

**ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА
НИТРИЛО-трис-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕДЬЮ
НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

© И. А. Жилин^{1,2}, Ф. Ф. Чаусов^{2,*}, Н. В. Ломова², И. С. Казанцева²,
Н. Ю. Исупов², И. К. Аверкиев²

¹ АО «Ижевский электромеханический завод «КУПОЛ»,
426033, г. Ижевск, ул. Песочная, д. 3

² Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426068, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, д. 34

* E-mail: chaus@udman.ru

Поступила в Редакцию 23 июня 2023 г.

После доработки 22 августа 2023 г.

Принята к публикации 24 августа 2023 г.

Влияние комплексного соединения $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с хелатной структурой на коррозионно-электрохимическое поведение стали 20 в среде боратного буферного раствора при pH 7.4 и естественной аэрации изучено потенциодинамическим методом и методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии поверхности с микроанализом. Установлено, что в интервале концентраций 0.2–1.0 ммоль·дм⁻³ исследуемый комплекс тормозит анодное растворение металла, а при больших концентрациях — стимулирует его. По влиянию на коррозионно-электрохимическое поведение стали комплекс $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ существенно отличается от ранее изученных комплексов $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В интервале потенциалов –0.66÷–0.05 В относительно Ag, AgCl|KCl-электрода (х.с.э.) на поверхности образуется слой металлической меди в виде наноразмерных кристаллов, экранирующих поверхность стали. В интервале потенциалов 0.05–0.13 В (х.с.э.) металлическая медь окисляется, а при дальнейшем повышении потенциала формируется слой смешанных оксидов железа и меди.

Ключевые слова: нитрило-трис-метиленфосфоновая кислота; комплекс меди(II); ингибиторы коррозии; сталь; коррозионно-электрохимическое поведение; нейтральные среды

DOI: 10.31857/S004446182302007X; EDN: OULZRW

Известно [1, 2], что комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_6$ с Zn и Cd, имеющие хелатную структуру, являются более эффективными ингибиторами коррозии стали и некоторых других конструкционных материалов в нейтральных водных средах, чем комплексы с линейной структурой [3, 4]; соответствующие хелатные ком-

плексы получили распространение в промышленности. Комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с Cu, в том числе комплексное соединение $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с хелатной структурой, известны как соединения, оказывающие антибактериальное действие по отношению к сульфатвосстанавливающим бактериям [5]. Установлено, что тер-

мическая стойкость гетерометаллических комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты с Cu и Zn выше, чем индивидуальных монометаллических комплексов [6]. Можно предположить, что эти гетерометаллические комплексы будут обладать выгодным сочетанием противокоррозионных и антибактериальных свойств, что актуально для создания препаратов комбинированного действия, сочетающих свойства ингибиторов коррозии и агентов против биообрастания. Такие препараты востребованы в нефтегазовой отрасли для обработки подтоварной воды и воды систем поддержания пластового давления, металлургической и химической промышленности для обработки воды циркуляционных систем охлаждения с градирнями и брызгальными бассейнами и в других промышленных системах. Все эти системы характеризуются более или менее активной аэрацией водной среды и протеканием интенсивной коррозии углеродистой стали с кислородной деполяризацией [7].

Для разработки новых ингибиторов коррозии на основе гетерометаллических комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты с Cu и Zn необходимо исследовать противокоррозионную эффективность и факторы противокоррозионного действия как гетерометаллических, так и монометаллических комплексов. В том случае, если противокоррозионное действие комплексных ионов $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ (рис. 1) и $[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ обусловлено протеканием различных процессов, не конкурирующих друг с другом, при их совместном использовании может иметь место синергический эффект — достигаемая противокоррозионная эффективность может превы-

шать суммарную эффективность отдельных компонентов.

Показано [4, 8], что механизм ингибирования коррозии стали соединениями $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ заключается в их взаимодействии с ионами Fe^{2+} , выделяющимися при анодном растворении железа, с образованием гетерометаллических полиядерных комплексов $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ и $[\text{Cd}_{1/8}\text{Fe}_{7/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$. Атомы железа, входящие в структуру гетерометаллических полиядерных комплексов с Zn и Cd, переходят в низкоспиновое состояние с резким возрастанием степени ковалентности и силовой константы координационной связи Fe—O [9, 10]. Это приводит к резкому снижению растворимости комплексов $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ и $[\text{Cd}_{1/8}\text{Fe}_{7/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ по сравнению с монометаллическим комплексом $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ и формированию на поверхности стали плотного защитного слоя.

Имеются оценочные данные [11] о высокой противокоррозионной активности комплекса нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты с Cu, сопоставимой с эффективностью комплексов Zn и Cd; однако других данных о влиянии таких соединений на коррозионно-электрохимическое поведение стали найти не удалось, а авторами цитированных работ не были установлены состав и структура образующихся комплексов меди и тем более не сделаны попытки выяснить факторы и процессы, определяющие противокоррозионную активность рассматриваемых систем.

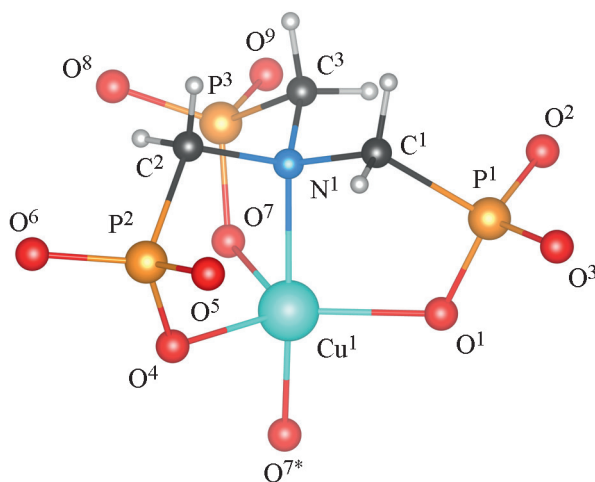


Рис. 1. Строение комплексного аниона $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ в структуре комплекса $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

* Атом соседней структурной единицы, занимающей симметрично-эквивалентную позицию $-x, -y, -z$.

С одной стороны, можно ожидать, что при введении в коррозионную среду достаточно стойких комплексных соединений меди осаждение металлической меди на поверхности стали будет ограничено вследствие малой диссоциации комплексов меди. С другой — можно предположить, что этот, хотя бы и малоинтенсивный, обменный процесс будет приводить к выделению в коррозионную среду ионов железа(II), которые, как показано ранее [12], образуют стойкий комплекс с нитрило-трис-метилефосфоновой кислотой, способный создать на поверхности металла защитную пленку. Таким образом, можно ожидать, что коррозионно-электрохимическое поведение стали в присутствии исследуемого медного комплекса будет определяться двумя факторами, противоположно влияющими на интенсивность электродных процессов. В этом случае зависимость скорости анодного растворения металла от содержания исследуемого комплекса в коррозионной среде может иметь экстремум.

Цель работы — исследование влияния $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на коррозионно-электрохимическое поведение стали 20.

Экспериментальная часть

Образцы стали 20 (ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат», плавка № 316266), элементный состав которой приведен в табл. 1, размерами $15 \times 17 \times 1.5$ мм были отшлифованы до шероховатости $R_a = 0.6\text{--}1$ мкм, промыты этанолом («Экстра», ООО «Спиртзавод «Балезинский»), подвергнуты травлению в 15% HCl (х.ч., АО «Вектон») для удаления деформированного при шлифовании слоя, затем промыты дистиллированной водой (использовали дистиллятор ДЭ-25М).

