

Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов

Ю.И.Кузнецов, Л.П.Казанский

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 334–8590*

Рассмотрено современное состояние исследований в области разработки и совершенствования методов защиты металлов от коррозии с помощью гетероциклических соединений класса азолов. Обсуждены состав и основные механизмы формирования этими органическими ингибиторами ультратонких (наноразмерных) защитных слоев на поверхностях разных металлов.

Библиография — 155 ссылок.

Оглавление

I. Введение	227
II. Азотсодержащие гетероциклические ингибиторы коррозии металлов	228
III. Азолы как ингибиторы коррозии	229
IV. Заключение	238

I. Введение

Поиск эффективных методов противокоррозионной защиты металлов и сплавов обусловлен большим ущербом, наносимым коррозией не только в технологическом или экономическом плане.¹ Не менее опасно ухудшение экологической ситуации, вызванной попаданием в окружающую среду продуктов коррозии² либо токсичных реагентов, образующихся вследствие коррозии оборудования химических производств и трубопроводов.³ Использование ингибиторов коррозии (далее ингибиторов), т.е. химических соединений или их смесей, добавление которых в систему замедляет и даже подавляет коррозию металла без существенного изменения содержания в ней коррозионных компонентов, является одним из эффективнейших химических способов борьбы с коррозией. О его месте в ряду других методов противокоррозионной защиты не следует судить, сравнивая объемы производства и финансирования работ по их реализации, поскольку расход ингибиторов (или антикоррозионных пигментов на их основе) в отличие, например, от расхода

лакокрасочных покрытий очень мал; во многих случаях для эффективной защиты металлических поверхностей достаточно небольших добавок ингибиторов.

Среди ингибиторов важное место занимают органические соединения, способные образовывать с катионами защищаемого металла труднорастворимые в воде соединения.^{4–7} В результате их взаимодействия с поверхностью часто формируются ультратонкие (толщиной ≤ 10 нм) защитные пленки, устойчивые к воздействию коррозионной среды (влажной атмосфере, водным растворам солей и даже некоторых кислот). Ингибиторы можно применять как самостоятельные средства борьбы с коррозией металлов, а также в совокупности с маслами, катодной защитой, лакокрасочными и конверсионными покрытиями.^{4–10} Реагенты, которые принято относить к ингибиторам комплексообразующего типа, включают две наиболее широко исследуемые и применяемые на практике группы.⁶ В одну из них входят комплексоны, комплексы с катионами различных металлов и композиции на их основе. Ведущее место в этой группе занимают фосфонаты, механизм и особенности действия которых неоднократно обсуждались в литературе, в том числе в монографиях⁴ и обзорах^{6, 11, 12}.

Другая, по-видимому, еще более многочисленная, группа включает гетероциклические соединения, интерес к которым не снижается уже более полувека.¹³ Однако со времени публикации обзора¹⁴, в котором рассмотрено защитное действие гетероциклических хелатоагентов, прошло почти 30 лет, а более поздние работы^{15–17} охватывали лишь узкую тему — защиту меди от коррозии триазолами, преимущественно наиболее известным ингибитором этого класса 1*H*-бензотриазолом (БТА). Между тем за последнее десятилетие не только были уточнены особенности механизма уже известных ингибиторов этого типа, но и расширен круг защищаемых объектов, появились новые эффективные инги-

Ю.И.Кузнецов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН. Телефон: (495) 334–9555, e-mail: kuznetsov@ipc.rssi.ru

Л.П.Казанский. Доктор химических наук, заведующий сектором «Спектроскопия поверхности металлов» того же института. Телефон: (495) 335–2010, e-mail: leoka@ipc.rssi.ru
Область научных интересов авторов: физико-химические основы ингибирования коррозии металлов, исследование слоев, сформированных ингибиторами коррозии.

Дата поступления 5 октября 2007 г.

биторы и методы защиты различных металлов и сплавов, которые перспективны для использования в современном производстве, в том числе и в нанотехнологиях.

Эффективность ингибиторов обычно исследуют с помощью гравиметрических и электрохимических методов, а для определения толщины, состава и структуры защитных слоев или установления типов связи металл–ингибитор используют методы анализа поверхности, такие как рентгенофототелектронная (РФЭС) и оже-электронная спектроскопия (ОЭС), масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) и лазерная масс-спектрометрия (ЛМС).¹⁸ Среди многочисленных современных методов микроскопии поверхности твердых тел наиболее быстро развиваются сканирующая туннельная (СТМ)^{19, 20} и атомно-силовая микроскопия (АСМ).²¹

Перспективным методом исследования поверхности металлов при ее взаимодействии с ингибиторами коррозии является регистрация поверхностно-усиленных спектров комбинационного рассеяния (ПУСКР). Независимо от механизма, который рассмотрен в работах^{22, 23}, усиление интенсивности полос ПУСКР зависит от природы подложки (часто используют серебро, золото, медь), от шероховатости, величины и формы частиц, размеры которых не превышают размеров наноструктур.

Одно из направлений недавних исследований ингибирования коррозии — использование методов молекулярного моделирования для расчета электронных свойств и для объяснения механизма ингибирования. Изучение возможной ориентации молекулы, благоприятной конфигурации, стерических и электронных эффектов были бы полезны для лучшего понимания эффективности ингибитора. Теория пограничных орбиталей используется для предсказания вероятных адсорбционных центров молекулы ингибитора, ответственных за взаимодействие с поверхностными атомами металла. В коррозионных системах органический ингибитор и металл выступают в качестве основания и кислоты Льюиса соответственно. Данные по исследованию коррозии использованы для различных корреляций, которые учитывали тип электронной плотности на атоме донора, потенциал ионизации, сродство к электрону, значение pK_a , стерические эффекты, константы Гаммета, дипольные моменты и долю электронной плотности, перешедшую от молекулы. Такие корреляции могут дать полезную информацию о реакционной способности, электроотрицательности или заряде атома. Однако все еще пренебрегают влиянием компонентов раствора и поверхностных конкурирующих реакций. Количественный анализ связей между структурой и активностью может способствовать созданию новых более эффективных ингибиторов.²³

В настоящем обзоре рассмотрен в основном наиболее полно исследованный и широко применяемый класс гетероциклических ингибиторов — азолы. Обсуждены возможности защиты металлов не только нанослоями этих соединений, но и модифицированными ими более толстыми конверсионными покрытиями.

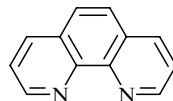
II. Азотсодержащие гетероциклические ингибиторы коррозии металлов

В обзоре¹⁴ была отмечена способность одного из азотсодержащих гетероциклических соединений — пиридина — образовывать в водных растворах комплексные соединения на поверхностях некоторых металлов. Однако эффективность защиты от коррозии с применением пиридина заметно ниже,

чем при использовании его производных, содержащих дополнительные аминогруппы, например, в положении 2 или 4. Было предположено, что при наличии в молекуле ингибитора второго реакционного центра в определенных условиях возможно образование им с катионами защищаемого металла хелатных циклов, что значительно повышает устойчивость защитного слоя на поверхности. Эта возможность может реализоваться при полимеризации гетероциклического основания, такого как поливинилпиридин. Усиление связи с металлом достигается не только за счет связи с гетероатомом, но и за счет π -электронного взаимодействия ароматического ядра с поверхностью, чем часто объясняли способность хинолина и его производных образовывать тонкую труднорастворимую пленку комплекса с металлом, защищающую железо, медь и цинк в водных растворах при $pH \geq 5.0$. Подобным образом объясняли защиту меди полициклическими N-содержащими гетероциклами (акридином, феназином и ксантином).²⁴ Наибольшую известность среди гетероциклических ингибиторов получили различные азолы, рассматриваемые в настоящем обзоре. Следует отметить общую особенность многих гетероциклов — ярко выраженную зависимость ориентации их молекул при адсорбции на поверхности металла от его потенциала.

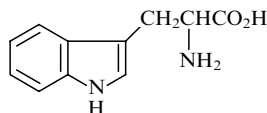
Так, Дьбо с соавт.,²⁵ изучавший адсорбцию 2,2'-дипиридила (ДП) на грани меди(111) в 0.1 М растворе $HClO_4$ с использованием методов циклической вольтамперометрии, электрохимической СТМ и ПУСКР в зависимости от потенциала электрода, нашел, что дважды протонированный ДП адсорбируется в виде плоско лежащего катиона в хорошо упорядоченном монослое. Однако при отрицательных потенциалах ($E = -0.36$ В) ДП восстанавливается с образованием димеров, создающих хорошо упорядоченную структуру, располагающуюся вертикально к поверхности.

С помощью СТМ показано, что в 0.1 М $HClO_4$ фенантролин



адсорбируется так, что его молекулы ориентируются вертикально к поверхности $Cu(111)$ при $E = 0.1 \div -0.15$ В.²⁶ При этом частицы адсорбата за счет π -взаимодействия между бензольными кольцами упаковываются в параллельные ряды. Однако уже при $E < -0.2$ В такая ориентация нарушается из-за подвижности молекул ингибитора, а при $E < -0.3$ В адсорбция прекращается.

Заслуживают внимания особенности адсорбции 2-амино-3-(3-индолил)пропионовой кислоты (триптофана)



на меди, изученные в работе²⁷. Часто предполагают, что аминокислоты адсорбируются на поверхности посредством карбоксильных групп, при этом молекулы аминокислот перпендикулярны поверхности. Однако в случае триптофана, молекула которого неплоская и содержит индольную группу, найдено, что наряду с карбоксильной группой с поверхностью также связывается атом азота гетероцикла. Сложное строение всей молекулы обуславливает появление различных поверхностных структур и разную степень покрытия поверх-

ности меди, причем межмолекулярные водородные связи могут быть ключевым фактором, отвечающим за стабильность суперструктур.

III. Азолы как ингибиторы коррозии

1. Имидазолы

Имидазол (1,3-диазол) в качестве ингибитора практически не применяется из-за низкой поверхностной активности, обусловленной его высокой растворимостью в воде (гидрофильностью), и, по-видимому, недостаточно сильной реакционной активности его гетероатомов (показатель pK_a имидазола как NH -кислоты равен 14.2, а основания — 7.03–7.25).²⁸ Однако он способен образовывать комплексы с медью и замедлять ее коррозию, например в 1 М HNO_3 .²⁹ При этом, согласно данным РФЭ-анализа, на поверхности металла формируется пленка, внутренний слой которой обогащен кислородом (оксидом), а внешний слой состоит из комплексного соединения меди с имидазолом. Это замедляет катодную реакцию на меди и коррозию металла. Вместе с тем даже для меди, защита которой с помощью имидазола осуществляется наиболее эффективно, он является одним из самых слабых ингибиторов среди азолов.³⁰

Известно, что 2-меркаптоимидазол проявляет неплохие ингибирующие свойства, по крайней мере в кислой среде.¹³ На основе этого ингибитора был получен новый тип изолирующей пленки на меди в нейтральных солевых растворах, причем электрохимическое окисление 2-меркаптоимидазола приводит к образованию дисульфид-аниона. Вероятно, на поверхности образуется полимерная пленка, поскольку данные масс-спектрометрии указывают на образование три- и тетрамерных имидазольных фрагментов.³¹

В сернокислом растворе еще более эффективным ингибитором оказывается 2-меркапто-4(5)-фенилимидазол, что, очевидно, связано с повышением его поверхностной активности за счет введения гидрофобного заместителя — бензольного кольца. В 3%-ном азрированном растворе $NaCl$ медь отлично защищается добавками (< 1 ммоль $\cdot$ л⁻¹) 2-меркапто-1-метилимидазола.³²

Высшие алкилимидазолы с оптимальным числом атомов углерода в алкильном заместителе ($n_C = 11$) — хорошие ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали (при $n_C \leq 8$ для эффективной защиты требуются высокие концентрации ингибитора).³³ Следует заметить, что возрастание эффективности защиты железа в 1 М HCl с увеличением длины алкильной группы в имидазоле наблюдали еще в конце 1960-х годов, что обсуждалось в обзоре¹⁴. При переходе от имидазола к 4-метил-1-(n -толил)имидазолу³⁴ или к 4-метил-1-фенилимидазолу³⁵ также заметно усиливается эффективность защиты меди в 0.5 М HCl . Это можно объяснить увеличением гидрофобности ингибитора. Однако, как показали масс-спектрометрические и РФЭС-исследования, в кислой среде данный ингибитор, замедляющий протекание обеих электродных реакций на меди, адсорбируется лишь физически (на поверхности не обнаружено атомов азота), но его адсорбция из воды способна привести к образованию комплексных соединений металла.

