

УДК 546.47 + 544.653.22: 543.428.3 + 43.552

ЭФФЕКТИВНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА НИТРИЛО-ТРИС-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ БРОМИД- И ЙОДИДСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2024 г. И.С. Казанцева^а, Ф.Ф. Чаусов^{а,*}, В.Л. Воробьев^а, Н.В. Ломова^а, Н.Ю. Исупов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» 426067, Ижевск, Россия

*e-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 24.05.2023

После доработки 06.06.2023

Принята к публикации 09.06.2023

Потенциодинамическим методом исследовано влияние цинкового комплекса нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах в присутствии ионов Br^- и I^- . Состав и структура пассивных пленок, сформированных при различных потенциалах и составе среды, изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послойным травлением. В среде боратно-борнокислого буферного раствора (рН 7.4) при концентрации ионов Br^- и I^- 1.4 ммоль/дм³ оптимальная концентрация ингибитора составляет 0.2–2.0 г/дм³. Br^- -ионы проявляют большую коррозионную активность по сравнению с I^- -ионами, вызывают неравномерную коррозию. I^- -ионы преимущественно адсорбируются на неокисленном железе и практически не разрушают оксидно-гидроксидную часть пленки. В присутствии ингибитора $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на поверхности стали формируются защитные пленки, содержащие помимо оксидов и гидроксидов железа гетерометаллический полиядерный комплекс $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-H}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_n$. Степень конверсии ингибитора в данный комплекс в I^- -содержащих средах выше, чем в Br^- -содержащих.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, низкоуглеродистая сталь, пассивные пленки, цинковый комплекс нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты, потенциодинамический метод, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0044453724020043, EDN: RDVJXG

ВВЕДЕНИЕ

Бромиды и йодиды присутствуют как в природных, так и в технологических средах. В частности, соединения брома входят в состав пестицидов, катализаторов, буровых растворов [1], антипиренов [2]. Концентрированные рассолы LiBr находят применение в системах абсорбционного охлаждения [1, 3]. Бромид и йодид серебра являются компонентами фотоэмульсий и отработанных фоторастворов. Йодиды калия и натрия применяют в составе лекарств и антисептиков [4], в аналитической химии при редокс-титровании [5].

Несмотря на распространенность бромидов и йодидов, их влияние на коррозию металлических материалов изучено в значительно меньшей степени, чем хлоридов. Обстоятельные исследования влияния ионов галогенидов (Cl^- , Br^- , I^-) на коррозию металлов и сплавов (в частности, хром, железо, никель, нержавеющие стали) провели Колотыркин и соавт. [6]; было установлено, что их вредное воздействие уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Коррозионная стойкость металлов и сплавов обычно обусловлена пассивным состоянием, характеризующимся наличием непрерывной

Таблица 1. Значения ионного радиуса (r), ионного потенциала (Π_i), абсолютной жесткости (η_B), энтальпии гидратации (ΔH_{hyd}) и энергии Гиббса адсорбции (ΔG_{ads}) на субстрате Fe(110) для ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^-

Ион	r , нм [20]	Π_i , е/нм	η_B , эВ [21]	ΔH_{hyd} , кДж/моль [20]	ΔG_{ads} , кДж/моль [22]
F^-	0.133	7.519	7.0	–510	—
Cl^-	0.181	5.525	4.7	–367	–54.39
Br^-	0.196	5.102	4.2	–336	–58.58
I^-	0.220	4.545	3.7	–291	–62.67

пассивирующей пленки, содержащей продукты коррозии и отделяющей поверхность металла от коррозионной среды [7]. Коррозионная стойкость металла может быть оценена по величине потенциала питтингообразования E_{pit} , который для многих металлов описывается полулогарифмической зависимостью от концентрации агрессивных ионов [A], чаще всего галогенид-ионов [8]:

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

где a и b – константы. Агрессивность галогенид-ионов тем выше, чем ниже константа a ($a_{Cl^-} < a_{Br^-} < a_{I^-}$). Позднее такой же порядок депассивирующей способности галогенид-ионов отмечался во многих работах [9–18].

Большинством авторов обсуждаются три основных механизма депассивации: механизм проникновения, механизм разрыва пленки и механизм адсорбции [19].

С позиций механизма проникновения ионы Br^- и I^- оказались менее агрессивными для Al, Cu, Fe, Ni и их сплавов, чем ионы Cl^- , из-за меньшего радиуса последних (см. табл. 1) и, как следствие, большей способности проникать через решетку оксида. Лиань и др. исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пленки, сформированные на поверхности металлических стекол на основе Fe в кислых растворах, содержащих Cl^- - и Br^- -ионы, и не обнаружили Br^- в составе пленки, в то время как Cl^- присутствовал во внешнем слое пленки [23].

