143. Mansri, A. Effect of iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in 1M H_2SO_4 by polyacrylamide with different macromolecular weight and polyacrylamide poly4-vinylpyridine mixture / A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, K. Medjahed // Der Pharma Chemica. – 2012. – V. 4, № 5. P. 1803–1811.

144. Attar, T. The Inhibition Effect of Potassium Iodide on the Corrosion of Pure Iron in Sulphuric Acid / T. Attar, L. Larabi, Y. Harek // Hindawi Publishing Corporation Advances in Chemistry. – 2014. V. 2014. – Article ID 827514.

145. Adam, M. R. Synergy between iodide ions and mangrove tannins as inhibitors of mild steel corrosion / M. R. Adam, A. A. Rahim, A. M. Shah // *Ann. For. Sci.* – 2015. – V. 72, № 1. P. 9–15.
146. Sangeetha, Y. Synergistic effect of water soluble chitin and iodide ion on the corrosion inhibition of mild steel in acid medium / Y. Sangeetha, S. Meenakshi, C. S. Sundaram // *Adv. Mater. Lett.* – 2016. – V. 7, № 7. P. 587–592.
147. Liu, H. Synergistic Effect of Iodide Ion and Methyl Violet on the Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Phosphoric Acid / H. Liu, Y.-J. Yang, L. Wang, S.-M. Ma, X.-Y. Peng, D.-M. Lu, T. Zhao, Z. Wang // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – V. 13. – P. 10718–10732.
148. Ojo, F.K. Effect of Iodide Ions on the Inhibitive Performance of O-, M-, P-Nitroaniline on Mild Steel in Hydrochloric Acid / F. K. Ojo, I. A. Adejoro, K. G. Akpomie, B. T. Ogunyemi, E. E. Oyeka // *Solution J. Appl. Sci. Environ. Manage.* – 2018. – V. 22, № 5. P. 775–782.
149. Zhou, L. The Synergistic Effect of 2-Chloromethylbenzimidazole and Potassium Iodide on the Corrosion behavior of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution / L. Zhou, W. Cheng, D. Wang, Z. Li, H. Zhou, W. Guo // *J. Electrochem. Sci. Technol.* – 2022. – V. 13, № 1. P. 138–147.
150. Singh, P. Synergistic Effect of Iodide Ion and N-methyl-N,N,Nitriocetylammmonium Chloride on Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 0.5M H₂SO₄. Experimental and Computational Approach / P. Singh, D. S. Chauhan, S. S. Chauhan, M. A. Quraishi, S. S. Tripathy // *ChemistrySelect.* – 2021. – V. 6. – P. 11417–11430.
151. Дятлова, Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – Москва: ХИМИЯ, 1988. – 544 с.
152. Van Alsten, J. G. Self-Assembled Monolayers on Engineering Metals: Structure, Derivatization, and Utility / J. G. Van Alsten // *Langmuir.* – 1999. – V. 15. – P. 7605–7614.
153. Felhosi, I. Effects of Bivalent Cations on Corrosion Inhibition of Steel by 1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic Acid / I. Felhosi, Zs. Keresztes, F. H. Kármán, M. Mohai, I. Bertóti, E. Kálmánz // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146, № 3. – P. 961–969.
154. Felhosi, I. Kinetics of self-assembled layer formation on iron / I. Felhosi, J. Telegdi, G. Palinkas, E. Kalman // *Electrochem. Acta.* – 2002. – V. 47. – P. 2335-2340.
155. Frank, M. A. Functionalization of 115 steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior / M. A. Frank, C. Meltzer, B. Braunschweig, W. Peukert, A. R. Boccaccini, S. Virtanen. // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 404. – P. 326–333.
156. Labjar, N. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris(methylenephosphonic) acid / N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.-E. Chihib, El S. Hajjaji, C. Jama // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – V. 119. – P. 330–336.

157. Saha, G. Mechanism of Corrosion Inhibition by Phosphate-Based Cooling System Corrosion Inhibitors / G. Saha, N. Kurmai // NACE. – 1986. – V. 42, № 4. – P. 233–235.

158. Sekine, I. Effect of 1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic Acid on the Corrosion of SS 41 Steel in 0.3% Sodium Chloride Solution / I. Sekine, Y. Hirakawa // Corrosion. – 1986. – V. 42, № 5. – P. 272–277.

159. Kubicki, J. Investigations on adsorptive and inhibitive properties of aminomethylenephosphonicacide and their senergism with other compounds / J. Kubicki, S. Kuczkovska, P. Falevicz, B. Pyrvahov // 6th Europ. Simp. on Corrosion Inhibitors. – Ferrara, 1985. – V. 2. – P. 1131–1143.