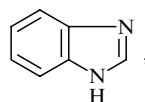
Авторами работ^{35,36} в качестве ингибиторов коррозии железа в 1 М HCl исследован ряд азолов: индазол, имидазол, 4-бром- и 4-метилимидазолы, пиазол, 4-сульфо- и 4-нитропиазолы. Согласно измерению электрохимического импеданса, сопротивление переносу заряда в присутствии этих ингибиторов (за исключением последнего соединения) было

выше, чем в их отсутствие. Оно возрастало с увеличением концентрации ингибитора и времени экспозиции электрода в растворе. Были рассчитаны структурные и электронные параметры азолов. Данные РФЭС подтвердили наличие молекул ингибитора в поверхностной пленке.

Частичное смещение электронов от гетероатомов к поверхностным атомам металла можно рассматривать как формирование координационной связи.^{37,38} Такое смещение электронной плотности от атома азота гетероцикла могло бы стать основой для прочной адсорбции и ингибирования коррозии. Однако в кислых растворах атомы азота азолов протонированы, что ограничивает их взаимодействие с поверхностью. Вместе с тем в кислых растворах за счет хемосорбции анионов, например Cl^- , двойной электрический слой перезаряжается, поверхность приобретает отрицательный заряд, что стимулирует адсорбцию органических катионов гетероцикла. Это и приводит к ингибированию коррозии.

В случае нейтральной среды или адсорбции из парогазовой фазы эффект протонирования может не сказываться на механизме адсорбции. При этом, как показано в работе³⁹ для цинка, полуэмпирические расчеты устойчивости комплексов производных имидазола с металлами могут неплохо коррелировать с ингибирующей способностью органических соединений.

Среди производных имидазола наиболее известным ингибитором коррозии является бензимидазол (БИ)



для которого значения pK_a при 25°C в воде составляют 13.2 и 5.53.²⁸ Он проявляет защитные свойства в кислых, нейтральных и щелочных средах, особенно по отношению к меди и цинку, с катионами которого образует довольно устойчивые комплексные соединения.⁴⁰ Бензимидазол и его производные известны как ингибиторы общей^{41,42} и селективной коррозии (обесцинкования)⁴³ латуней в водных растворах. По-видимому, в практике противокоррозионной защиты наиболее распространен 2-меркаптобензимидазол (2-МБИ), который эффективней БИ защищает медь и ее сплавы и известен как антиоксидант⁴⁴ и антисептик.⁴⁵ Интересно, что в щелочных средах, в которых 2-МБИ чаще всего используют, он находится в форме анионов (2-МБИ)⁻ и (2-МБИ)²⁻ (в последнем случае один заряд локализован на атоме серы, а второй — в азольном кольце). Эти анионы хорошо адсорбируются, в том числе на золоте и серебре, с которыми при повышенной температуре они образуют соли, например $Ag^+(2-МБИ)^-$ (см.⁴⁴). Согласно данным работы⁴⁶, 2-МБИ может служить хорошим ингибитором для низкоуглеродистой стали в широком диапазоне изменения концентрации фосфорной кислоты. При использовании 2-МБИ для защиты латуни (60 Cu/40 Zn) в 0.1 М NH_4Cl при pH 9.2 на ее поверхности каждый атом меди связывается с двумя лигандами, при этом образуется полимерная пленка, которая вызывает замедление обеих электродных реакций.⁴²

Неудивительно, что замещенные БИ оказались в центре внимания физикохимиков, исследующих влияние химической структуры ингибиторов на эффективность защиты ими различных металлов (в частности, меди и цинка) от коррозии. В работах^{14,47} показано, что коэффициент торможения растворения металла

$$\gamma = \frac{i_0}{i_{in}},$$

где i_0 и i_{in} — плотности анодного тока в 0.5 М растворе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ без ингибитора и с добавкой ингибитора (для меди 0.5, для цинка 1 ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$), при постоянном потенциале ($E = 0.14$ (Cu) и -1.0 В (Zn)) для девятнадцати исследованных 2-замещенных БИ адекватно описывается следующими уравнениями:

для меди

$$\lg \gamma = 0.650 + 2.319 \sigma_I, r = 0.97; \quad (1a)$$

для цинка

$$\lg \gamma = 1.189 - 1.468 \sigma_I, r = 0.98. \quad (1b)$$

Здесь σ_I — индуктивная константа заместителя в молекуле ингибитора,⁴⁸ r — коэффициент корреляции.

Аналогичные зависимости получены при обработке результатов прямых коррозионных испытаний, в которых определяли минимальную концентрацию ингибитора (c_{pr}), обеспечивающую полное подавление коррозии металлов в том же фосфатном растворе,

для меди

$$\lg c_{pr} = -2.546 - 2.212 \sigma_I, r = 0.92; \quad (2a)$$

для цинка

$$\lg c_{pr} = -2.654 + 3.298 \sigma_I, r = 0.91. \quad (2b)$$

Из этих уравнений следует, что при введении электронодонорных заместителей усиливается защита цинка, а электроноакцепторных — меди. Такие же закономерности наблюдали и авторы работы⁴⁹ при защите этих металлов 2-замещенными 5(6)-нитробензимидазолами (рис. 1):

для меди

$$\lg \gamma = 0.78 + 1.90 \sigma_I, r = 0.98; \quad (3a)$$

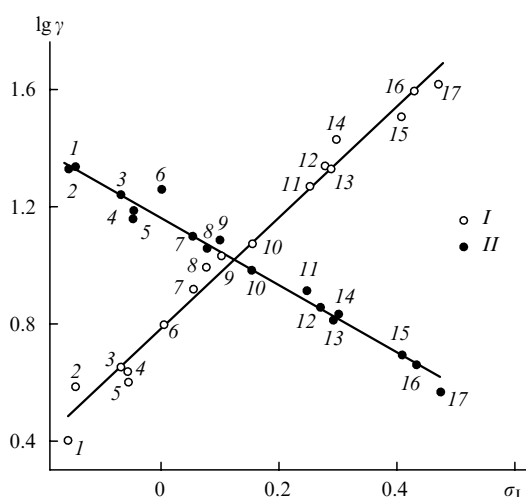


Рис. 1. Зависимость $\lg \gamma$ от σ_I , полученная для меди (I) и цинка (II) в 0.5 М растворе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии 5(6)-нитро-2-R-замещенных БИ.

Концентрация ингибитора: 0.5 (I) и 1 ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$ (II); pH 11.7; потенциалы 0.14 (I) и -1.0 В (II). Заместители R: 1 — OH, 2 — COO^- , 3 — Pr^n , 4 — Me, 5 — Et, 6 — H, 7 — CH_2OH , 8 — Ph, 9 — NH_2 , 10 — NHEt , 11 — SH, 12 — OEt, 13 — COMe, 14 — OMe, 15 — CCl_3 , 16 — CF_3 , 17 — Cl.

для цинка

$$\lg \gamma = 1.15 - 1.14 \sigma_I, r = 0.98. \quad (3b)$$

Как и следовало ожидать, 5(6)-нитробензимидазол заметно эффективней, чем сам БИ, защищает медь, но слабее — цинк. Противоположный характер влияния заместителей на эффективность ингибиторов обеих реакционных серий в защите меди и цинка обусловлен различной способностью исследуемых металлов к образованию σ - и π -связей в их комплексах. Для устойчивости комплексов меди наиболее важно упрочнение π -связи, а комплексов цинка — σ -связи.

Вместе с тем усиление защитных свойств нитросодержащих БИ в случае меди и ослабление их в случае цинка в определенной мере обусловлено повышением степени диссоциации N—H-связи. Эти соединения — слабые NH-кислоты. Электроноакцепторные заместители увеличивают кислотность БИ.^{50, 51} Особенно заметно влияет на изменение кислотности наличие в молекуле БИ в положении 5(6) азотсодержащих электроноакцепторных заместителей. Не исключено, что значительное повышение защитных свойств замещенных нитробензимидазолов по сравнению с другими производными БИ по отношению к меди обусловлено только увеличением степени диссоциации ингибитора за счет введения в бензольное кольцо группы NO_2 (γ для БИ равен 3.2, а для 5(6)-нитробензимидазола — 6.4).

Электроноакцепторные заместители, введенные в 5(6)-нитробензимидазол, еще больше усиливают диссоциацию соединения, поскольку снижают электронную плотность на атоме азота пиррольного кольца, вследствие чего ослабляется N—H-связь в имидазольном цикле. Совместное воздействие группы NO_2 и электрофильных заместителей на N—H-связь должно в значительной мере облегчить образование ионной связи катиона меди с ингибитором при формировании на поверхности металла защитного слоя комплексного соединения. При включении в молекулу 5(6)-нитробензимидазола электронодонорных заместителей увеличивается электронная плотность на гетероатоме и затрудняется диссоциация ингибитора. Однако в растворе нитрозамещенные БИ будут более диссоциированы, чем их аналоги, благодаря присутствию в бензольном кольце группы NO_2 . Вследствие этого участие пиррольного атома азота в комплексобразовании затрудняется, однако не исключено образование ионной связи. Возможно, именно поэтому ингибирующий эффект замещенных 5(6)-нитробензимидазолов выше, чем 2-замещенных БИ.

Аналогичные рассуждения в случае защиты цинка нитробензимидазолом с электронодонорными заместителями приводят к выводу, что объяснить увеличение ингибирующего эффекта в данном случае можно, исходя из предположения об образовании более прочной σ -связи в комплексах, чем в незамещенных 5(6)-нитробензимидазолах. Ослабление защитных свойств соединений с усилением акцепторных свойств лиганда также свидетельствует об отсутствии ионной связи катиона цинка с нитробензимидазолом, равно как и с другими производными БИ. На это указывает и тот факт, что нитрование производных БИ, усиливающее диссоциацию соединений, привело к снижению защитных свойств этих гетероциклических ингибиторов.

Однако при описании защиты меди и цинка такими соединениями недостаточно учитывать лишь диссоциацию ингибитора. Без предположения о дативных π -связях трудно объяснить ослабление защитных свойств соединений по отношению к цинку и их усиление по отношению к меди при введении в молекулу 5(6)-нитробензимидазола электроноак-

цепторных заместителей, а также обратный эффект, наблюдаемый в случае электронодонорных заместителей.

При анализе результатов исследования адсорбции БИ на поверхности меди в фосфатном растворе методом РФЭС в сочетании с электрохимическими измерениями порядков анодной реакции по фосфатному аниону и ингибитору мы пришли к выводу, что защита меди обусловлена образованием на ее поверхности комплексных соединений. С учетом положения и ширины пика N1s-электронов в спектрах этих соединений предполагается образование связей медь—азот.⁵⁰ Медь в таких соединениях на поверхности металла имеет степень окисления +1, а ее соотношение с БИ составляет 1:2, причем толщина поверхностного слоя комплекса может достигать 3.5 нм.

Авторы работ^{47, 52} исследовали влияние гидродинамических условий и концентрации БИ в 0.5 М растворе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с pH 9.5 на состав защитной пленки на поверхности цинка. Поскольку в РФЭС-спектрах положения линий $\text{Zn}2p_{3/2}$ для цинка и оксида цинка практически неизменны (1023.0 эВ), использовали положения линии оже-перехода $\text{ZnL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$, которая для ZnO смещена относительно линии для металлического цинка на ~6 эВ. Прямых доказательств образования комплексных соединений между БИ и цинком получить не удалось, однако было показано, что выдержка образцов в растворах, содержащих БИ, приводит к существенному накоплению атомов азота и углерода на их поверхности. Учитывая, что РФЭС-анализ проводили после тщательной промывки поверхности дистиллированной водой, можно утверждать, что БИ (или его комплекс с цинком) прочно адсорбируется на поверхности электрода. Электрохимические измерения показали, что в результате взаимодействия цинка с БИ образуется комплекс $[\text{Zn} \cdot 2\text{БИ}]^+$. Толщина слоя этого комплекса может достигать 3.15 нм. Адсорбция БИ влияет на содержание фосфатов в защитной пленке. Так, если при выдержке электрода в фосфатном растворе отношение P:Zn достигает ~0.5, то при введении 4 ммоль·л⁻¹ ингибитора оно становится равным 0.1, т.е. БИ вытесняет фосфаты с поверхности цинка. Об этом свидетельствуют и данные по содержанию атомов фосфора в поверхностном слое в зависимости от концентрации ингибитора в растворе. С ее увеличением до 4 ммоль·л⁻¹ значение отношения P:Zn в поверхностной пленке резко снижается.