$\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ синтезировали и выделяли по ранее описанной методике [6], используя нитрило-трис-метилефосфоновую кислоту, предварительно дважды перекристаллизованную (ч., Wuhan Mulei New Material Co., Ltd, содержание PO_4^{3-} не более 0.3%); $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (ч.д.а., АО «Вектон»), NaOH (х.ч., АО «Башкирская содовая компания»), диметилсульфоксид (х.ч., АО «Купавнареактив») использовали без дополнительной очистки. Элементный анализ

полученного соединения проводили, используя динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты («Трилон Б») (х.ч., АО «РЕАХИМ»), индикатор 4-(2-пиридилазо)резорцинол («ПАР») (ч.д.а., ООО «НПФ «Татхимпродукт»); результаты элементного анализа (мас%): найдено P 13.50, Cu 9.65; вычислено для $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ P 13.61, Cu 9.31. Результаты определения структуры полученного комплекса методом рентгеноструктурного анализа депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC).*

Выбор модельной среды для коррозионных испытаний ограничен необходимостью компромисса между рядом противоречивых требований. С одной стороны — требуемым диапазоном pH, достаточной буферной емкостью для поддержания постоянного значения pH в ходе коррозионных экспериментов, с другой — желаемым минимальным влиянием буферного раствора на электродные процессы и обеспечением возможности разумной интерпретации спектроскопических данных для анализа поверхностных слоев с учетом имеющихся опубликованных данных для сравнения. Фосфатный буферный раствор не был выбран из-за сильной адсорбции ионов PO_4^{3-} на поверхности железа и их влияния на кинетику коррозионных процессов [13], что затрудняет достоверную интерпретацию измеренных спектров.

Анализ литературы (например, [14, 15]) показал, что в качестве модельной коррозионной среды чаще всего используют боратные буферные растворы. Несмотря на возможную адсорбцию ионов $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ на поверхности железа [16], выбор боратного буферного раствора в качестве среды для коррозионных испытаний позволяет достичь компромисса между всеми указанными факторами и сделать возможным наиболее адекватную интерпретацию полученных данных. Соответственно электрохимические коррозионные испытания проводили в среде боратного буферного раствора с pH 7.4, приготовленного по методике [17] с использованием $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., АО «Вектон») и H_3BO_3 (х.ч., АО «Вектон»). Использовали автоматизированный потенциостат с трехэлектродной электро-

* CCDC 1908017 ($\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>

Таблица 1
Элементный состав использованных образцов стали

Элемент	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
Массовая доля, %	0.17	0.22	0.45	0.010	0.018	0.04	0.03	0.06	99.0

химической ячейкой. В качестве электрода сравнения использовали $\text{Ag, AgCl}|\text{KCl}$ -электрод ЭСр-10101, в качестве вспомогательного — платиновый электрод ЭПВ-1. Все измеренные потенциалы в настоящей работе приведены относительно $\text{Ag, AgCl}|\text{KCl}$ -электрода (х.с.э.). Перед началом измерений образец выдерживали в рабочей среде при потенциале -0.8 В (х.с.э.) в течение 10 мин для разрушения оксидно-гидроксидного слоя на поверхности металла. Поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов $-1.0 \div +1.5$ В (х.с.э.) при скорости развертки потенциала $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в условиях естественной аэрации реакционной среды.

Для проведения исследований поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии развертку потенциала в процессе регистрации поляризационной кривой останавливали и образец выдерживали при заданном потенциале в течение 10 мин. Затем образец извлекали из электрохимической ячейки и помещали в среду бутилацетата (х.ч., АО «Невиномысский Азот»), исключающего контакт с атмосферным воздухом.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на автоматизированном рентгеновском электронном спектрометре ЭМС-3 (ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН») с использованием $\text{Al}_{K\alpha}$ -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ) при остаточном давлении в рабочей камере спектрометра не более 10^{-5} Па. Шкалу энергии связи калибровали по максимуму интенсивности спектра $\text{C}1s$, принимая $E_B(\text{C}1s) = 285$ эВ. Регистрировали спектры остовных уровней $\text{Cu}2p$, $\text{Cu}L_3$, M_{45} , $\text{Fe}2p$, $\text{P}2p$, $\text{O}1s$ и $\text{N}1s$. Статистическую обработку полученных экспериментальных данных, включая определение погрешности измерений, вычитание фона неупруго рассеянных электронов по Ширли и определение интегральной интенсивности отдельных составляющих спектра, проводили с использованием программы Fityk 0.9.8.

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

Обсуждение результатов

В интервале значений концентрации $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в реакционной сре-

де c_{inh} $0.1\text{--}1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ введение соединения $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в реакционную среду снижает критическую плотность тока i_c , отвечающую началу пассивации поверхности в области потенциала начала пассивации $E = -0.5 \div -0.4$ В (х.с.э.) (рис. 2). Также при $c_{\text{inh}} = 0.1\text{--}0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ снижается плотность тока анодного растворения металла в пассивной области. Начиная с величины $c_{\text{inh}} = 2 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ плотность тока анодного растворения железа как в области начала пассивации, так и в области пассивного состояния возрастает, что свидетельствует о нарушении пассивности поверхности стали и интенсивном протекании на ней электрохимических процессов. Катодные ветви поляризационных кривых, лежащие в области потенциалов $-1.0 \div -0.8$ В (х.с.э.), на рис. 2 не приведены, поскольку в этой области потенциалов при введении комплекса $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в коррозионную среду не наблюдается заметных изменений по данным вольтамперометрии.

При малых значениях c_{inh} (до $1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$) исследуемый комплекс смещает равновесный потенциал коррозии стали в сторону повышения, т. е. тормозит анодный процесс (табл. 2). При больших значениях c_{inh} потенциал коррозии понижается, что свидетельствует о стимулировании анодного растворения металла (об этом можно судить также по крутизне участка активного растворения металла $[-0.7 \div -0.5$ В (х.с.э.)] и по высоте пика анодного растворения железа около -0.5 В (х.с.э.) (рис. 2).

В интервале $c_{\text{inh}} = 0.1\text{--}1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ тормозит анодное растворение металла, снижая критическую плотность

Таблица 2

Потенциал коррозии образцов стали 20 в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C с добавками $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Концентрация $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в коррозионной среде c_{inh} , $\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$	Потенциал коррозии стали 20, В (х.с.э.)
0.0	-0.68
0.1	-0.67
0.2	-0.65
0.4	-0.65
1.0	-0.65
2.0	-0.67
4.0	-0.70
10.0	-0.72

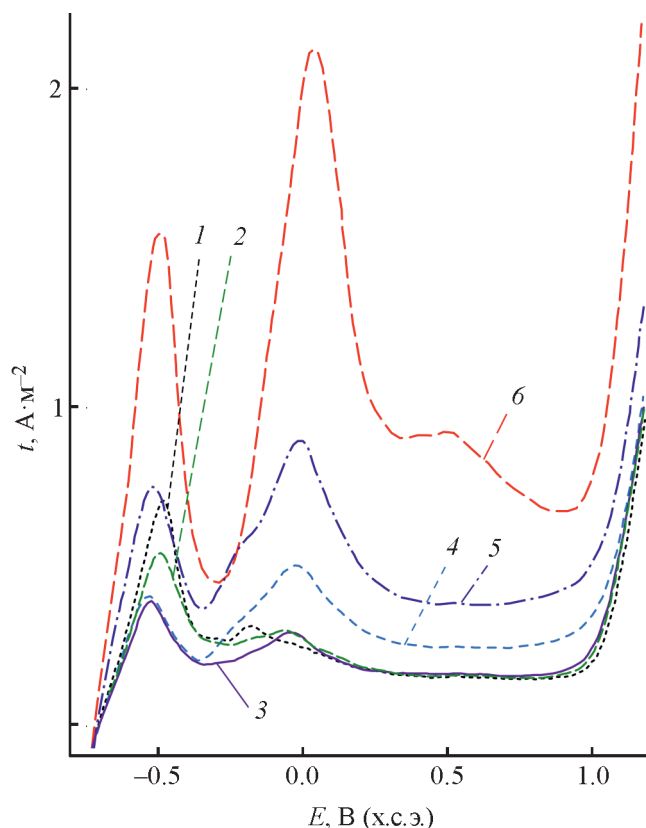


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов стали 20 в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C в фоновом растворе (1) и в присутствии $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Кривые 2–6 соответствуют значениям c_{inh} 0.1 (2), 0.2 (3), 1.0 (4), 2.0 (5) и 10.0 ммоль·дм⁻³ (6).