160. Morsi, M. A. The inhibition of the iron and steel corrosion in aqueous solutions containing oxygen / M. A. Morsi, Y. A. Elewady, P. Lorbeer // Werkst. und Korros. – 1980. – T. 31, № 2. – P. 108–114.

161. Ashcraft, R. The mechanism of corrosion inhibition and transition to underdeposit corrosion / R. Ashcraft, G. Bohnsack, R. Holm // Mater. Perform. – 1988. – V. 27, № 2. – P. 31-37.

162. Кузнецов, Ю. И. Роль природы лиганда в ингибировании коррозии металлов фосфонатами / Ю. И. Кузнецов, А. Ф. Раскольников // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 707–724.

163. Sharma, C. V. K. Deprotonation of Phosphonic Acids with M^{2+} Cations for the Design of Neutral Isostructural Organic-Inorganic Hybrids / C. V. K. Sharma, A. Clearfield, A. Cabeza, M. A. G. Aranda, S. Bruque // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – P. 2885–2886.

164. Guan, L. Synthesis, structures, and properties of a series of similar structural coordination polymers with triphosphonate anions as ligands / L. Guan, Y. Wang // J. Coord. Chem. – 2017. – V. 70, № 14. P. 2530–2540.

165. He, X. Metal-Phosphonate-Organic Network as Ion Enrichment Layer for Sustainable Zinc Metal Electrode with High Rate Capability / X. He, Y. Qian, Y. Wu, Z. Yan, X. Lin, X.-Y. Kong, Y. Zhao, L. Jiang, L. Wen // Angew. Chem. Int. Ed. – 2024. – Article number e202411563.

166. Сомов, Н. В. Синтез, структура и свойства нитрило-трис(метиленфосфонато)-триакважелеза(II) $\{Fe[\mu-NH(CH_2PO_3H)_3](H_2O)_3\}$ – ингредиента защитных противокоррозионных покрытий на поверхности стали / Н. В. Сомов, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 6. – С. 915–921.

167. Dobysheva, L. V. Hydrogen-bond Peculiarities in Nitrilotris-(Methylenephosphonato)-Three-aqua-Iron(II) from XRD Experiment and DFT Calculation / L. V. Dobysheva, F. F. Chausov // ChemistrySelect. – 2023. – V. 8, issue 12. – Article number e202205040.

168. Кузнецов, Ю. И. Аминофосфатные ингибиторы коррозии стали / Ю. И. Кузнецов, Г. Ю. Казанская, Н. В. Цирульникова // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 2. – С. 141–145.

169. Кузнецов, Ю. И. Влияние катиона-комплексобразователя на защиту стали оксиэтилидендифосфонатами / Ю. И. Кузнецов, В. А. Исаев, Е. А. Трунов // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 798–804.

170. Кузнецов, Ю. И. Ингибирование коррозии железа нитрилотриметилфосфонатными комплексами / Ю. И. Кузнецов, А. Ф. Раскольников // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 2. – С. 249–256.

171. Gonzalez, Y. A synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel / Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran // J. Appl. Electrochem. – 1996. – V. 26. – P. 1259–1265.

172. Yabuki, A. Optimum Condition of Phosphonic Acid Inhibitor Under A Flowing Solution / A. Yabuki, H. Kunimoto // Zairyo to Kankyo. – 2005. – V. 54. – P. 74–78.

173. Papadaki, M. Structural Mapping of Hybrid Metal Phosphonate Corrosion Inhibiting Thin Films / M. Papadaki, K. D. Demadis // Comments Inorg. Chem. – 2009. – V. 30. – P. 89–118.

174. Kavipriya, K. A Critical Review of Corrosion Inhibition by Phosphonic Acids / K. Kavipriya, S. Rajendran, J. Sathiyabama, A. Suriya Prabha // Eur. Chem. Bull. – 2012. – V. 1. – P. 366–374.

175. Muthumani, N. Corrosion Inhibition by Amino Trimethylene Phosphonic Acid (ATMP) - Zn^{2+} System for Carbon Steel in Ground Water / N. Muthumani, S. Rajendran, M. Pandiarajan, J. Lydia Christy, R. Nagalakshmi // Port. Electrochim. Acta. – 2012. – V. 30. – P. 307–315.

176. Umoren, S. A. Synergistic Corrosion Inhibition Effect of Metal Cations and Mixtures of Organic Compounds: a Review / S. A. Umoren, M. M. Solomon, J. Environ // Chem. Eng. – 2017. – V. 5. – P. 246–273.

177. Кузнецов, Ю. И. О механизме ингибирующего действия цинкфосфонатов в нейтральных средах / Ю. И. Кузнецов, Е. А. Трунов // ЖПХ. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 498–504.