Таким образом, РФЭС-анализ поверхности образцов показал, что появление внешнего пассивирующего слоя на обоих металлах связано с хемосорбцией БИ, а его толщина зависит от концентрации ингибитора в растворе.

Бензимидазол способен пассивировать цинк не только в щелочных фосфатах, но и в нейтральных боратных растворах, при этом, согласно данным работы⁵³, он ведет себя как адсорбционно-блокировочный ингибитор на однородной поверхности. При некоторой концентрации $c_{\text{БИ}} \geq c_c$ потенциал свободной коррозии цинка (E_{cor}) резко увеличивается вследствие уменьшения плотности тока пассивации (i_p) ниже плотности предельного диффузионного тока сопряженной катодной реакции. Авторы полагают, что такая пассивация связана с образованием бензимидазолом на поверхности цинка хемосорбционного слоя, о чем свидетельствует эффект значительного защитного «последствия» ингибитора, наблюдавшийся после перенесения цинка в чистый боратный буфер.

Бензимидазол и его производные широко исследуют в качестве ингибиторов растворения железа и сталей в водных растворах. Попова,⁵⁴ изучив защиту низкоуглеродистой стали БИ и 13 его производными в 1.0–5.0 М растворах

HCl, рекомендовала в качестве наиболее эффективного ингибитора при кислотном травлении 1,2-дипенилбензимидазол. Даже в 4.0 и 5.0 М растворах HCl при концентрации ингибитора 0.5 ммоль·л⁻¹ он обеспечивает степень защиты $Z = 98.6$ и 99.3% соответственно. Немного слабее замедляет коррозию стали 1-бензилбензимидазол: $Z = 98.4$ и 99.0% при концентрации ингибитора 1 ммоль·л⁻¹, сам же БИ и при большей концентрации (3 ммоль·л⁻¹) не способен в таких средах обеспечить $Z = 70\%$. Для 1,2-дипенилбензимидазола характерна наибольшая гидрофобность и неудивительно, что его адсорбция препятствует протеканию как катодной, так и анодной электродных реакций на стали.

Четвертичные соли 2-(4-хинолил)бензимидазола рекомендованы в качестве ингибиторов коррозии не только в кислотах, но и в средах, содержащих сероводород.⁵⁵

Защита сталей от коррозии с использованием БИ и его производных в нейтральных средах менее исследована. Однако в работах^{56, 57} показано, что в боратном буфере с pH 7.4 добавки БИ слабо изменяют анодное поведение железа, в сульфатном же растворе вызывают появление первичной пассивации его поверхности. Отмечено, что в присутствии БИ уменьшается число питтингов, появление которых инициировалось активирующим действием сульфат-аниона.

Растворение железа в 0.05 М растворе Na_2SO_4 при использовании в качестве ингибиторов 2-R-замещенных БИ, в которых $R = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{CH}_2\text{OH}, \text{NH}_2, \text{NHOH}$, замедляется с ростом электронодонорных свойств заместителей, отражаемых величиной σ_1 .⁵⁶ Рассматривая этот факт как следствие хемосорбции ингибитора, происходящей благодаря нуклеофильному замещению им на поверхности металла частиц активатора, Экилик с соавт.⁵⁷ обратил внимание на линейную корреляцию σ_1 с величинами, характеризующими (согласно данным работы⁴) реакционную способность нуклеофила в подобных реакциях, — логарифмом молярной рефракции и π -константами атомов или групп атомов, содержащихся в нуклеофиле. Авторы считают, что решающую роль в пассивации железа играет участие пиридинового атома азота в хемосорбции.

Стабильность БИ позволяет использовать его как добавку (5 г·л⁻¹) к 13%-ному раствору NH_4OH для снижения скорости коррозии низкоуглеродистой стали в ~6 раз (даже при 150°C).⁵⁸ Смеси БИ с солями ундеценовой кислоты могут пассивировать сталь в таком растворе и при меньшей концентрации гетероциклического ингибитора.

Исследованию взаимного влияния БИ (или его производных) и других ингибиторов на защиту металлов посвящено немало работ. Так, именно на примере смесей 2-(2-пиридил)бензимидазола с NaCl и NaCNS были установлены количественные критерии синергетического эффекта при защите железа в 1 М растворе H_2SO_4 .^{59, 60} Результаты этого анализа имеют существенное значение для теории ингибирования в целом, что подчеркнуто нами в обзоре⁶. Здесь же отметим, что при сочетании анионных ПАВ, например додецилбензолсульфоната натрия с 2-МБИ, можно обеспечить усиление защиты металла (меди) в 1 М растворе H_2SO_4 .⁶¹ Причиной такого усиления авторы считают электростатические взаимодействия между ионами адсорбата, поскольку в кислой среде 2-МБИ является катионом. В 0.5 М растворе HCl также наблюдали синергетическое действие ингибиторов KI, БИ, 4-метил-1-(*n*-толил)имидазола или 4-метил-1-фенилимидазола при защите меди, причем эти азолы показывали преимущественное торможение катодной реакции (в отличие от БТА, подавлявшего в большей степени анодное растворение металла).⁶²

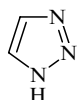
Для нейтральных растворов обнаружена способность 2-арил- и особенно 2-алкилзамещенных БИ усиливать защитное действие анионных ПАВ (сульфированного горчичного масла), разработана композиция на их основе, рекомендованная в качестве ингибиторов коррозии и биоотложений в оборотных системах химических и фармацевтических производств.^{63, 64}

Заслуживает внимания способность 2-МБИ к электрохимической полимеризации, которую можно использовать для получения защитных пленок на поверхности меди или железа. Так, в работе³¹ показано, что полученная на медном аноде в щелочном водно-метанольном растворе полимерная пленка хорошо защищает медь при последующей экспозиции образца в аэрируемом 0.5 М растворе NaCl. Авторы путем химического анализа пленки, а также с помощью ИК- и масс-спектрометрии установили, что наряду с окислением меди и образованием ее комплекса с 2-МБИ при анодной поляризации происходит окисление ингибитора с последующей димеризацией его молекул и образованием связи C—S.

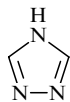
В работах^{65, 66} защитную пленку на латуни получали в щелочном (рН 12.5) 0.1 М метанольном растворе 2-МБИ циклической поляризацией электрода при потенциалах 0.2–2.4 В. Уже на втором цикле пик окисления мономера на вольтамперограмме исчезал. Это свидетельствует о начале полимеризации и образовании пленки, что было также подтверждено при анализе ИК-спектров продуктов реакции. Такая пленка обеспечивала неплохую защиту латуни от коррозии в 3%-ном растворе NaCl ($Z = 95\%$). Вместе с тем авторы показали, что сам 2-МБИ в аммонийном растворе (рН 9.2) оказался более эффективным ингибитором при защите латуни, чем электроосажденное покрытие из поли(2-меркаптобензимидазола), предварительно нанесенное на ее поверхность.⁴²

2. Триазолы

Ингибирующие свойства 1,2,3-триазола (озотриазола)



стали исследовать намного позднее, чем наиболее известного его производного — бензотриазола. Сам 1,2,3-триазол и его изомер 1,2,4-триазол (пирродиазол)



в водных растворах проявляют свойства ингибиторов коррозии многих металлов и сплавов (Al, Fe, Cu, латуни, Ag, Ni), но по эффективности они, как правило, уступают БТА.¹⁴ Вместе с тем за последние 10 лет среди замещенных триазолов найдено немало весьма эффективных ингибиторов.

В традиционной области применения азолов — защите меди — замещенный пирродиазол 3-амино-1,2,4-триазол (АТ) оказался эффективней БТА и 1-гидроксibenзотриазола в предотвращении питтингов в боратном буферном растворе, содержащем хлорид- или сульфат-ионы.^{67, 68} Согласно данным работы⁶⁹, он хорошо защищает медь в 0.5 М растворе NaCl, образуя на ней более тонкую и менее проницаемую защитную пленку, чем 2-МБИ. Ранее было найдено, что этот ингибитор может надежно защищать и медно-никеле-

вые сплавы.⁷⁰ Однако АТ не способен пассивировать железо в боратном буфере с рН 7.4, который часто используют в качестве модели нейтральной среды при изучении пассивации металлов и влияния на нее различных ингибиторов.⁷¹ Это было объяснено недостаточной гидрофобностью АТ, значительно более низкой в сравнении, например, с гидрофобностью БТА, добавки которого в том же растворе способствуют пассивации.

С увеличением поверхностной активности ингибитора за счет алкилирования АТ усиливаются его защитные свойства. В Германии запатентован моющий состав, в который для защиты металлов, в первую очередь серебряных изделий, введено 0.5–10% 3-амино-5-*R*-1,2,4-триазола, где *R* — алкильный, алкенильный, арильный заместитель.⁷² В 3%-ном растворе NaCl эффективная защита от коррозии меди может быть достигнута с помощью 3-амино-4-децил-1,2,4-триазола,⁷³ а от обесцинкования латуни — с использованием добавки (1 ммоль · л^{−1}) 3-фенил-1,2,4-триазол-5-тиона.⁷⁴

5-Амино-, 5-меркапто- или 3,5-диамино-1,2,4-триазолы в водных растворах сульфата натрия замедляют коррозию не только меди, но и низкоуглеродистой стали, а нитро-1,2,4-триазолы облегчают пассивацию стали и рекомендованы для совместного использования с анодной защитой.⁷⁵ Обнаружено,⁷⁶ что и в 1 М растворе HCl 3,5-диамино-1,2,4-триазол защищает железо эффективней, чем БТА. В солянокислом растворе эти ингибиторы преимущественно замедляют катодную реакцию выделения водорода на железе. В соответствии с результатами исследования⁷⁷, 3,5-диамино-1,2,4-триазол эффективно защищает алюминий-содержащий сплав 3003 (Al—Mg—Si—Mn) от коррозии в карбонатно-хлоридных растворах с рН 8 в интервале температур от 25 до 70°C; адсорбция на сплаве описывается уравнением изотермы Лэнгмюра, а эффективность ингибирования снижается с ростом температуры.

В кислой среде (10%-ная HCl) коэффициент торможения коррозии стали 1,2,4-триазолами увеличивается с ростом их pK_a (см.⁷⁸)

$$\lg \gamma = 0.98 + 0.25 pK_a. \quad (4)$$

Однако одними электронными эффектами заместителей описать ингибирующее действие этих соединений часто не удастся. На это указывал, в частности, замеченный авторами статьи⁷⁸ факт невыполнения закономерности (4) в случае циклогексильного заместителя. Дальнейшие исследования убедительно показали, что введение гидрофобных заместителей в молекулу ингибитора, по-видимому, положительно сказывается на эффективности защиты различных металлов такими триазолами. Например, в работе⁷⁹ показано, что толлитриазол хорошо защищает алюминийевые медьсодержащие сплавы от коррозии не только в нейтральной (1 М NaCl), но и в кислой (1 М HCl) среде. Эффективность защиты железа в 1 М растворе соляной или серной кислоты при наличии гидрофобного заместителя в триазолах также повышается, что показано на примерах 4-амино-3,5-ди-(*n*-толил)-1,2,4-триазола (ДТАТ),^{80, 81} 4-амино-5-меркапто-3-*n*-пропил- (см.⁸²) или 4-додецил-1,2,4-триазола.⁸³ Гураиши и Ансари⁸⁴ нашли, что в 20%-ной муравьиной кислоте даже при повышенной температуре некоторые 5-замещенные 4-фенил-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиолы обеспечивают высокий уровень защиты низкоуглеродистой стали уже при концентрации 25 мг · л^{−1}.

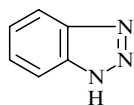
В серии работ Лагрене с соавт.^{80, 81, 85–89}, по-видимому, наиболее подробно исследовано ингибирующее действие замещенных ароматическими группами пирродиазолов и

АТ по отношению к низкоуглеродистой стали в 1 М растворе HCl и в 0.5 М растворе H₂SO₄. Кроме проведения коррозионных испытаний, в которых была оценена эффективность ингибиторов по убыли массы образцов, и снятия поляризационных кривых на стали, авторы измерили электрохимический импеданс электрода. Это позволило проследить за изменениями электрической емкости двойного слоя при варьировании концентрации ингибитора и определить изотерму адсорбции ингибиторов.