анодного тока. При бóльших значениях c_{inh} исследуемый комплекс стимулирует анодное растворение металла (рис. 3).

В области потенциала начала пассивации [около -0.47 В (х.с.э.)] на поверхности образца происходит формирование слоя оксидов железа и, вместе с тем,

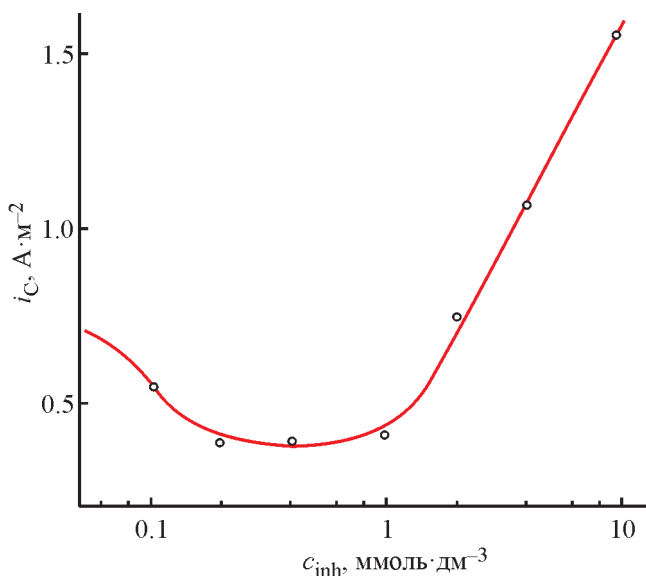


Рис. 3. Зависимость критической плотности анодного тока i_C , отвечающей началу пассивации поверхности стали 20, от концентрации $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в реакционной среде c_{inh} .

восстановление металлической меди в виде частиц размером 30–90 нм (рис. 4, *а, б*). При потенциале полной пассивации [около -0.27 В (х.с.э.)] наблюдается увеличение слоя оксидов железа, застилающих поверхность, и одновременно уменьшение размера (до 18–80 нм) частиц металлической меди (рис. 4, *в, з*). Эта тенденция наблюдается и при дальнейшем по-

вышении потенциала образца до $+0.05$ В (х.с.э.) (рис. 4, *д, е*). При дальнейшем повышении потенциала образца на сравнительно небольшую величину [до $+0.13$ В (х.с.э.)] морфология его поверхности претерпевает радикальные изменения: появляются очаги глубокого растравливания (рис. 4, *ж*), а ограниченные металлические частицы исчезают; остаются

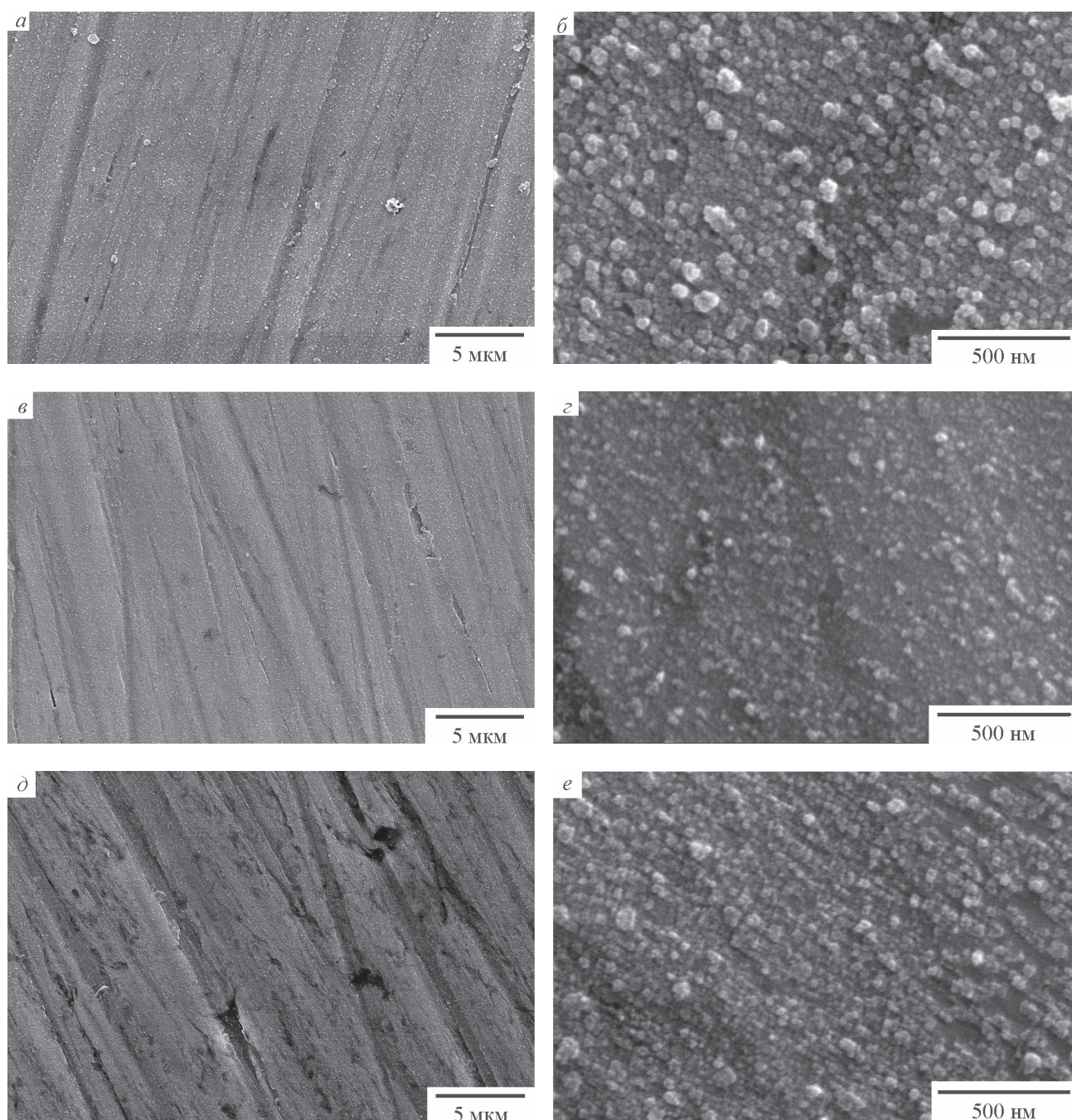


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов стали 20, поляризованных в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C в присутствии $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Потенциал образца $E = -0.47$ В (*а, б*); -0.27 В (*в, з*); $+0.05$ В (*д, е*); $+0.13$ В (*ж, з*); $+0.82$ В (*и, к*); $+1.20$ В (х.с.э.) (*л, м*).

Увеличение $2400\times$ (*а, в, д, ж, и, л*) и $40\,000\times$ (*б, з, е, з, к, м*).