178. Demadis, K. D. Metal tetraphosphonate "wires" and their corrosion inhibiting passive films / K. D. Demadis, E. Barouda, R. G. Raptis, H. Zhao. // Inorg Chem. – 2009. – V. 48, № 3. P. 819–821.

179. Telegdi, J. Influence of cation on the corrosion inhibition efficiency of aminophosphonic acid / J. Telegdi, M. M. Shaglouf, A. Shaban, Kármán F. H., I. Betróti, M. Mohai, E. Kálmán. // Electrochem. acta. – 2001. – V. 46. – P. 3791–3799.

180. Demadis, K. D. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion / K. D. Demadis, S. D. Katarachia, M. Koutmos // *Inorg. Chem. Comm.* – 2005. – № 8. – P. 254-258.

181. Demadis, K. D. Metalorganotetraphosphonate inorganic-organic hybrids: crystal structure and anticorrosion effects of zinc hexamethylenediaminetetrakis(methylenephosphonate) on carbon steel / K. D. Demadis, C. Manzaridis, R. G. Raptis, G. Mezei // *Inorg. Chem. Comm.* – 2005. – № 44. – P. 4469–4471.

182. Rajendran, S. HEDP-Zn²⁺: a potential inhibitor system for mild steel in low chloride media / S. Rajendran, B. V. Appa Rao, N. Palaniswamy // *Anti-Corrosion Methods and Materials.* – 2000. – V. 47. – № 2. – P. 83–87.

183. Felhosi, I. Effects of Bivalent Cations on Corrosion Inhibition of Steel by 1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic Acid / I. Felhosi, Zs. Keresztes, F. H. Kármán, M. Mohai, I. Bertóti, E. Kálmán // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146, № 3. – P. 961–969.

184. Prabakaran, M. Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution / M. Prabakaran, K. Vadivu, S. Ramesh, V. Periasamy // *Egypt. J. Petrol.* – 2014. – V. 23. – P. 367–377.

185. Shaban A. Inhibition mechanism of carbon steel in neutral solutions by n-phosphonomethylglycine / A. Shaban, E. Kalman, I. Biczó // *Corros. Sci.* – 1993. – V. 35, № 5–8. P. 1463–1470.

186. 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.

187. Сомов Н. В. Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тетранатрия Na₄[N(CH₂PO₃)₃Zn]·13H₂O / Н. В. Сомов, Ф. Ф. Чаусов // *Кристаллография.* – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 71–75.

188. Чаусов, Ф. Ф. Линейные органическо-неорганические гетерометаллические сополимеры [(Fe,Zn)(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}]_n и [(Fe,Cd)(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}]_n: недостающее звено механизма ингибирования локальной коррозии стали фосфонатами / Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Сомов, Р. М. Закирова, А. А. Алалыкин, С. М. Решетников, В. Г. Петров, В. А. Александров, М. А. Шумилова // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2017. – Т. 81, № 3. – С. 394–396.

189. Dobysheva, L. V. Electronic structure and chemical bonding in smart anti-corrosion coatings / L. V. Dobysheva, F. F. Chausov, N. V. Lomova // *Mater. Today Commun.* – 2021. – V. 29. – Article number 102892.
190. Chausov, F. F. Linear organic/inorganic iron(II) coordination polymer based on nitrilotris(methylenephosphonic acid): spin crossover induced by Cd doping / F. F. Chausov, N. V. Lomova, L. V. Dobysheva, A. L. Ul'yanov, A. N. Maratkanova, A. V. Kholzakov, I. S. Kazantseva, N. V. Somov // *J. Solid State Chem.* – 2020. – V. 286. – Article number 121324.
191. 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. – P. 13711–13719.
192. Суксин, Н. Е. Отходы гальванического производства как сырьё для получения ингибитора коррозии нитрилотрисметиленфосфонатоцинката натрия / Н. Е. Суксин, М. А. Шумилова, И. С. Казанцева // *Химическая физика и мезоскопия.* – 2022. – Т. 24, № 1. – С. 104–110.
193. Гуляев, А. П. *Металловедение* / А. П. Гуляев. – 6-е изд. – Москва: *Металлургия*, 1986. – 543 с.
194. *Аналитическая химия фосфора* / А. А. Фёдоров, Ф. В. Черняховская, А. С. Вернидуб [и др.]. – Москва: *Наука*, 1974. – 220 с.
195. Порай-Кошиц, М.А. *Основы структурного анализа химических соединений* / М. А. Порай-Кошиц – Москва: *Высшая школа*, 1989. – 192 с.
196. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* – 2008. – V. 64. – P. 112–122.
197. Farrugia, L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography / L. J. Farrugia // *J. Appl. Cryst.* – 1999. – V. 32. – P. 837–838.
198. Somov N., Chausov F. CCDC 919565: Experimental Crystal Structure Determination, 2014.
199. 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.
200. 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, В. Л. Воробьёв, Н. В. Ломова, Н. Ю. Исупов // *ЖОХ.* – 2025. – Т. 94, № 10. – С. 1043–1057.