Оказалось, что в обоих кислотах адсорбция 2-[5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол-3-ил]фенола (см.⁸⁵) или ДТАТ^{85,86} намного лучше описывается изотермой Лэнгмюра, чем изотермами Фрумкина или Темкина. При этом эффективность защиты ДТАТ зависит от положения метильной группы в ароматическом ядре заместителя, а лучший ингибитор 4-ДТАТ замедляет протекание обеих электродных реакций. Подобные результаты получены при исследовании 4-амино-3,5-ди(*n*-метоксифенил)-1,2,4-триазола.⁸⁸

С целью определения эффективности противокоррозионной защиты проведены квантово-химические расчеты для триазола и его производных.^{87,89} Анализ найденных корреляций между молекулярной структурой и эффективностью ингибирования показал, что изменения ингибирующей способности можно объяснить изменением электронных свойств ингибитора, которые включают такие параметры, как разность энергий между высшей заполненной и низшей свободной молекулярными орбиталями, а также рассчитанный дипольный момент молекулы ингибитора.

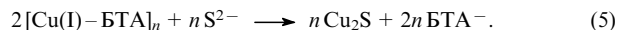
Выше было отмечено, что исследованию защитных свойств БТА



посвящено огромное число работ. Это связано не только с коммерческой доступностью этой очень слабой NH-кислоты (pK_a 8.11 ± 0.17 при ионной силе раствора 0.4), но и с ее неплохой растворимостью в воде и водно-спиртовых растворах, высокой устойчивостью (температура плавления 100°C, температура кипения 201–204°C при давлении 15 мм рт. ст.), а также способностью образовывать малорастворимые соединения с катионами многих металлов (Ag, Cu, Zn, Ni, Co, Pb).¹⁴ Особенно широко БТА применяют для защиты меди и ее сплавов, более ограниченно — для защиты цинка, алюминиевых сплавов, железа и низкоуглеродистых сталей. Бензотриазол способен предотвращать растворение не только самой меди, но и продуктов ее коррозии, что используют для консервации медных изделий, покрытых патиной.⁹⁰ Следует отметить, что раствор БТА способен пассивировать сплав Cu–26 Zn–4 Al, обладающий эффектом памяти формы, при этом повышается его устойчивость к щелевой коррозии.⁹¹

Бензотриазол часто включают в состав различных охлаждающих систем и антифризов из-за его способности замедлять коррозию медных сплавов в растворах с широким диапазоном солесодержания и pH, в том числе и при повышенных температурах.^{4,12,13} По мнению авторов работы⁹², добавки БТА к природной воде не только не снижают стабилизирующего действия фосфонатных комплексонов, например 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты при pH 9, но и сами (при pH 7.0) препятствуют кристаллизации кальцита, поэтому БТА можно использовать в качестве ингибитора как коррозии металлов, так и солеотложения.

По данным работы⁴³, БТА — более эффективный ингибитор обесцинкования латуней, чем БИ или 1-винил-2-фенилбензимидазол в нейтральных и слабокислых хлоридных растворах. Однако показано,⁹³ что уже небольшие добавки сульфида натрия (даже <0.5 ммоль·л⁻¹) способны разрушить защитную полимерную пленку, образованную ингибитором на поверхности латуни, по реакции



Несмотря на низкое давление равновесных паров БТА ($\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. при 25°C), его можно использовать как летучий ингибитор коррозии.⁹⁴ Самостоятельно в этом качестве БТА применяют редко. Однако он хорошо совместим с другими летучими ингибиторами в ингибирующих композициях, что позволяет повысить защиту цветных металлов и сплавов с помощью таких композиций от атмосферной коррозии.⁹⁵

Ингибирование БТА коррозии меди и обуславливающие ее электрохимические реакции изучали в водных растворах различного состава в широком диапазоне pH. Например, авторы работы⁹⁶ при исследовании методами вольтамперометрии и электрохимического импеданса поведения меди в 1 М растворе AcONa с pH 4–10 показали, что в присутствии БТА перестройка структуры поверхностного оксида меди на металлической меди происходит быстро в слабощелочном растворе, но в нейтральном и слабокислом растворах замедляется; в таких растворах необходимы большие концентрации ингибитора. Свободная энергия адсорбции БТА в зависимости от pH изменяется от –30 до 39 кДж·моль⁻¹. Авторы пришли к выводу, что защитная пленка имеет диэлектрическую природу, а ее ингибирующее действие усиливается с ростом pH и концентрации БТА.

Способность БТА ингибировать питтинговую коррозию меди в водных растворах известна давно, но в работе⁹⁷ обнаружено, что в чистом боратном буфере с pH 7.4 этот ингибитор при низких концентрациях (<0.05 ммоль·л⁻¹) сам может вызывать образование очень мелких, легко репассивирующихся питтингов. При увеличении концентрации БТА они не появлялись. Такое влияние БТА на начальные стадии депассивации меди было объяснено образованием различных по составу комплексных соединений. При низких концентрациях БТА на поверхности окисленной меди еще невозможно формирование защитной полимерной пленки, а образование растворимого комплекса, например с Cu(II), приводит к появлению мелких питтингов в виде ямок травления. Однако эта особенность действия БТА не препятствует его применению в качестве ингибитора питтинговой коррозии меди в виде очень тонких пленок, осажденных на отполированных гранях Si(100).⁹⁸ Благодаря образованию ингибитором тончайшей пленки потенциал питтингообразования меди увеличивается на 0.7 В, что свидетельствует о ее надежной защите от локальной депассивации.

Большое значение имеют исследования, связанные с адсорбцией БТА на поверхности металлов (определенных гранях кристаллов), свободной от оксидов, особенно с использованием методов с атомным разрешением, таких как СТМ и АСМ. Эти исследования позволяют глубже понять механизм формирования защитных пленок на поверхности металлов. Например, была изучена адсорбция БТА на различных гранях монокристалла меди в водных растворах минеральных кислот.⁹⁹ Результаты, полученные методом СТМ, указывают на то, что при адсорбции БТА на меди в 0.1 М растворе HClO₄ молекулы БТА на грани Cu(100) образуют параллельные цепи, построенные по типу «голова к

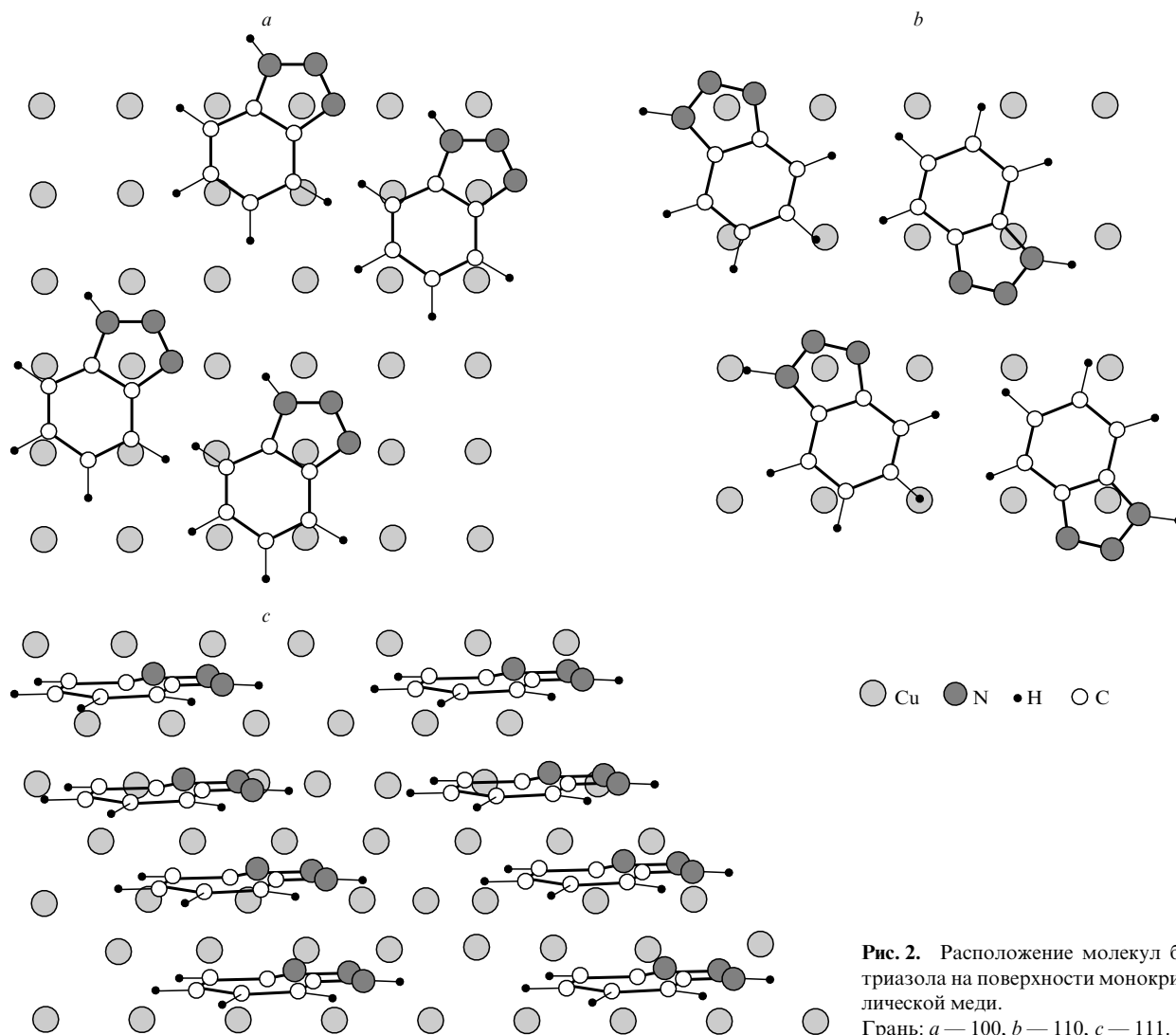


Рис. 2. Расположение молекул бензотриазола на поверхности монокристаллической меди.
Грань: *a* — 100, *b* — 110, *c* — 111.

хвосту» (рис. 2, *a*). На грани Cu(110) эти цепочки имеют антипараллельную ориентацию (рис. 2, *b*). В случае Cu(111) плоскости молекул перпендикулярны поверхности меди и они как бы лежат на боку, формируя упорядоченные параллельные ряды (рис. 2, *c*). Как следует из вольтамперограмм, ориентация грани практически не влияет на катодный ток в диапазоне потенциалов от -0.3 до $+0.2$ В. Анодный ток, обусловленный растворением металла, появляется при потенциале 0.25 В. Катодный пик, связанный с электроосаждением меди из ионов меди, образовавшихся при положительных потенциалах, фиксируется примерно при -0.3 В. Ниже этого значения происходит выделение водорода. При введении БТА в количестве $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ независимо от ориентации грани потенциал растворения меди сдвигается на $+0.2$ В. Предполагается, что в этом случае происходит осаждение многослойной пленки комплекса Cu–БТА. Вместе с тем ориентация грани заметно влияет на потенциал выделения водорода. Для граней Cu(100) и Cu(110) потенциал уменьшается на 0.05 и 0.2 В соответственно при неизменном потенциале для Cu(111). Следует отметить, что в последнем случае при смещении потенциала к -0.3 В происходит разрушение рядов адсорбированных молекул. В связи с этим авторы статьи⁹⁹ предположили, что молекулы БТА либо десорбируются, либо становятся очень подвижными. Подобное пове-

дение наблюдалось при адсорбции и иных гетероциклических соединений, например фенантролина.²⁶ Для других граней меди смещение потенциала к отрицательным значениям не приводило к размыванию СТМ-изображений. Это указывает на то, что поверхность меди довольно прочно удерживает плоско расположенные молекулы БТА. Разные ориентации молекул БТА можно объяснить различием сил взаимодействий молекула–подложка и молекула–молекула за счет π -взаимодействий. Последнее реализуется в случае упорядочения в ряды вертикально ориентированных молекул. При положительных потенциалах на всех гранях начинается разупорядочение поверхностных структур, что связывают с образованием полимерного комплекса Cu–БТА.