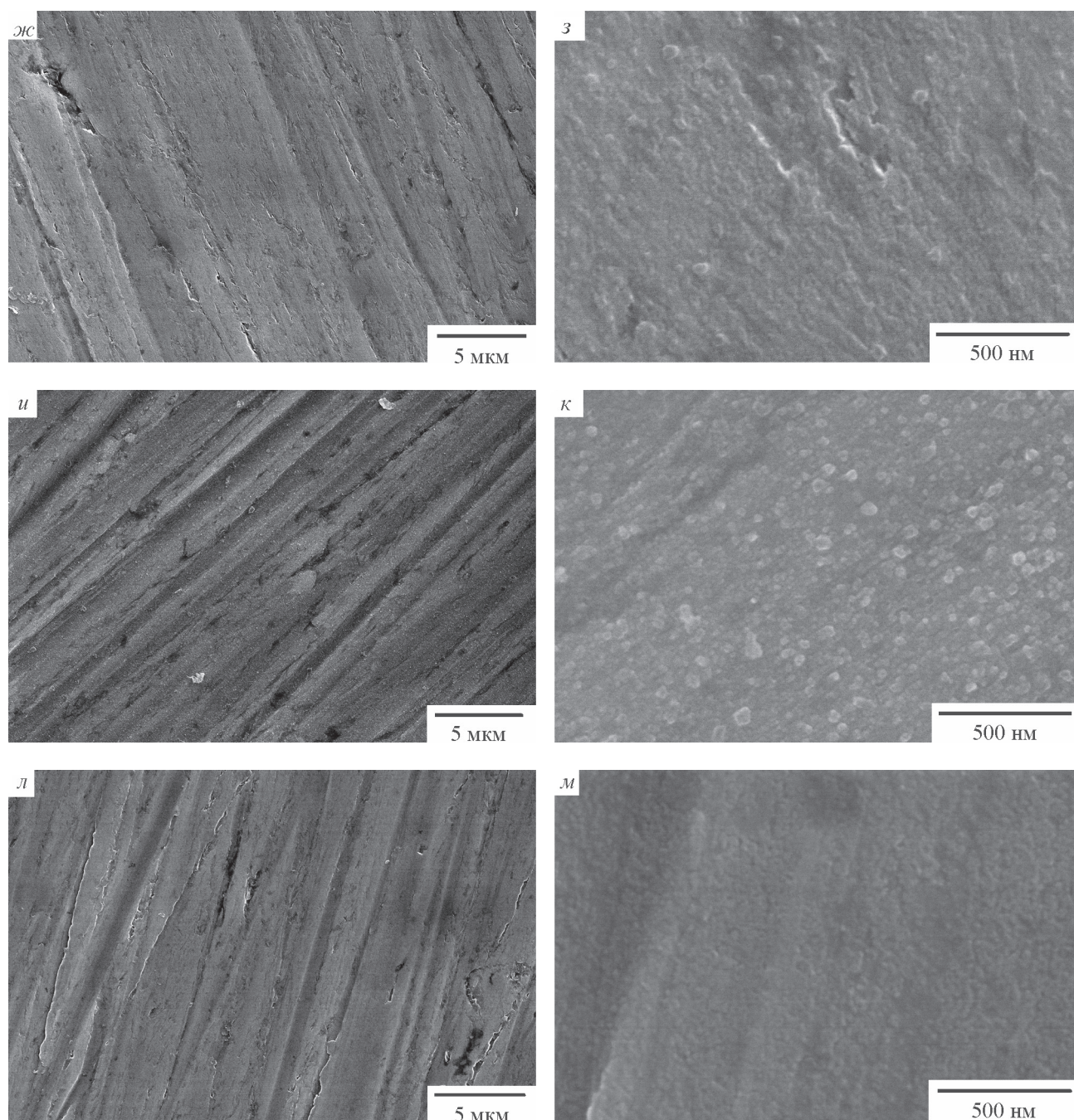


Рис. 4. Продолжение.

лишь локальные неоднородности оксидного слоя (рис. 4, з). Дальнейшее повышение потенциала образца до +0.82 В (х.с.э.) приводит систему в область наиболее стабильного пассивного состояния (рис. 2), в которой вся поверхность образца покрыта плотным слоем оксидов, состоящим из мозаично упакованных зерен (рис. 4, и, к). Наконец, в области транспассивного состояния [потенциал образца +1.20 В (х.с.э.)] металлическая поверхность образца в основном ого-

ляется, обнажая участки глубокого растравливания, а основная часть поверхности покрывается многочисленными мелкими язвами (рис. 4, л, м), которые свидетельствуют о вкладе питтингообразования в разрушение пассивной пленки при переходе поверхности в транспассивное состояние.

При потенциале открытой цепи [около –0.7 В (х.с.э.)] на поверхности образца наблюдается интенсивный спектр, содержащий одну составляющую

$\text{Cu}2p_{1/2}$ с максимумом интенсивности при энергии связи $E_B = 932.5\text{--}932.7$ эВ (рис. 5), характерный для Cu^0 [18]. Спектр $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ также содержит четыре основные составляющие с максимумами интенсивности при $E_B = 564.3\text{--}564.8$, $567.0\text{--}567.4$, $568.8\text{--}569.6$ и $572.1\text{--}572.6$ эВ и соотношением интегральных интенсивностей около 10:45:25:20, что характерно для Cu^0 [18]. В области начала пассивации [при потен-

циале около -0.47 В (х.с.э.)] интенсивность спектров $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ несколько снижается, однако их структура не претерпевает изменений. При повышении потенциала образца до полной пассивации [около -0.27 В (х.с.э.)] и далее до $+0.05$ В (х.с.э.) в спектре $\text{Cu}2p_{1/2}$ появляется слабо выраженная составляющая с максимумом интенсивности при $E_B = 933.5\text{--}934.0$ эВ и спутанная структура в обла-