201. Chausov F. F., Somov N. V., Zakirova R. M., Alalykin A. A., Keshetnikov S. M., Petrov V. G., Aleksandrov V. A., Shumilova M. A. CCDC 1849911: Experimental Crystal Structure Determination, 2018.

202. Chausov F. F., Somov N. V., Zakirova R. M., Alalykin A. A., Keshetnikov S. M., Petrov V. G., Aleksandrov V. A., Shumilova M. A. CCDC 1850041: Experimental Crystal Structure Determination, 2018.

203. Chausov, F.F. Linear organic/inorganic iron(II) coordination polymer based on Nitrilotris(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 // J. Solid State Chem. – 2020. – V. 286. – Article number 121324.

204. 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 // ФММ. – 2023. – Т. 124, № 1. – С. 36–41.

205. Siegbahn, K. ESCA. Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy / K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman [et al]. Uppsala: Almquist and Wiksells, 1967. – 282 p.

206. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В. И. Нефедов – Москва: Химия, 1984. – 255 с.

207. Trapeznikov, V. A. Studies of transition metal melts by X-ray electron magnetic spectrometer / V. A. Trapeznikov, I. N. Shabanova, A. V. Kholzakov, A. G. Ponomaryov // J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena. – 2004. – V. 137. – P. 383–385.

208. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold / D. A. Shirley // Phys. Rev. – 1972. – V. 5. – P. 4709–4714.

209. Wojdyr, M. Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program / M. Wojdyr // J. Appl. Crystallogr. – 2010. – V. 43. – P. 1126–1128.

210. 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 // ЖПХ. – 2022. – Т. 95, № 4. – С. 458–467.

211. Lange's Handbook of Chemistry / J. A. Dean, ed. – 15th ed. – New York: McGraw-Hill, 1998. – 1424 p.

212. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих, Д. Бриггс, Дж. К. Ривьер и др.; под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха; пер. с англ. под ред. В. И. Раховского, И. С. Реза. – Москва: Мир, 1987. – 598 с.

213. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин [и др]. – Москва: Мир, 1984. – 303 с.
214. Конников, С. Г. Количественная растровая электронная микроскопия материалов и структур твердотельной электроники / С. Г. Конников // Научное приборостроение. – 2000. – Т. 10, № 1. – С. 3–13.
215. Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions / M. Pourbaix. 2d English ed. – Houston: NACE, 1974. – 644 p.
216. 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 // Mater. Today Commun. – 2022. – V. 32. – Article number 104022.
217. McIntyre, N.S. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides / N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk // Anal. Chem. – 1977. – V. 49. – P. 1521–1529.
218. 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.
219. 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 // ЖФХ. – 2024. – Т. 98, № 2. С. 37–51.
220. Laurence, G. S. Oxidation of Iodide Ion by Iron(III) Ion in Aqueous Solution / G. S. Laurence, K. J. Ellis // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1972. – V. 20. – P. 2229–2233.
221. Bonomo, M. Adsorption Behavior of I_3^- and I^- Ions at a Nanoporous NiO/Acetonitrile Interface Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy / M. Bonomo, D. Dini, A. G. Marrani // Langmuir. – 2016. – V. 32. – P. 11540–11550.
222. 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 // Corros. Rev. – 2024. – V. 42, № 1. – P. 107–123.
223. Doe, R. E. First-Principles Investigation of the Li–Fe–F Phase Diagram and Equilibrium and Nonequilibrium Conversion Reactions of Iron Fluorides with Lithium / R. E. Doe, K. A. Persson, Y. S. Meng, G. Ceder // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 5274–5283.

224. Wang, L. Li-free Cathode Materials for High Energy Density Lithium Batteries / L. Wang, Z. Wu, J. Zou, P. Gao, X. Niu, H. Li, L. Chen // *Joule*. – 2019. – V. 3. – P. 2086-2102.

225. 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.

226. 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.

227. 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, and N. Yu. Isupov // *Russ. J. Phys. Chem. A*. – 2025. – V. 99, № 4. – P. 678–683.

228. Ahsan, M. S. Probing the molecular structure of aqueous triiodide via X-ray photoelectron spectroscopy and correlated electron phenomena / M. S. Ahsan, V. Kochetov, D. Hein, S. I. Bokarev, I. Wilkinson // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – V. 24. – P. 15540–15555.