На основании данных СТМ-исследований адсорбции БТА из 0.1 М раствора HCl на поверхность Cu(100) при потенциале меньше -0.6 В сделан вывод об образовании на поверхности меди хемосорбированного слоя, состоящего из вертикальных (или слегка наклоненных) рядов БТА.¹⁰⁰ При повышении потенциала адсорбированные молекулы БТА замещаются монослоем хлоридов. При потенциалах выше -0.35 В образуется комплекс Cu(I)–БТА, из которого формируется защитная пленка. Такой механизм отличается от механизма в серной кислоте; в последнем случае хемосорбированный слой БТА прямо превращается в фазу Cu(I)–БТА.

Этим можно объяснить пониженную эффективность ингибирования меди в соляной кислоте по сравнению с эффективностью ингибирования в серной кислоте.

В чистой серной кислоте на поверхности грани Cu(111) формируется адсорбированный слой сульфата, но при добавлении БТА происходит вытеснение сульфата и образование монослоя (плохо упорядоченного и дефектного) триазола, включающего короткие цепеподобные молекулярные структуры.¹⁰¹ Молекулы БТА в таких структурах ориентированы перпендикулярно к поверхности, вследствие этого замедляется стадия растворения меди и увеличивается потенциал его начала на 0.050–0.30 В (в зависимости от концентрации БТА и степени заполнения поверхности). При более положительных потенциалах растворение металла происходит через нуклеацию и рост очень мелких питтингов, что увеличивает шероховатость поверхности.

Янг и Адамс¹⁰² провели теоретический анализ адсорбции молекулярной и анионной форм БТА на гранях Cu(111). Они подтвердили возможность не только физической адсорбции БТА, но и его хемосорбции посредством sp^2 -гибридизованных орбиталей атома азота в триазольном цикле. Хемосорбция молекулы БТА может быть стабилизирована за счет взаимодействия с соседним протонофильным радикалом с образованием межмолекулярной водородной связи и двух хемосорбционных связей на поверхности. Авторы также пришли к выводу, что связи $C-N\cdots N$ не могут образовываться, поскольку не обеспечена движущая сила для полимеризации на поверхности меди. Однако возможно, что между двумя адсорбатами существует связь $N-H\cdots N$, создающая сетевую структуру пленки с сегментами $Cu(I)-BTA$ -комплекса со стехиометрией 1 : 1 и бидентатной структурой.

Адсорбция БТА на окисленной поверхности Cu(110) изучалась различными методами, включая СТМ.¹⁰³ Если на чистой поверхности Cu(110) БТА адсорбируется на активных центрах (ступенях, границах зерен), причем молекулы располагаются горизонтально и образуют хорошо упорядоченные структуры, то на окисленной поверхности формируется разупорядоченная структура толщиной несколько монослоев.

Вместе с тем для поликристаллической медной фольги данные СТМ показывают,¹⁰⁴ что комплексы $Cu-BTA$ имеют вид вытянутых прямоугольников, по всей видимости, одномерного, а не двумерного типа. Поверхность меди становится более ровной, гладкой и менее шероховатой, что и способствует защите. Однако остаются множественные канавки между полимерными цепочками, через которые может происходить коррозия.

Авторы статьи¹⁰⁵ при исследовании влияния кислорода на ингибирование коррозии меди БТА использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Оказалось, что рост пассивирующей пленки комплекса $Cu(I)-BTA$ в сульфатном растворе существенно замедляется при снижении концентрации кислорода (проводили деаэрирование растворов и камеры чистым азотом). Установлено, что даже при содержании кислорода в растворе $< 90 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ постепенно образуется пленка комплекса, обладающая диэлектрическими свойствами; толщина пленки и через 4 ч не превышала 5 нм, а без деаэрации она была примерно в 6 раз толще. Авторы пришли к выводу, что для формирования пленки комплекса обязательно наличие на поверхности меди первичного оксида Cu_2O , но необходимы хотя бы следовые количества кислорода в коррозионной среде.

В последние годы повысился интерес исследователей к ингибированию коррозии других металлов с использованием БТА, а следовательно, и к процессам формирования

на них защитных наноразмерных слоев. Так, в работе¹⁰⁶ с помощью поляризационных измерений и спектроскопии КР изучали *in situ* электрохимическое поведение в 0.1 М растворе KCl не только меди, но и железа, никеля. Авторы считают, что защитные пленки на соответствующих металлах формируются полимерными комплексными соединениями $[Cu(I)-BTA]_n$ и $[(Fe(II))_n-(BTA)_m]_p$. В случае железа образование координационных связей $Fe-N$ и депротонирование молекулы БТА могут происходить при взаимодействии органического соединения непосредственно с поверхностью железа. Для никеля наблюдали слабый защитный эффект, хотя и не исключается образование поверхностного комплекса $Ni-BTA$. Зависимость спектров КР от потенциала при ингибировании коррозии меди и железа указывает, по мнению авторов, на то, что ионы БТА в поверхностных комплексах могут протонироваться при более отрицательных потенциалах, что, соответственно, приводит к падению эффективности защиты.

Авторы работы¹⁰⁷ нашли, что поверхностный усиливающий фактор комбинационного рассеяния железного электрода, освобожденного от оксида, может изменяться на два–три порядка величины в зависимости от степени шероховатости. Для получения поверхности, оптимальной для ПУСКР, разработаны методики предварительной очистки железного электрода. С использованием этих методик ПУСКР можно успешно применять при изучении практически важных железных электродов. Изучение процесса формирования пленок и эффекта ингибирования БТА при защите железа показало, что БТА взаимодействует с поверхностью посредством двух атомов азота триазольного кольца с образованием поверхностного полимера $[Fe_n(BTA)_m]_n$, который может подавлять растворение и окисление железа. Показано также, что с уменьшением pH с 7.0 до 1.8 (путем добавления серной кислоты) комплекс разрушается в результате протонирования БТА, вследствие этого эффективность ингибирования снижается. Вместе с тем известно, что при введении анионов I^- в раствор анодный процесс подавляется, что приводит к смещению потенциала коррозии в положительную сторону, а при введении БТА подавляется как анодная, так и катодная реакции. Данные по совместному использованию БТА и I^- в 0.5 М растворах H_2SO_4 свидетельствуют о заметном синергетическом противокоррозионном эффекте. Предполагается, что I^- адсорбируется на железе, модифицируя поверхность, а затем на такой модифицированной поверхности хорошо адсорбируются протонированные молекулы БТА, причем последние не образуют связи с катионами железа.

Авторы статьи¹⁰⁸ исследовали взаимодействие БТА с поверхностями меди, железа, никеля, серебра, золота, хрома и цинка в нейтральных растворах, содержащих NaCl ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и БТА ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) с помощью времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (ВПМСВИ). Результаты обсуждены исходя из связи эффективности противокоррозионной защиты (определенной путем измерения поляризационного сопротивления) со степенью полимеризации БТА-комплексов на поверхности. Установлено, что наибольшее число полимерных цепочек наблюдается для меди, особенно при pH 6, когда защитный эффект максимален. Для цинка и никеля защитный эффект минимален, а для хрома и железа спектров ВПМСВИ вообще не наблюдали. На этом основании было предположено, что в исследованных условиях железо не образует комплекса с БТА (последний, возможно, не адсорбируется на железе).

Такой вывод противоречит данным ряда авторов, указывающим не только на адсорбцию БТА, но и на обра-

зование комплекса Fe — БТА, вероятно, полимерного строения. Например, полученные нами ¹⁰⁹ данные РФЭС показали, что при выдержке железа при потенциале свободной коррозии в боратном буфере (pH 7.36) с содержанием БТА $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹ на поверхности железного электрода формируется тонкая пленка (толщиной ~ 3 нм).

На нержавеющей стали AISI 304, по крайней мере в 1.0 М растворе HCl, БТА не влияет на кинетику анодного растворения в активной области потенциалов, но существенно замедляет катодные процессы.¹¹⁰ Благодаря этому ингибируется коррозионное растрескивание стали, увеличивается критическое для его инициирования значение коэффициента интенсивности напряжений и снижается скорость роста трещин. Пикеринг с соавт.¹¹¹ нашел, что БТА является эффективным ингибитором как абсорбции водорода железом, так и реакции с выделением H₂. При повышении концентрации БТА в деаэрированном водном растворе 0.1 N H₂SO₄ + 0.69 N Na₂SO₄ снижается стационарный ток проникновения водорода через железную мембрану и его содержание в металле уменьшается.

Защиту железа можно осуществлять не только самим БТА, но и его комплексными соединениями с катионами металлов. Так, в работе ¹¹² обнаружено синергетическое действие БТА и малых добавок (не более $5 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л⁻¹) ионов меди при защите железа в 0.5 М растворе H₂SO₄. Авторы полагают, что причиной такого усиления ингибирования коррозии является образование на поверхности металла полимерного комплекса Cu(I) с БТА, подавляющего катодную реакцию на железе.

Отмеченные закономерности защиты БТА меди и железа наблюдали и для других, менее изученных, металлов. Как и в случае железа, данное соединение способно замедлять коррозию кобальта в водных растворах в широком диапазоне pH.¹¹³ При этом БТА образует с металлом координационную связь за счет атомов азота и ионную — с анионом, появившимся при диссоциации ингибитора как NH-кислоты. Естественно, что образование таких связей легче происходит в щелочной среде (в этом случае пассивирующая пленка включает оксид кобальта и анионы БТА).

На основании данных РФЭС и эллипсометрии в работе ¹¹⁴ сделан вывод, что на поверхности цинковой фольги, выдержанной в спиртовом растворе БТА (10 г на 100 мл) и затем отмытой, образуется комплекс Zn(II) — 2 БТА. Для комплекса наблюдался заметный сдвиг пика Zn2p_{3/2}-электронов (+0.8 эВ) по сравнению с пиком, характерным для оксида цинка; с учетом этого в РФЭС-спектре были выделены два пика и определены толщины сформированных слоев. Авторы пришли к заключению, что на слое оксида цинка толщиной 0.6 нм располагается слой комплекса толщиной 0.4 нм, которое согласуется и с результатами эллипсометрических исследований.

Механизмы защиты одних и тех же металлов замещенными БТА могут быть как аналогичными, так и обладать отличительными чертами. Во многом это определяется химической структурой ингибиторов и составом коррозионной среды. Например, механизмы ингибирования коррозии меди в 0.5 М растворе H₂SO₄ добавками БТА и 4-карбоксибензотриазола, согласно данным работы ¹¹⁵, практически одинаковы и сводятся к адсорбции ингибиторов благодаря наличию в них триазольного цикла. Однако в боратном растворе с pH 9.2 при использовании тех же ингибиторов при анодной поляризации меди образуются различные пленки.¹¹⁶ В первом случае пленка обладает n-типом проводимости, а во втором — p-типом.

Китайские специалисты при поиске более эффективного ингибитора коррозии меди и ее сплавов, чем БТА, исследовали его смеси с относительно простыми производными. Так, в 3%-ном растворе хлорида натрия 4-карбоксибензотриазол не только не усиливает ингибирующее действие БТА, а за счет наличия в нем группы CO₂H создает стерические затруднения для взаимодействия ингибитора с поверхностью меди.¹¹⁷ Напротив, при использовании смеси БТА с карбоксиметилбензотриазолом в том же растворе наблюдается взаимное усиление защиты меди компонентами ингибирующей смеси.¹¹⁸

Еще более эффективны при защите от коррозии меди в кислых сульфатных растворах (pH 0) сложные эфиры 4- или 5-карбоксибензотриазола, содержащие длинные алкильные заместители, например октильные.¹¹⁹ Это объясняется не только возможностью хемосорбции ингибитора через протонированные атомы азота в триазольном ядре, но и возрастанием физической адсорбции. Авторы считают, что важную роль играют ван-дер-ваальсовы силы притяжения между заместителями, ориентированными от металла. При повышении pH (до 8) происходит замена этой структуры на стерически затрудненную полимерную пленку с худшими защитными свойствами. На основании результатов компьютерного моделирования ингибирования коррозии алкокси-карбонилбензотриазолами сделан вывод,¹²⁰ что энергия связи каждого эфира с поверхностью регулярно возрастает с увеличением длины алкильной цепи. Квантово-химическое исследование БТА и алкиловых эфиров карбоксибензотриазола, проведенное методом функционала Ли-Янга-Пурра, выявило линейную связь между эффективностью ингибитора, коэффициентом распределения заряда и поляризуемостью молекулы ингибитора.¹²¹

Экспериментальные исследования, проведенные в последние 10–12 лет, убедительно показали, что алкилированные производные БТА — весьма эффективные ингибиторы коррозии металлов. Например, в нейтральной охлажденной воде 5-*n*-гексилбензотриазол лучше, чем БТА, ингибирует коррозию меди, при этом, согласно результатам исследований методами РФЭС и МСВИ, на ее поверхности образуется сложный полимерный комплекс.¹²² Трабанелли с соавт.¹²³ показал, что и при повышенных температурах в условиях теплообмена (при разности температур стенки и раствора 60°C) 5-*n*-гексилбензотриазолы более эффективно защищают медь от коррозии, чем 5-метил- и 5-хлорбензотриазолы или 2-амино-5-меркаптогидразол.