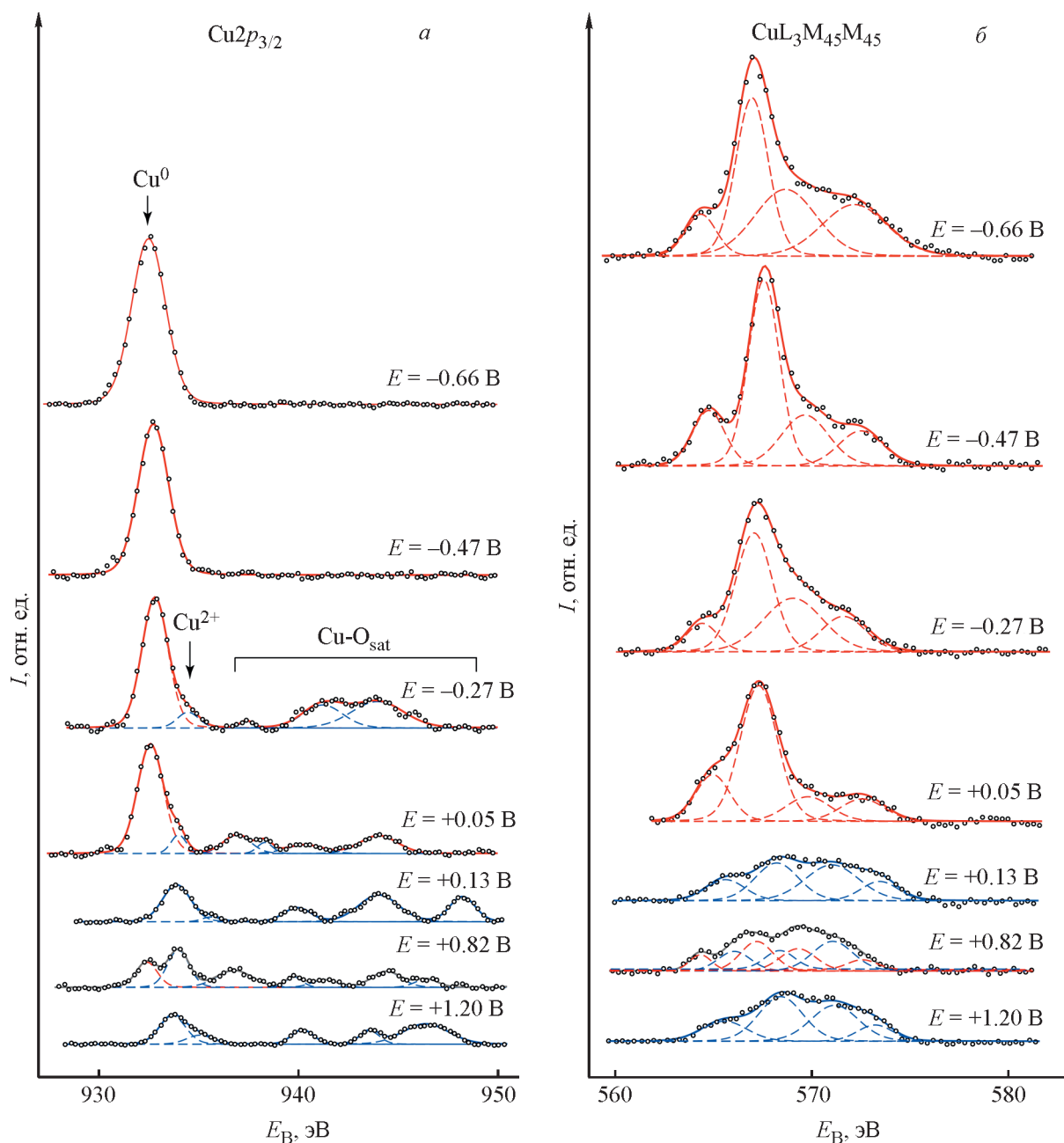


Рис. 5. Фрагменты рентгеновских фотоэлектронных спектров $\text{Cu}2p_{3/2}$ -фотоэлектронов (а) и $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ Оже-электронов (б) поверхности образцов стали 20, поляризованных в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C в присутствии $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при значениях потенциала E в области анодного растворения металла, характерных для протекания электрохимических процессов, регистрируемых вольтамперометрическим методом (рис. 2).

сти $E_B = 937.3\text{--}937.6$, $940.9\text{--}941.3$ и $944.1\text{--}944.3$ эВ, что характерно для ионов Cu^{2+} в низкосимметричном координационном окружении [18]. При повышении потенциала до $+0.13$ В (х.с.э.) интенсивность спектров $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ резко падает, а их структура претерпевает резкие изменения. В спектре $\text{Cu}2p_{1/2}$ остается только одна составляющая с максимумом интенсивности при $E_B = 933.5\text{--}934.0$ эВ и интенсивная сателлитная структура при $E_B = 939.2$, 941.2 и 947.4 эВ, соответствующая Cu^{2+} . В спектре $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ наблюдаются составляющие с максимумами интенсивности при $E_B = 565.6$, 568.2 , 571.1 и 573.5 эВ с соотношением интегральных интенсивностей около 20:30:30:20, что характерно для ионов Cu^{2+} [18]. Повышение потенциала до $+0.82$ В приводит к значительному усложнению спектров $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$. В спектре $\text{Cu}2p_{3/2}$ наблюдаются две составляющие с максимумами интенсивности при $E_B = 932.5$ и 933.5 эВ при соотношении интегральных интенсивностей около 1:2 и интенсивная сателлитная структура при $E_B = 936.4$ и 944.2 эВ. В спектре $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ наблюдаются составляющие с максимумами интенсивности при $E_B = 564.3$, 565.9 , 567.3 , 569.0 , 571.0 и 572.3 эВ. Сложный характер спектра свидетельствует о наличии в пассивном слое на поверхности образца атомов меди в различном окислительном состоянии и (или) ближнем окружении. При повышении потенциала образца до достижения состояния транспассивности [$+1.20$ В (х.с.э.)] наблюдаются малоинтенсивные спектры $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ со структурой, характерной для ионов Cu^{2+} .

При потенциале открытой цепи [около -0.7 В (х.с.э.)] поверхность образца в основном покрыта слоем металлической меди (рис. 5), поэтому интенсивность спектра $\text{Fe}2p_{3/2}$ сравнительно невелика (рис. 6). Основная составляющая спектра с максимумом интенсивности при $E_B = 705.5$ эВ относится к Fe^0 , вклад оксидов железа незначителен. При потенциале начала пассивации [около -0.47 В (х.с.э.)] интенсивность спектра $\text{Fe}2p_{3/2}$ возрастает вследствие частичного окисления и растворения меди. Наряду с составляющей спектра при $E_B = 705.5$ эВ, обусловленной вкладом Fe^0 , в спектре наблюдается интенсивная составляющая с максимумом при $E_B = 709.0$ эВ, которая соответствует вкладу ионов Fe^{2+} в составе оксидов и гидроксидов, формирующих пассивный слой. Достижение полной пассивации [при потенциале образца около -0.27 В (х.с.э.)] сопровождается появлением в спектре $\text{Fe}2p_{3/2}$ интенсивной составляющей с максимумом при $E_B = 711.1$ эВ, характерной для ионов Fe^{3+} , ответственных за формирование

пассивной пленки. Повышение потенциала до $+0.05$ и $+0.13$ В (х.с.э.) не влечет за собой существенного изменения структуры спектра, что свидетельствует о неизменности состава и структуры пассивной пленки в этом интервале потенциалов. В области глубокой пассивности образца при потенциале $+0.82$ В (х.с.э.) изменяется характер распределения интенсивности между составляющими, соответствующими ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} , и интенсивность составляющей, соответствующей вкладу неокисленного железа, становится минимальной. Общий характер спектра $\text{Fe}2p_{3/2}$ при этом потенциале близок к спектру магнетита Fe_3O_4 [19]. В условиях транспассивного состояния поверхности [потенциал образца $+1.20$ В (х.с.э.)] вследствие интенсивного разрушения пассивной пленки на поверхности стали значительно возрастает интенсивность составляющей, соответствующей вкладу Fe^0 , а также присутствует интенсивный вклад ионов Fe^{3+} , характерных для продуктов окисления железа.

При потенциале открытой цепи [около -0.7 В (х.с.э.)] спектр $P2p$ поверхности образца (рис. 7) представлен одной составляющей с максимумом интенсивности при $E_B = 131.5$ эВ, характерной для атомов фосфора в структуре соединения $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Также в спектре прослеживается малозаметное (на уровне статистической погрешности) плечо в области $E_B = 133\text{--}135$ эВ. При потенциале начала пассивации [около -0.47 В (х.с.э.)] составляющая с максимумом при $E_B = 131.5$ эВ сохраняется, но наибольшая интенсивность приходится на составляющие спектра с максимумами при $E_B = 133.1$ и 134.5 эВ, соответствующие атомам фосфора в составе комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ [12]. При потенциалах образца -0.27 и $+0.05$ В (х.с.э.) общий характер спектра $P2p$ остается неизменным, однако интенсивность составляющих, отвечающих комплексу $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$, снижается по сравнению со вкладом соединения $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. При потенциалах образца $+0.13$ и $+0.82$ В (х.с.э.), напротив, интенсивность вклада комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ в спектр $P2p$ преобладает над интенсивностью вклада соединения $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Наконец, в области транспассивности, при потенциале образца $+1.20$ В (х.с.э.), сохраняется вклад комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ в спектр $P2p$, представленный составляющими с максимумами при $E_B = 133.1$ и 134.5 эВ. Вместе с тем, значительно снижается интенсивность вклада исходного соединения $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с максимумом при $E_B = 131.5$ эВ, и появляются интенсивные максимумы

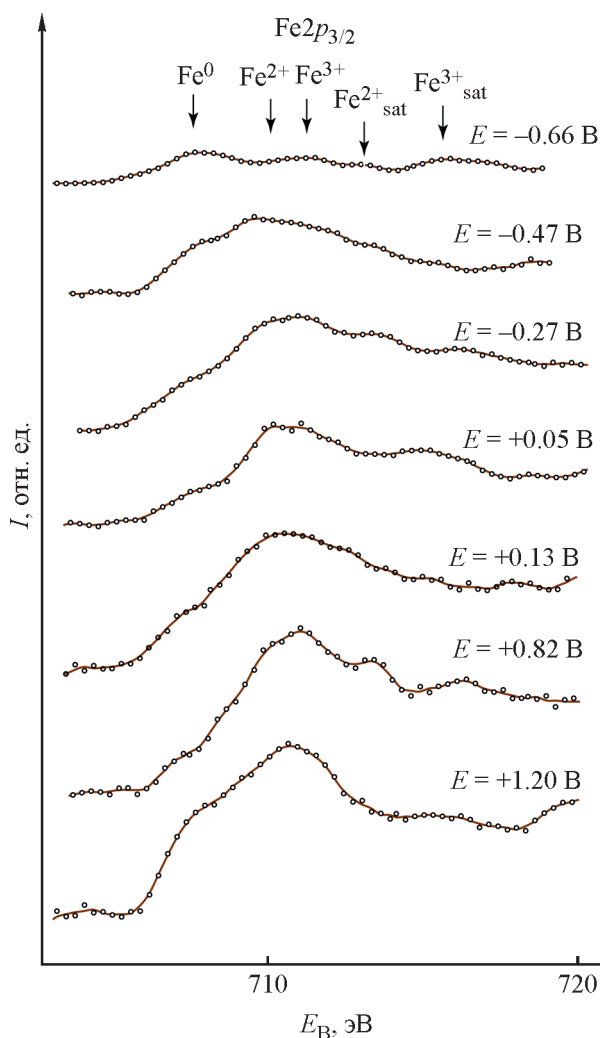
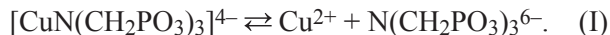


Рис. 6. Фрагменты рентгеновских фотоэлектронных спектров $\text{Fe}2p_{3/2}$ -фотоэлектронов поверхности образцов стали 20, поляризованных в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C в присутствии $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при значениях потенциала E в области анодного растворения металла, характерных для протекания электрохимических процессов, регистрируемых вольтамперометрическим методом (рис. 2).

при $E_B = 135.3$ и 136.2 эВ, отвечающие фосфатам PO_4^{3-} и пиррофосфатам $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.*

Наблюдаемые особенности влияния добавок соединения $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в боратном буферном растворе можно объяснить следующим образом.

Комплексный ион $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ обладает меньшей устойчивостью, чем аналогичный по структуре комплекс цинка, изученный ранее [3, 6, 8]. Вследствие этого в водной среде он подвергается диссоциации по упрощенной схеме



Однако преимущественно ионы меди присутствуют в коррозионной среде в составе комплексного соединения, вследствие чего концентрация свободных ионов Cu^{2+} , способных к катодному восстановлению, весьма мала. Этим объясняется то, что введение в состав коррозионной среды медьсодержащего комплексного соединения практически не влияет на коррозионно-электрохимическое поведение стали в катодной области. Основным катодным процессом является восстановление растворенного кислорода с образованием гидроксид-ионов:



* Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992. P. 59.

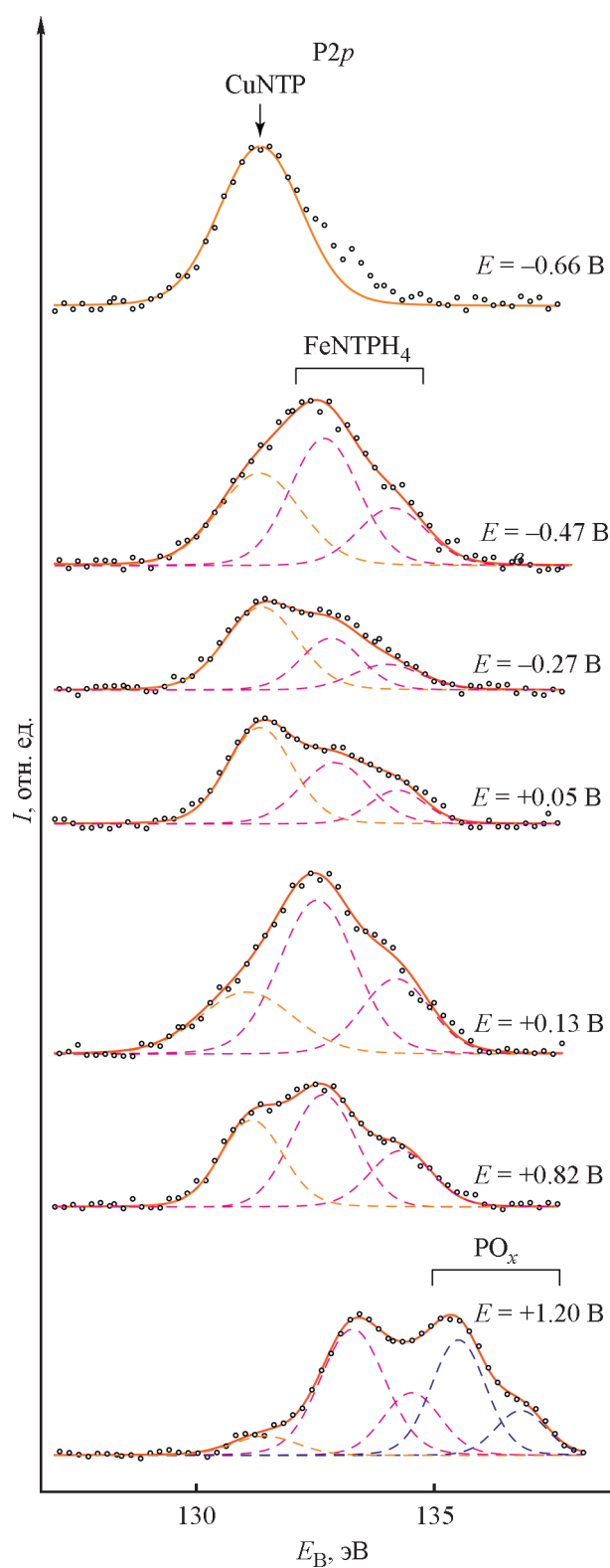
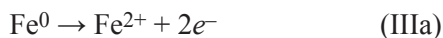
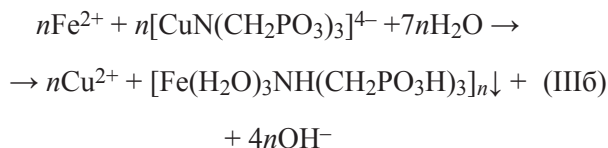


Рис. 7. Фрагменты рентгеновских фотоэлектронных спектров P2p-фотоэлектронов поверхности образцов стали 20, поляризованных в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C в присутствии $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (CuNTP) при значениях потенциала E в области анодного растворения металла, характерных для протекания электрохимических процессов, регистрируемых вольтамперометрическим методом (рис. 2).

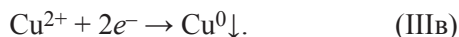
Образование металлической меди на поверхности образца наблюдается только в области потенциала разомкнутой цепи и анодных токов, так как в этой области благодаря анодному окислению железа по реакции



в коррозионную среду начинают поступать свободные ионы Fe^{2+} . Образующиеся по реакции (IIIa) ионы Fe^{2+} вступают также во внутрисферную обменную реакцию с комплексными анионами $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ [4]

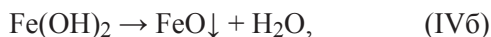


с образованием малорастворимого комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ и свободных ионов Cu^{2+} , которые далее восстанавливаются на поверхности стали по реакции



Происходит также адсорбция ионов $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3^{6-}$ и $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$. Продукты этих процессов обнаруживаются на поверхности образца спектроскопически (рис. 5–7).