В работе ¹²⁴ коррозионно-электрохимическими методами проведены сравнительные исследования защитных пленок, образовавшихся на меди при 80°C при экспозиции образцов в течение 1 ч в растворе с содержанием БТА и его производных 0.2 ммоль $\cdot$ л⁻¹. Использовали замещенные БТА — 5-метил-, 5-бутил- и 5-гексилбензотриазолы, 5-додецилбензотриазол (последний из-за низкой растворимости — в виде насыщенного раствора). Испытания проводили при 30°C в 3.5%-ном нейтральном (pH 7.0) и кислом (pH 2.5) растворах. Оказалось, что в нейтральном растворе защитный эффект пленок возрастает с увеличением длины алкильной цепи в молекуле ингибитора и длительности предварительной обработки меди. Однако по эффективности 5-додецилбензотриазол уступает 5-бутил- и особенно 5-гексилбензотриазолу. В более агрессивном кислом растворе только пленки, образованные 5-гексилбензотриазолом, обеспечивают хорошую защиту, но для этого продолжительность предварительной выдержки в растворе ингибитора необходимо увеличить до 16 ч. На основании измерений импеданса авторы оценили

толщины (d) защитных пленок и нашли, что их рост в случае БТА существенно ниже, чем в случае 5-гексилбензотриазола. Так, при обработке медной поверхности в течение 1 ч раствором БТА толщина пленки составила 2.6 нм, а при обработке раствором 5-гексилбензотриазола — ~ 100 нм. В целом при наличии ингибиторных пленок скорость восстановления кислорода снижается; анодное растворение замедляет лишь 5-гексилбензотриазол, который оказался наиболее эффективным ингибитором из исследованных соединений. Также установлено, что обработка поверхности меди раствором 5-гексилбензотриазола придает ей определенную гидрофобность (контактный угол смачивания на 15° больше, чем после аналогичной обработки поверхности раствором БТА). Бруноро с соавт.¹²⁵ показал, что защитные пленки, образованные производными БТА с длинными алкильными группами, особенно пленки 5-октилбензотриазола, предотвращают коррозию не только меди, но и бронзы, близкой по составу к древним бронзам, в средах, имитирующих кислый и нейтральный дожди. Позднее в работе¹²⁶ доказана эффективность добавления смеси БТА + 5-гексилбензотриазол в воск, широко используемый для защиты бронзовых памятников.

Фриньяни с соавт.^{127, 128} исследовал ингибирующее действие БТА и его 5-алкилпроизводных в 0.1 М растворе Na_2SO_4 (или NaCl) при pH 2.5 и 30°C с целью минимизировать образование оксида на поверхности меди. Концентрацию ингибитора варьировали в широких пределах — от 10^{-3} до 10 ммоль $\cdot$ л $^{-1}$. Найдено, что в сульфатных растворах ингибирование растворения меди усиливается в ряду БТА < 5-метилбензотриазол < 5-бутилбензотриазол < 5-гексилбензотриазол $\approx$ 5-октилбензотриазол. Однако из-за низкой растворимости 5-додецилбензотриазол не оказывал существенного ингибирующего действия на анодную реакцию. В хлоридных растворах, агрессивность которых значительно выше, чем сульфатных, БТА и 5-метилбензотриазол в концентрациях 0.1 ммоль $\cdot$ л $^{-1}$ не проявляли свойств ингибиторов. Только алкилпроизводные БТА с четырьмя или шестью атомами углерода в алкильной цепи замедляли и анодную и катодную реакции на меди. С учетом результатов измерения электрохимического импеданса и нановзвешивания на кварцевом кристалле, на который медный слой наносили электроосаждением (после предварительного напыления золота), авторы пришли к выводу, что при концентрациях ингибиторов, обеспечивающих полное подавление растворения меди, молекулы БТА, 5-метилбензотриазола и, вероятно, 5-бутил- и 5-гексилбензотриазолов ориентированы на металле почти параллельно плоскости поверхности.

Авторы публикации¹²⁹ исследовали в качестве ингибиторов коррозии железа в кислых растворах (1 N H_2SO_4 и 1 N HCl) 5-алкилзамещенные БТА. В серной кислоте степень защиты железа с помощью БТА составила $Z = 36\%$; наиболее эффективен 5-гексилбензотриазол ($Z = 76\%$). В соляной кислоте эти соединения лучше ингибируют коррозию железа, чем меди: при использовании БТА в количестве 0.25 ммоль $\cdot$ л $^{-1}$ $Z = 79\%$, наиболее эффективны 5-гексил- ($Z = 95\%$) и 5-октилбензотриазолы ($Z = 97\%$), в случае 5-додецилбензотриазола $Z = 66\%$. Авторы логично предположили, что эффект усиления защитных свойств ингибиторов обусловлен способностью хлорида перезаряжать поверхность, придавая ей отрицательный заряд, вследствие чего усиливается физическая адсорбция катионов ингибитора.

Другие производные БТА, содержащие гидрофобные заместители, также исследовали в кислых средах, но, по крайней мере в серной кислоте, они не проявляли высоких защитных свойств по отношению к железу. Например, в работе Селви и соавт.¹³⁰ в качестве ингибиторов коррозии

низкоуглеродистой стали в 0.5 М растворах H_2SO_4 изучены N -[1-(бензотриазол-1-ил)алкил]ариламины и N -[(1-бензотриазол-1-ил)арил]ариламины, которые уступали по эффективности 1-гидроксиметилбензотриазолу ($Z = 95\%$). Напротив, в соляной кислоте производные БТА часто намного превосходят его по ингибированию коррозии железа. Например, хиноидные производные БТА, полученные при взаимодействии 2,3-бис(бензотриазол-1-ил)-1,4-нафтохинона и диэтилен-триамина (или β -оксиэтилендиамина), в 12%-ной HCl при 60°C снижали скорость коррозии стали в 36.8 (или 29.3) раза. Этот показатель значительно превосходит аналогичный показатель для БТА.¹³¹

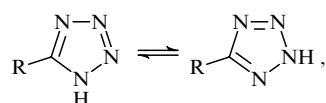
Медь и ее сплавы прекрасно защищаются подобными производными БТА и в 0.5 М растворах H_2SO_4 , как это показано, например, в работе¹³² при исследовании защиты латуни от коррозии с помощью 1-[N,N -бис(гидроксиэтил)-аминометил]бензотриазола. Этот ингибитор заметно эффективнее самого БТА в кислой среде, но при повышении pH его защитное действие снижается.

Интересная особенность адсорбции меди в кислой среде выявлена в работах^{133, 134}. Оказалось, что не только защитное действие, но и спектры КР и электрохимического импеданса, полученные после экспозиции меди в 1.0 М растворе AcONa , содержащем БТА и [бис(бензотриазол-1-ил)метил]-октиламин, почти полностью идентичны. Авторы полагают, что производное БТА при адсорбции теряет алифатическую цепь и подобно БТА образует защитную пленку с многослойной структурой $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu(I)}$ — ингибитор. Пленка обладает диэлектрическими свойствами, ее толщина возрастает и защитное действие усиливается с увеличением концентрации ингибитора и продолжительности экспозиции меди в растворе. При низких концентрациях производного БТА и более коротком времени погружения ингибитор химически адсорбируется на поверхности электрода. Его адсорбционное поведение формально можно описать изотермой Фрумкина со свободной энергией адсорбции, равной -19.5 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (см.¹³⁵).

Производные БТА намного меньше исследованы в качестве ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов. Однако установлено, что в 0.1 М растворе HCl эффективность защиты от коррозии чистого алюминия замещенными БТА (при их концентрациях 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$) увеличивается в ряду БТА < 5-хлорбензотриазол < 5-метилбензотриазол < 5-нитробензотриазол. Это позволяет надеяться на успех в поиске среди этих веществ достаточно эффективного ингибитора.¹³⁶ Исследованные соединения являются катодными ингибиторами, причем механизм их действия связан с адсорбцией на поверхности металла. Авторы полагают, что при низких концентрациях их молекулы располагаются горизонтально. При большой концентрации нитробензотриазола его молекулы ориентированы перпендикулярно к поверхности алюминия и может происходить восстановление нитрогруппы до аминной.

3. Тетразолы

Тетразол (ТА), существующий в двух таутомерных формах



является сильной NH-кислотой (pK_a 2.68), хорошо растворяющейся в воде.¹³⁷

Как ингибиторы коррозии тетразолы относительно мало исследованы. По-видимому, впервые в таком качестве тетразолы были запатентованы в 1984 г. в США,¹³⁸ но к тому времени уже хорошо были известны их высокая реакционная способность, включая комплексообразование с металлами, относительно низкая токсичность, фунгицидные и бактерицидные, а также антиоксидантные свойства.¹³⁹ При нагревании до 200°C может не происходить термического расщепления тетразольного цикла, поэтому многие из тетразолов выдерживают совместную технологическую переработку с расплавами пластмасс. В связи с этим их исследовали как соединения, перспективные для введения в полимерные пленки, применяемые в качестве антикоррозионной упаковки металлических изделий.¹⁴⁰

5-Замещенные тетразолы исследовали, снимая поляризационные кривые на низкоуглеродистой стали Ст10кп и меди МЗ в 0.5 М растворах Na₂SO₄. Сам тетразол оказался менее эффективным ингибитором коррозии, чем БТА. Это может быть связано с тем, что он является более сильной кислотой, чем БТА, и раствор при введении тетразола подкисляется. Поскольку раствор был не буферирован, неудивительно, что при введении в молекулу тетразола сильного электронного акцептора в виде группы CCl₃ кислотность добавки увеличивается, что ускоряет коррозию стали. В случае электронодонорных заместителей (Me, NH₂) защитное действие ингибитора повышается (5-аминотетразол эффективнее защищает оба металла, чем БТА). Лучшая защита (особенно стали) наблюдалась при использовании натриевой соли 5-фенилтетразола. Авторы полагают, что 5-замещенные тетразолы, образующие нерастворимые комплексы с Fe(II) и Cu(II), формируют на поверхности металлов пленку толщиной несколько нанометров, причем электронная плотность, локализованная на двух атомах азота (или между ними), частично перекрывается с d-орбиталями атома металла.

Участие тетразолов в формировании защитной пленки на стали исследовано методами ИК- и РФЭ-спектроскопии,¹⁴¹ а морфология поверхности — методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии.¹⁴² На основании полученных данных сделан вывод о том, что на поверхности низкоуглеродистой стали в результате адсорбции из водной коррозионной среды (0.05 М раствора Na₂SO₄), содержащей ТА (0.06 моль·л⁻¹), образуются комплексные соединения состава Fe(TA)₂(H₂O)₂ полимерно-сетчатого строения. Толщина адсорбированного слоя может достигать 7–8 нм.

Эффективность 5-фенилтетразола подтвердил Трабанелли с соавт.,¹⁴³ исследовавший защиту меди тетразолом и шестью его производными в 0.1 М растворе NaCl при 40 и 80°C. Если pH не регулировали, то при введении 1 ммоль·л⁻¹ исследованных соединений его значение уменьшалось до 2.7–3.6; в таких условиях тетразол был слабым ингибитором. Однако при pH 4.0 или 8.0 защита заметно усиливалась (при 40°C Z = 97.6 или 98.6% соответственно). 5-Фенилтетразол во всех случаях показал отличные защитные свойства (Z = 98.6–99.5%). При повышении температуры эффективность этого ингибитора заметно снижается, хотя и остается выше эффективности тетразола.