Повышение потенциала образца приводит к повышению плотности анодного тока до величины i_c (рис. 2); при этом скорость анодной полуреакции (IIIa) повышается, в связи с чем при взаимодействии ионов Fe^{2+} с ионами OH^- , образующимися по реакции (II), на поверхности образца начинают накапливаться $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и FeO :



которые формируют на поверхности стали пассивный слой и обуславливают начало пассивации при потенциале около -0.47 В (х.с.э.). Накопление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и FeO при потенциале образца -0.47 В (х.с.э.) прослеживается спектроскопически (рис. 6). Плотность анодного тока в этой области резко падает (рис. 2). Металлическая медь и комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ на поверхности образца обнаруживаются в спектрах меди (рис. 5) и фосфора (рис. 7).

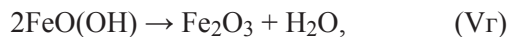
Дальнейшее повышение потенциала до -0.27 В (х.с.э.) делает возможным протекание в твердой фазе реакций



потенциал которой при pH 7.4 равен -0.36 В (х.с.э.),* и



потенциал которой при тех же условиях составляет -0.41 В (х.с.э.).** Протеканию реакций (Va), (Vб) соответствует группа пиков в интервале потенциалов $-0.27 \div -0.05$ В (х.с.э.) на вольтамперометрических кривых, полученных при малом содержании ингибитора ($0-0.1$ ммоль·дм⁻³). Заметное смещение пиков в область повышенных потенциалов объясняется перенапряжением протекания реакций в твердой фазе. Протекают также реакции дегидратации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при старении и уплотнении пассивной пленки:



продукты которых, содержащие ион Fe^{3+} , обнаруживаются в спектре железа (рис. 6). Реакция (Va) проявляется слабым пиком плотности анодного тока или плечом на поляризационных кривых (рис. 2). Расходование ионов Fe^{2+} в реакциях (IVa) и (Va) приводит к замедлению конкурирующей реакции (IIIб), в которой также участвуют ионы Fe^{2+} ; уменьшение количества продукта реакции (IIIб) прослеживается в спектре фосфора (рис. 7). При дальнейшем повышении потенциала образца до $+0.05$ В (х.с.э.) протекают аналогичные процессы.

По данным электрохимических и спектроскопических исследований, при потенциале -0.27 В (х.с.э.) на поверхности образца формируется слой оксидов и комплексных соединений железа, а плотность анодного тока растворения металла резко снижается. Соответственно классическим представлениям о пассивности [20], это состояние можно рассматривать как полную пассивацию стали. При дальнейшем росте потенциала наблюдаются пики анодной плотности тока, которые относятся не к растворению металла рабочего образца по реакции (IIIa), а к электрохимическим реакциям с участием компонентов самого пассивного слоя.

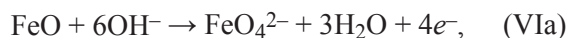
* Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. P. 309.

** Там же.

При повышении потенциала образца до +0.13 В (х.с.э.) направление реакции (Шв), потенциал которой относительно хлоридсеребряного электрода составляет около 0.13 В (х.с.э.),* меняется с катодного на анодное. Вследствие этого растворяются и частично переходят в оксид частицы металлической меди, что прослеживается как микроскопически (рис. 4, ж, з), так и спектроскопически (рис. 5). Реакция, обратная (Шв), проявляется пиком плотности анодного тока на поляризационных кривых (рис. 2). В опыте без добавления медьсодержащего ингибитора данный пик не наблюдается. При концентрации медьсодержащего ингибитора от 0.1 до 2 ммоль·дм⁻³ на соответствующих вольтамперометрических кривых наблюдаются пики как в области -0.27÷-0.05 В (х.с.э.), отвечающие протеканию реакций (Va) и (Vб), так и пик в области 0–0.13 В (х.с.э.), соответствующий протеканию реакции, обратной (Шв). При концентрации медьсодержащего ингибитора 10 ммоль·дм⁻³ на вольтамперометрической кривой наблюдается только пик, отвечающий протеканию реакции, обратной (Шв). Максимум этого пика с увеличением концентрации медьсодержащего ингибитора в растворе смещается в сторону более высоких потенциалов соответственно влиянию логарифмического члена в уравнении Нернста.

При потенциале образца +0.82 В (х.с.э.) на поверхности формируется плотный оксидный слой с мозаичной структурой (рис. 4, и, к), содержащий ионы Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ и комплекс [Fe(H₂O)₃NH(CH₂PO₃H)₃]_n, обнаруживаемые по спектрам (рис. 5–7). Этот слой плотно экранирует поверхность стали, и плотность анодного тока растворения металла в этой области минимальна.

В области транспассивности [при потенциале образца +1.20 В (х.с.э.)] происходит разрушение оксидно-гидроксидного слоя, обусловленное образованием хорошо растворимых оксидов высших степеней окисления [20]:



Протекание реакций (VIa)–(VIг) объясняется тем, что в нейтральных средах образование феррат-ионов протекает при меньших потенциалах, чем окисление воды.** Повышение наблюдаемого потенциала транспассивности по сравнению с расчетным потенциалом для реакций (VIa)–(VIв) объясняется перенапряжением протекания твердофазных реакций. Протекание реакций (VIa)–(VIг) подтверждается микроскопически (рис. 4, л, м) и спектроскопически (рис. 6). При этом медь также полностью переходит в окисленное состояние (рис. 5). Несмотря на разрушение пассивной пленки, комплекс [Fe(H₂O)₃NH(CH₂PO₃H)₃]_n сохраняется на поверхности образца, а исходный комплексный ион [CuN(CH₂PO₃)₃]⁴⁻, не вступивший в реакцию (Шб), в основном окисляется до ионов PO₄³⁻ и P₂O₇⁴⁻ (рис. 7).

Выводы

Потенциодинамические коррозионные исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволили получить детальную информацию о влиянии соединения Na₄[CuN(CH₂PO₃)₃]·13H₂O на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в нейтральных средах в условиях естественной аэрации. В концентрации 0.2–1.0 ммоль·дм⁻³ исследуемый комплекс ингибирует анодное растворение металла, а при больших концентрациях — стимулирует его.

Насколько можно судить по полученным данным, влияние комплекса Na₄[CuN(CH₂PO₃)₃]·13H₂O на анодное растворение металла существенно отличается от ранее изученных соединений Na₄[ZnN(CH₂PO₃)₃]·13H₂O и Na₄[Cd(H₂O)N(CH₂PO₃)₃]·7H₂O, которые взаимодействуют с ионами Fe²⁺, выделяющимися при анодном растворении железа, с образованием нерастворимых гетерометаллических комплексов [Zn_{1/2}Fe_{1/2}(H₂O)₃NH(CH₂PO₃H)₃]_n и [Cd_{1/8}Fe_{7/8}(H₂O)₃NH(CH₂PO₃H)₃]_n и формируют на поверхности стали плотный защитный слой. В отличие от этого Na₄[CuN(CH₂PO₃)₃]·13H₂O в интервале потенциалов -0.66÷-0.05 В (х.с.э.) образует на поверхности стали слой наноразмерных частиц металлической меди, экранирующих поверхность стали, и

* Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. P. 386.

** Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. P. 311–312.

комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$. В интервале потенциалов 0.05–0.13 В (х.с.э.) металлическая медь окисляется, а при +0.82 В (х.с.э.) на поверхности стали формируется слой смешанных оксидов железа и меди и комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$. Комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ сохраняется в поверхностном слое и в области транспассивности, когда оксидно-гидроксидная пленка на поверхности стали разрушается.

Исследование влияния смешанных медно-цинковых комплексных соединений, как и влияния ионов-депассиваторов (галогенидов и др.), на коррозионно-электрохимическое поведение стали в соответствующих средах и эффективность ингибиторов коррозии требует дальнейших исследований.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН «Поверхность и новые материалы».

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований № 121030100002-0 Министерства науки и высшей школы Российской Федерации. Исследования методом РФЭС выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части развития метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

И. А. Жилин и Ф. Ф. Чаусов предложили постановку задачи и разработали программу исследований, подготовили исходные реагенты и образцы, провели электрохимические исследования; Н. В. Ломова и Н. Ю. Исупов провели рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию поверхности образцов; И. С. Казанцева интерпретировала результаты электрохимических исследований; И. К. Аверкиев провел электронно-микроскопические исследования образцов.

Информация об авторах

Жилин Игорь Александрович, инженер-технолог АО «Ижевский электромеханический завод «КУПОЛ», инженер-исследователь ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2380-1050>

Чаусов Федор Федорович, д.х.н., в.н.с. ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4950-2370>

ResearcherID Web of Science: ABH-2695-2020

Scopus Author ID: 6602129105

Ломова Наталья Валентиновна, к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6568-4736>

Казанцева Ирина Сергеевна, н.с. ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4556-3854>

Исупов Никита Юрьевич, ведущий конструктор ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2515-8117>

Аверкиев Игорь Кронидович, м.н.с. ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9952-8363>

Список литературы

- [1] Demadis K. D., Katarachia S. D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorg. Chem. Commun. 2005. N 8. P. 254–258. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.12.019>
- [2] Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф. Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфonatoцинката тетранатрия $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71–75. <https://doi.org/10.7868/S0023476113050123>
[Somov N. V., Chausov F. F. Structure of tetrasodium nitrilotrimethylenetriphosphonatozincate tridecahydrate $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, an inhibitor of scaling and corrosion // Crystallography Reports. 2014. V. 59. N 1. P. 66–70. <https://doi.org/10.1134/S1063774513050118>].
- [3] Chausov F. F., Kazantseva I. S., Reshetnikov S. M., Lomova N. V., Maratkanova A. N., Somov N. V. Zinc and cadmium nitrilotris(methylenephosphonate)s:

- A Comparative study of different coordination structures for corrosion inhibition of steels in neutral aqueous media // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. N 43. P. 13711–13719.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003255>
- [4] Kuznetsov Y. I., Redkina G. V. Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media // *Coatings*. 2022. V. 12. N 2. ID 149.
<https://doi.org/10.3390/coatings12020149>
- [5] Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф. Структура комплексов нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты с медью $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ — бактерицидов и ингибиторов солеотложений и коррозии // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 2. С. 233–239.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115010221>
 [Somov N. V., Chausov F. F. Structure of complexes of nitrilo tris methylene phosphonic acid with copper, $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, as bactericides and inhibitors of scaling and corrosion // *Crystallography Reports*. 2015. V. 60. N 2. P. 210–216.
<https://doi.org/10.1134/S1063774515010228>]
- [6] Чаусов Ф. Ф., Казанцева И. С., Ломова Н. В., Холзаков А. В., Шабанова И. Н., Суксин Н. Е. Термохимическое поведение кристаллических медно-цинковых комплексов нитрило-трис-метилеифосфоновой кислоты // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. № 4. С. 458–467.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822040065>
<https://www.elibrary.ru/dgyksg>
 [Chausov F. F., Kazantseva I. S., Lomova N. V., Kholzakov A. V., Shabanova I. N., Suksin N. E. Thermochemical behavior of crystalline copper–zinc complexes of nitrilotris(methylenephosphonic) acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 4. P. 519–528.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222040073>]
- [7] Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Альянс, 2006. С. 231.
- [8] Чаусов Ф. Ф., Сомов Н. В., Закирова Р. М., Алалыкин А. А., Решетников С. М., Петров В. Г., Александров В. А., Шумилова М. А. Линейные органическо-неорганические гетерометаллические сополимеры $[(\text{Fe}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ и $[(\text{Fe}, \text{Cd})(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$: недостающее звено механизма ингибирования локальной коррозии стали фосфонатами // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 3. С. 394–396.
<https://doi.org/10.7868/S0367676517030085>
 [Chausov F. F., Somov N. V., Zakirova R. M., Alalykin A. A., Reshetnikov S. M., Petrov V. G., Aleksandrov V. A., Shumilova M. A. Linear organic–inorganic heterometallic copolymers $[(\text{Fe}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ and $[(\text{Fe}, \text{Cd})(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$: The Missing link in the mechanism of inhibiting local steel corrosion with phosphonates // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics*. 2017. V 81. N 3. P. 365–367.
<https://doi.org/10.3103/S106287381703008X>]
- [9] Chausov F. F., Lomova N. V., Dobysheva L. V., Somov N. V., Ul'yanov A. L., Maratkanova A. N., Kholzakov A. V., Kazantseva I. S. Linear organic/inorganic iron(II) coordination polymer based on Nitrilo-tris(Methylenephosphonic acid): Spin crossover induced by Cd doping // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 286. Article number 121324.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121324>
- [10] Dobysheva L. V., Chausov F. F., Lomova N. V. Electronic structure and chemical bonding in smart anti-corrosion coatings // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 29. ID 102892.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102892>
- [11] Кузнецов Ю. И., Раскольников А. Ф. Ингибирование коррозии железа нитрилотриметилфосфонатными комплексами // *Защита металлов*. 1992. Т. 28. № 2. С. 249–256.
- [12] Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф., Закирова Р. М., Шумилова М. А., Александров В. А., Петров В. Г. Синтез, структура и свойства нитрило-трис-(метилеифосфонато)-триакважелеза(II) $\{\text{Fe}[\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3](\text{H}_2\text{O})_3\}$ — ингредиента защитных противокоррозионных покрытий на поверхности стали // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 6. С. 915–921.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115060338>
 [Somov N. V., Chausov F. F., Zakirova R. M., Shumilova M. A., Aleksandrov V. A., Petrov V. G. Synthesis, structure, and properties of nitrilo-tris(methylenephosphonato)-triacquairon(II) $\{\text{Fe}[\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3](\text{H}_2\text{O})_3\}$, as an ingredient of anticorrosive protective coatings on the steel surface // *Crystallography Reports*. 2015. V. 60. P. 853–859.
<https://doi.org/10.1134/S1063774515060334>]
- [13] Benzakour J., Daerja A. Electrochemical passivation of iron in phosphate medium // *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. P. 2547–2550.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80151-O](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80151-O)
- [14] Cohen M., Mitchell D., Hashimoto K. The composition of anodically formed iron oxide films // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V. 126. P. 442–444.
<https://doi.org/10.1149/1.2128899>
- [15] Delplanke J. L. Anodic oxidation of iron and cathodic reduction of the anodic film: A Review // *Surf. Technol.* 1983. V. 20. P. 71–81.
[https://doi.org/10.1016/0376-4583\(83\)90078-X](https://doi.org/10.1016/0376-4583(83)90078-X)
- [16] Martini E. M. A., Muller I. L. Passivation of iron in solution containing borate using rotating ring-disk mesuarments // *J. Braz. Chem. Soc.* 1999. V. 10. N 6. P. 505–511.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000600014>

- [17] *Holmes W.* Silver staining of nerve axons in paraffin sections // *The Anatomical Record*. 1943. V. 86. P. 157–187. <https://doi.org/10.1002/ar.1090860205>
- [18] *Biesinger M. C.* Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra // *Surface and Interface Analysis*. 2017. V. 49. P. 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- [19] *Grosvenor A. P., Kobe B. A., Biesinger M. C., McIntyre N. S.* Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds // *Surface and Interface Analysis*. 2004. V. 36. P. 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
- [20] *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Пассивность и защита металлов от коррозии. М.: Наука, 1965. С. 46.
-