Еще лучшие ингибиторные свойства отмечены для 5-меркапто-1-фенилтетразола (МФТ) — наиболее известного ингибитора коррозии меди среди тетразолов, исследования которого были начаты в работе¹⁴⁴. Как показали авторы этой работы, МФТ пассивирует медь в деаэрированном 0.1 М растворе NaCl и несколько ингибирует ее локальную депассивацию. Это довольно сильная SH-кислота (pK_a 2.9 ± 0.1)

образует с катионами меди труднорастворимое соединение, главным образом за счет связи металла с анионом серы. Несмотря на наличие гидрофобного заместителя, МФТ все же неплохо растворяется в воде. Авторы нескольких работ (см.^{143, 145–148}) считают, что в кислых средах МФТ — лучший ингибитор коррозии меди среди производных тетразола.

Методом пьезокварцевого нановзвешивания определяли ингибирующий эффект МФТ для меди в подкисленных 0.1 М растворах NaCl (см.¹⁴⁹) и Na₂SO₄ (см.^{146, 150}). В обоих случаях были подтверждены высокие защитные свойства МФТ и показано, что защитная пленка может сохраняться несколько часов при перенесении электрода в агрессивный раствор хлорида без ингибитора. Установлено, что в сульфатном растворе МФТ является ингибитором анодного типа, при этом на медном электроде осаждается не более одного его монослоя.¹⁴⁶

Адсорбцию МФТ на поверхности (111) монокристалла меди изучали в сернокислом растворе с использованием поверхностно-чувствительных методов (СТМ, РФЭС и ОЭС), что позволило проследить за формированием пленки ингибитора.^{150, 151} С помощью СТМ-изображений, полученных с высоким разрешением, удалось установить детали адсорбируемого слоя и структуры индивидуальных молекул. Если в чистом сульфатном растворе растворение меди начинается с краев кристаллических ступеней Cu(111), то в ингибированной среде оно протекает на террасах, поскольку МФТ блокирует края ступеней. По результатам СТМ-исследований и квантово-химических расчетов получена информация о размере молекулы МФТ и ее симметрии.

Согласно Бруноро с соавт.,¹⁵² МФТ является весьма эффективным ингибитором коррозии меди не только в сульфатных, но в перхлоратных и нитратных растворах с pH 3.4–5.3, но уступает в защитной способности 5-бутилбензотриазолу в аналогичной хлоридной среде.

Высокая эффективность защиты меди с помощью МФТ привлекла внимание исследователей к этому ингибитору и для защиты бронз. В работе¹⁴⁷ показано, что в азотнокислых растворах эффективность ингибирования коррозии бронзы снижается в ряду МФТ > 1-фенилтетразол > 5-аминотетразол > тетразол. Китайские исследователи обнаружили, что смеси МФТ с БТА¹⁴⁸ или 2-меркаптобензотриазолом¹⁵³ в хлоридном растворе могут быть даже более эффективны при защите бронзы, чем сам МФТ или БТА.

К сожалению, защита от коррозии сталей тетразолом и его производными в хлоридных растворах практически не изучена. Известно лишь, что 1-(акридин-9-ил)-5-(4-хлорфенил)тетразол способен эффективно защищать сталь в 1.0 М растворе HCl при 30–60°C, обеспечивая Z > 92%.¹⁵⁴

IV. Заключение

Азолы как ингибиторы коррозии черных и цветных металлов способны обеспечить их эффективную защиту в различных агрессивных средах. Наиболее изучен механизм ингибирования коррозии меди, на поверхности которой многие азолы образуют защитное наноразмерное покрытие, состоящее из полимерного комплексного соединения ингибитора и катиона металла. Намного слабее изучен механизм ингибирования коррозии железа, хотя имеются основания полагать, что и в этом случае азолы могут обеспечить надежную защиту металла в средах с широким диапазоном изменения pH.

Эффективность защиты металлов замещенными азолами определяется не только электронным влиянием заместите-

лей, но и их гидрофобностью. При наличии гидрофобных заместителей может понизиться растворимость органических ингибиторов в водных средах, однако за счет оптимизации химической структуры азола можно добиться проявления его очень высоких защитных свойств по отношению ко многим металлам. Среди рассмотренных ингибиторов коррозии заслуживают внимания 5-замещенные бензотриазолы, отличающиеся высокой комплексообразующей способностью и повышенной поверхностной активностью. Относительно мало исследованы в качестве ингибиторов коррозии тетразолы; высокая реакционная способность и неплохая термостабильность позволяют надеяться на успехи в дальнейшем поиске среди них соединений, способных к противокоррозионной защите металлов.

В сравнении с другими классами органических соединений для азолов менее исследована возможность повышения эффективности их противокоррозионного действия в композиции с другими ингибиторами коррозии или специальными добавками. Однако способность многих азолов создавать на поверхности тончайшие слои открывает новые возможности для направленного конструирования наноразмерных защитных пленок, как это было недавно продемонстрировано при послойной адсорбции на поверхности железа алкилкарбонилатов и ароматических аминокислот.¹⁵⁵

Обзор написан при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 07-03-00-359а и 07-03-00 037а).

Литература

- G.H.Koch, M.P.H.Brongers, N.G.Thompson, Y.P.Virmani, J.H.Payer. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. (Ed. M.Kutz). William Andrew Publishing, New York, 2005
- C.Leygraf, I.Odneval Wallinder. In *Proceedings of the EUROCORR 2003*. European Federation of Corrosion, Budapest, 2003. N 369
- Проблемы коррозии оборудования и пути их решения. (Материалы семинара). ООО «НТЦ при Совете главных механиков», Москва, 2007
- Yu.I.Kuznetsov. *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. Plenum Press, New York, 1996
- V.S.Sastri. *Corrosion Inhibitors. Principles and Applications*. Wiley, Chichester; New York, 1998
- Ю.И.Кузнецов. *Успехи химии*, **73**, 79 (2004)
- Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology. Vol. 3*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE International, Houston, 2004
- Л.С.Пинчук, А.С.Неверов. *Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии*. Химия, Москва, 1993
- Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. (Справочник). (Под ред. В.М.Школьников). Изд. центр «Техинформ», Москва, 1999
- В.В.Бурлов, А.И.Алцыбеева, И.В.Парпуц. *Защита от коррозии оборудования НПЗ*. Химиздат, Санкт-Петербург, 2005
- E.Kalman. In *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*. The Institute of Materials, London, 1994. P. 12
- Yu.I.Kuznetsov. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 233
- А.И.Алцыбеева, С.З.Левин. *Ингибиторы коррозии металлов. (Справочник)*. Химия, Ленинград, 1968
- Ю.И.Кузнецов, Л.П.Подгорнова. В кн. *Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии. Т. 15*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1989. С. 132
- O.Hollander. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology. Vol. 3*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE International, Houston, 1993. II-13-115
- C.Fiaud. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2*. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 929
- E.Lower. *Anti-Corros. Met. Mater.*, **42**, 23 (1995)
- E.Kalman. *Electrochim. Acta*, **46**, 3607 (2001)
- B.H.Loo, Z.F.Liu, A.Fujishima. *Surf. Sci.*, **227**, 1 (1990)
- P.D.Cernota, H.A.Yoon, M.Salmeron, G.A.Somorjai. *Surf. Sci.*, **415**, 351 (1998)
- Noncontact Atomic Force Microscopy*. (Eds S.Morita, R.Wiesendanger, E.Meyer). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2002
- C.L.Haynes, A.D.McFarland, R.P.Van Duyne. *Anal. Chem.*, **338**, 1 (2005)
- S.Kruszewski. *Cryst. Res. Technol.*, **41**, 562 (2006)
- И.Луковиц, А.Шабан, Е.Кальман. *Электрохимия*, **39**, 197 (2003)
- Y.-X.Diao, M.-J.Han, L.-J.Wan, K.Itaya, T.Uchida, H.Miyatake, A.Yamakata, M.Osawa. *Langmuir*, **22**, 3640 (2006)
- M.Sugimasa, J.Inukai, K.Itaya. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E266 (2003)
- X.Zhao, R.G.Zhao, W.S.Yang. *Langmuir*, **18**, 433 (2002)
- Химическая энциклопедия. Т. 1*. Сов. энциклопедия, Москва, 1990. С. 261
- W.-J.Lee. *Mater. Sci. Eng. A*, **348**, 217 (2003)
- Y.S.Tan, M.P.Srinivasan, S.O.Pehkonen, S.Y.M.Chooi. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, 1917 (2004)
- F.X.Perrin, J.Pagetti. *Corros. Sci.*, **40**, 1647 (1998)
- A.Dafali, B.Hammouti, A.Aouniti, R.Mokhlisse, S.Kertit, K.Elzacemi. *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **25**, 437 (2000)
- A.Shriri, M.Etman, F.Dabosi. *Electrochim. Acta*, **41**, 429 (1996)
- R.Gašparac, C.R.Martin, E.Stupnišek-Lisac, Z.Mandic. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 991 (2000)
- E.Stupnišek-Lisac, S.Živkovic, R.Gašparac. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 567
- K.Babic-Samardžija, C.Lupu, N.Hackerman, A.R.Barron, A.Luttge. *Langmuir*, **21**, 12187 (2005)
- A.Popova, M.Christov, S.Raicheva, E.Sokolova. *Corros. Sci.*, **46**, 1333 (2004)
- G.Bereket, E.Hür, C.Öğretir. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **578**, 79 (2002)
- C.Öğretir, S.Calis, G.Bereket. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **635**, 229 (2003)
- S.Materazzi, R.Curini, G.Dascenzo. *Thermochim. Acta*, **286**, 1 (1996)
- S.K.Bag, S.B.Charabarty, A.Roy, S.R.Chandhuri. *Bull. Electrochem.*, **18**, 8 (1997)
- B.Assouli, A.Shriri, H.Idrissi. *Corrosion*, **60**, 399 (2004)
- И.К.Маршаков, А.В.Введенский. *Коррозия: материалы, защита*, **2** (5), 35 (2004)
- G.Xue, Y.Lu. *Langmuir*, **10**, 967 (1994)
- M.L.Wang, B.L.Liu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **105**, 49 (1996)
- M.L.Wang. *Corros. Sci.*, **43**, 2281 (2002)
- Ю.И.Кузнецов, Л.П.Подгорнова, Л.П.Казанский. *Защита металлов*, **40**, 142 (2004)
- А.Н.Верещагин. *Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа*. Наука, Москва, 1988
- Ю.И.Кузнецов, Л.П.Подгорнова. *Защита металлов*, **42**, 76 (2006)
- M.Swaminathan, S.K.Dogra. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6223 (1983)
- Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Химия гетероцикл. соединений*, 579 (1988)
- Л.П.Подгорнова, В.Ф.Широков, Л.П.Казанский, Ю.И.Кузнецов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **36**, 2221 (1987)
- В.В.Экилик, В.В.Чернявина, Г.Н.Экилик. *Коррозия: материалы, защита*, **3** (11), 32 (2005)

54. A.Popova. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 133
55. А.с. 1415721 РФ; *Бюл. изобрет.*, (10), (1998)
56. Г.Н.Экилик, В.В.Экилик, В.В.Чернявина. *Коррозия: материалы, защита*, **2** (6), 18 (2004)
57. V.V.Ekiliik, V.V.Chernyavina, G.N.Ekiliik, E.N.Balakshina, A.G.Berezhnaya. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 149
58. А.Р.Вартапетян, Ю.И.Кузнецов, С.В.Олейник. *Коррозия: материалы, защита*, **3** (5), 29 (2005)
59. В.В.Экилик, Г.Н.Экилик. *Защита металлов*, **33**, 264 (1997)
60. В.В.Экилик, Г.Н.Экилик. *Защита металлов*, **34**, 162 (1998)
61. M.G.Hosseini, H.Tavakoli, T.Shahrabi. In *Proceedings of the EUROCORR-2004. Nice, 2004.* P. 26
62. H.Otmačić, T.Brajdčić, K.Tadić, E.Stupniček-Lisac. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 785
63. О.Н.Савченко, О.И.Сизая, О.Л.Гуменюк. *Защита металлов*, **41**, 620 (2005)
64. О.Н.Савченко, О.И.Сизая. *Экотехнология и ресурсосбережение*, (3), 20 (2005)
65. B.Assouli, Z.Ait Chikh, H.Idrissi, A.Srhiri. *Polymer*, **42**, 2449 (2001)
66. B.Assouli, Z.Ait Chikh, S.O.Niass, H.Idrissi, A.Srhiri. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 661
67. W.Qafsaoui, Ch.Blanc, N.Pebere, A.Srhiri, G.Mankowski. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 639
68. W.Qafsaoui, Ch.Blanc, N.Pebere, A.Srhiri, G.Mankowski. *J. App. Electrochem.*, **30**, 959 (2000)
69. A.Srhiri, B.Trachli, N.Hajjaji, M.Keddami, H.Takenouti, A.Frignani, F.Zucchi. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 627
70. A.Loachach, M.Aouial, A.Srhiri, A.Ben Bachir. *J. Chim. Phys.*, **89**, 2011 (1992)
71. Ю.И.Кузнецов, Л.П.Казанский, А.А.Соломатин. *Коррозия: материалы, защита*, **5** (10), 20 (2007)
72. Пат. 19758262 Германия
73. K.Rhettas, Z.Ait Chikh, N.Hajjaji, A.Srhiri, T.Jazouli. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 797
74. Z.Ait Chikh, D.Chebabe, A.Dermaj, N.Hajjaji, A.Srhiri. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 819
75. И.В.Царенко, А.В.Макаревич, Т.П.Кофман. *Защита металлов*, **33**, 415 (1997)
76. A.Srhiri, N.Hajjaji, H.Nassali, A.El Kanouni, A.Ben Bachir, H.Takenouti, M.Keddami. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 797
77. R.Salghi, L.Bazzi, B.Hammouti, A.Bouchart, S.Kertit, Z.A.Ait Addi, Z.El Alami. *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **25** (3), 187 (2000)
78. В.Ф.Волошин, О.П.Голосова, Л.А.Мазалевская. *Защита металлов*, **22**, 472 (1986)
79. A.N.Önal, A.A.Aksüt. *Anti-Corros. Met. Mater.*, **47** (6), 339 (2000)
80. F.Bentiss, M.Lagrenée, B.Elmechdi, B.Mernari, M.Traisnel, H.Vezin. *Corrosion*, **58**, 399 (2002)
81. M.Lagrenée, F.Bentiss, B.Elmechdi, B.Mernari, H.Vezin. *EUROCORR-2004. Nice, 2004.* P. 476
82. D.Chebabe, Z.Ait Chikh, N.Hajjaji, A.Srhiri, F.Zucchi. *Corros. Sci.*, **45**, 309 (2003)
83. M.A.Quraishi, S.Muralidharan, S.V.K.Iyer. *Anti-Corros. Met. Mater.*, **47**, 354 (2000)
84. M.A.Quraishi, F.A.Ansari. *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 233 (2003)
85. F.Bentiss, M.Traisnel, L.Gengembre, M.Lagrenée. *Appl. Surface Sci.*, **152**, 237 (1999)
86. M.Lagrenée, B.Mernari, M.Bouanis, M.Traisnel, F.Bentiss. *Corros. Sci.*, **44**, 573 (2002)
87. F.Bentiss, M.Traisnel, H.Vezin, M.Lagrenée. *Corros. Sci.*, **45**, 371 (2003)
88. M.Traisnel, L.El.Kadi, F.Bentiss, M.Lagrenée, H.Vezin. In *Proceeding of the EUROCORR-2004. Nice, 2004.* P. 478
89. H.Vezin, M.Lagrenée, M.Lebrini, F.Bentiss. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 89
90. E.Guilminot, J.-J.Rameau, F.Dalard, C.Degrigny, X.Hiron. *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 21 (2000)
91. C.Liang, H.Guo, W.Chen. *J. Adv. Mater.*, **35** (4), 8 (2003)
92. Т.В.Мартынова, И.Н.Супоничкая. *Практика противокоррозионной защиты*, (2), 13 (1997)
93. E.A.Ashour, H.S.Hegazy, B.G.Ateya. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1767 (2000)
94. C.Fiaud. In *Working Party Report on Corrosion Inhibitors.* The Institute of Materials, London, 1994. P. 1
95. Н.Н.Андреев, Ю.И.Кузнецов. *Успехи химии*, **74**, 755 (2005)
96. M.Metlikoč-Huković, R.Babić, I.Paić. *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 617 (2000)
97. М.В.Рылкина, Ю.И.Кузнецов. *Защита металлов*, **29**, 479 (1993)
98. J.Li, D.Lampner. *Colloids Surf. A*, **154**, 227 (1999)
99. M.Sugimasa, L.-J.Wan, J.Inukai, K.Itaya. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E367 (2002)
100. M.R.Vogt, R.J.Nichols, O.M.Magnussen, R.J.Behm. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5859 (1998)
101. W.Polewska, M.R.Vogt, O.M.Magnussen, R.J.Behm. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10440 (1999)
102. Y.Jiang, J.D.Adams. *Surf. Sci.*, **529**, 428 (2003)
103. K.Cho, J.Kishimoto, T.Hashizume, H.W.Pickering, T.Sakurai. *Appl. Surf. Sci.*, **87–88**, 380 (1995)
104. C.Xu, Z.He, W.Ng. *Chin. J. Chem. Eng.*, **10**, 450 (2002)
105. K.Mansikkamaki, Ch.Johans, K.Kontturi. *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B22 (2006)
106. P.G.Cao, J.L.Yao, J.W.Zheng, R.A.Gu, Z.-Q.Tian. *Langmuir*, **18**, 100 (2002)
107. J.L.Yao, B.Ren, Z.F.Huang, P.G.Cao, R.A.Gu, Z.-Q.Tian. *Electrochim. Acta*, **48**, 1263 (2003)
108. T.Notoya, M.Satake, T.Ohtsuka, H.Yashihiro, M.Sato, T.Yamauchi, D.P.Schweinsberg. *J. Corros. Sci. Eng.*, **6**, C076 (2003)
109. А.А.Соломатин, Ю.И.Кузнецов, Л.П.Казанский. В кн. *Материалы III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах».* «ФАГРАН-2006». Научная книга, Воронеж, 2006. С. 222
110. A.Devasenapathi, V.S.Raja. *J. Mater. Sci.*, **33**, 3345 (1998)
111. M.H.Abd Elhamid, B.G.Alteya, H.W.Pickering. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L58 (1997)
112. S.Y.Sayed, M.S.El-Deab, B.E.El-Anadoul, B.G.Atea. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5575 (2003)
113. Z.-F.Huang, B. Ren, Z.-X.Xie, Z.-Q.Tian. In *The Book of Abstracts of 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry.* Frankfurt am Main, 2002. P. 152
114. V.Sirtori, F.Zambon, L.Lombardi. *J. Electron. Mater.*, **29**, 463 (2000)
115. Q.Xu, G.Zhou, Z.Lu, F.Lu, B.Ren, Z.Tian, C.Lin. *Soc. Corros. Prot.*, **21** (3), 172 (2001)
116. Q.Xu, G.Zhou, Z.Lu. *Chin. J. Nonferrous Met.*, **11**, 925 (2001)
117. Q.Xu, G.Zhou, Z.Lu, F.Lu, Z.Tian, C.Lin. *Chin. J. Nonferrous Met.*, **11**, 135 (2001)
118. Q.Xu, G.Zhou, Z.Lu, F.Lu, Z.Tian, C.Lin. *Chin. J. Appl. Chem.*, **19**, 390 (2002)

119. N.Huynh, S.E.Bottle, H.Flitt, T.Notoya. *Corros. Sci.*, **42**, 259 (2000)
120. J.Bartley, N.Huynh, S.E.Bottle, H.Flitt, T.Notoya. *Corros. Sci.*, **45**, 81 (2003)
121. L.Feng, L.Jia-shun, J.Li-di, G.Hai-tian, W.Wei. *Mater. Prot.*, **39** (7), Q1 (2006)
122. A.J.Swift. *Microchim. Acta*, **120**, 149 (1995)
123. F.Li, J.Lu, L.Jia, H.Gao, W.Wen. *Chin. Mater. Prot.*, **39**, Q1 (2006)
124. L.Tommesani, G.Brunoro, A.Frignani, C.Monticelli, M.Dal Colle. *Corros. Sci.*, **39**, 1221 (1997)
125. G.Brunoro, A.Frignani, A.Colledan, C.Chiavari. *Corros. Sci.*, **45**, 2219 (2003)
126. A.Colledan, A.Frignani, V.Grassi, F.Zucchi. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 843
127. A.Frignani, L.Tommesani, G.Brunoro, C.Monticelli, M.Fogagnolo. *Corros. Sci.*, **41**, 1205 (1999)
128. A.Frignani, M.Fonsati, C.Monticelli, G.Brunoro. *Corros. Sci.*, **41**, 1217 (1999)
129. A.Frignani, C.Monticelli, F.Zucchi, G.Trabanelli. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 955
130. S.T.Selvi, V.Raman, N.Rajendran. *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1175 (2003)
131. Р.М.Вишнеvский, Б.Л.Литвин, Ф.Л.Романюк, О.В.Шийчук. *Нафт. газ. пром-сть*, (2), 48 (2006)
132. V.Onieno-Alego, G.A.Hope, T.Notoya, D.P.Scheweinsberg. *Corros. Sci.*, **38**, 213 (1996)
133. M.Metikos-Hukovic, K.Furic, R.Babic, A.Marinovic. *Surf. Interface Anal.*, **27**, 1016 (1999)
134. R.Babic, M.Metikos-Hukovic. *Thin Solid Films*, **359**, 88 (2000)
135. R.Ravichandran, S.Najundan, N.Rajendran. *Appl. Surf. Sci.*, **236**, 241 (2004)
136. G.Bereket, A.Pinarbasi. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **39**, 308 (2004)
137. *Химическая энциклопедия. Т. 4. Большая Российская энциклопедия, Москва, 1995. С. 554*
138. Пат. 4445907 США
139. A.R.Katritzky. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds.* Pergamon Press, New York, 1984
140. И.В.Царенко, А.В.Макаревич, В.С.Поплавский, В.А.Островский. *Защита металлов*, **31**, 356 (1995)
141. И.В.Царенко. *Поверхность. Физика, химия, механика*, (10), 35 (1995)
142. И.В.Царенко, С.А.Чижик, А.В.Макаревич. *Поверхность*, (10), 44 (1995)
143. F.Zucchi, G.Trabanelli, M.Fonsati. *Corros. Sci.*, **38**, 2019 (1996)
144. G.Miklos, Higaz Nader Ali. In *Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 1985. P. 795
145. S.Kertit, B.Hammouti. *Appl. Surf. Sci.*, **93**, 59 (1996)
146. E.Szöcs, G.Vastag, A.Shaban, G.Konczos, E.Kalman. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1339 (1999)
147. M.Mihit, S.El Issami, M.Bouklah, L.Bazi, B.Hammouti, E.A.Addi, R.Salghi, S.Kertit. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2389 (2006)
148. L.Cui, H.Chou, Z.Zhong, H.Zhu. In *The 16th International Corros. Congress.* Beijing, China, 2005. P. 17
149. M.Fonsati, F.Zucchi, G.Trabanelli. *Electrochim. Acta*, **44**, 311 (1998)
150. M.Shaglouf, A.Shaban, G.Vastag, E.Szöcs, E.Kalman. In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 773
151. E.Szöcz, I.Bako, T.Kosztolanyi, I.Bertoti, E.Kalman. *Electrochim. Acta*, **49**, 1371 (2004)
152. G.Brunoro, A.Frignani, L.Tommesani. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2.* Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 1053
153. G.Chen, Z.Yang, C.Zheng. *J. Fudan. Univ. Natl. Sci.*, **35**, 294 (1996)
154. V.V.Dhayabaran, I.S.Lydia, J.Merlin, P.Sriengananayaki. *Ionics*, **10**, 123 (2004)
155. Ю.И.Кузнецов, Н.П.Андреева. *Электрохимия*, **73**, 79 (2004)

PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF METAL PROTECTION OF AZOLE CORROSION INHIBITORS

Yu.I.Kuznetsov, L.P.Kazansky

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)334-8590*

The state-of-the-art of studies dealing with development and improvement of methods for corrosion protection of metals by azole heterocycles is considered. The composition and the key mechanisms of formation of ultrathin (nanosized) protective layers on the surface of various metals by these inhibitors are discussed.

Bibliography — 155 references.

Received 5th October 2007