В рамках модели адсорбционного механизма [24, 25] депассивация начинается с адсорбции агрессивных анионов на поверхности оксида с дальнейшим образованием переходных комплексов с катионами металла и переносом их в коррозионную среду, что приводит к истончению пассивного слоя.

Халил и др. [13] считали, что образование растворимых комплексов, связанное с адсорбцией агрессивных анионов на поверхности металла, инициирует растворение пассивной пленки. Они исследовали влияние ионов Cl^- , Br^- , I^- на пассивную пленку на железе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Наибольшее уменьшение толщины пассивной пленки наблюдалось с ионами Cl^- , а наименьшее – с ионами I^- . Штреблов связывал коррозионную активность галогенид-ионов с различной стабильностью их комплексов с металлами [26].

В модели точечных дефектов предполагается [27], что катионные вакансии в пассивной пленке мигрируют от границы пленка/раствор к границе металл/пленка. Если инъекция катионов металла на границе металл/пленка происходит с меньшей скоростью, чем образование вакансий, последние накапливаются на границе металл/пленка, приводя к росту напряжений внутри пассивной пленки и ее последующему разрушению. Было исследовано влияние ионного радиуса галогенид-иона на индуцирование разрушения углеродистой стали при pH 8.9 [28]. Экспериментальные результаты показывают, что критический потенциал питтингообразования располагается в порядке $Cl^- > Br^- > I^- \gg F^-$, что в рамках модели точечных дефектов связывается с величинами энергии расширения кислородной вакансии, изменения энтропии и энергии дегидратации аниона (см. табл. 1).

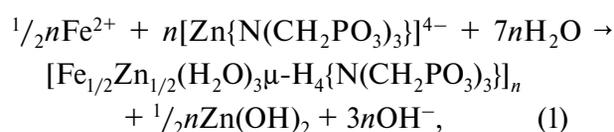
Гуо и др. изучали специфический эффект адсорбции галогенид-ионов на поверхности низкоуглеродистой стали в кислых средах электрохимическими методами и рассчитали энергию адсорбции Cl^- , Br^- и I^- -ионов на субстрате Fe(110) методом Монте-Карло [22] (см. табл. 1). Прочность адсорбции галогенидов на активном металле, покрытие поверхности галогенид-ионами и эффективность ингибирования

увеличиваются с увеличением ионного радиуса галогенид-иона [1, 29, 30].

С позиций теории жестких и мягких кислот и оснований [31] поверхность *d*-металлов является «мягким» реагентом, но при окислении она приобретает свойства «жестких» реагентов, по крайней мере, при образовании Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO [32]: значения абсолютной жесткости Fe, Fe²⁺, Fe³⁺ составляют 3.7, 7.3, 13.1 эВ соответственно [21]. С этих позиций склонность I⁻ адсорбироваться на неокисленном железе является вполне обоснованной (см. табл. 1). Изучение адсорбции йодид-ионов на различных оксидах железа в широком диапазоне pH и ионной силы раствора подтвердило предположение о низкой адсорбционной способности I⁻ на оксидах железа [33]. С ростом ионного радиуса галогенид-ионов и, как следствие, их поляризуемости и гидрофобности возрастает способность этих ионов адсорбироваться на поверхности железа в кислых средах [32].

Галогенид-анионы, адсорбируясь на поверхности стали, уменьшают положительный заряд металла и тем самым облегчают адсорбцию органических катионов [34]. Многие исследователи отмечают синергетический эффект действия йодид-ионов и органических ингибиторов коррозии в кислых средах [34–42]. В кислых растворах существует высокая вероятность того, что органическая молекула подвергнется протонированию. В таком случае синергизм с галогенид-ионами может улучшить показатели адсорбции и ингибирования [43].

В работе [44] рассмотрен процесс пассивации поверхности углеродистой стали в нейтральных водных средах в присутствии Cl⁻-ионов и ингибитора нитрило-*трис*-метилефосфonato-цинката тетранатрия Na₄[Zn{N(CH₂(PO₃)₃)₃}] (ZnNTP), структура которого детально описана в [45]. В условиях встречной диффузии ионов Fe²⁺ и ZnNTP через оксидную пассивную пленку протекает реакция [46]:



ведущая к образованию практически не растворимого в воде полимерного гетерометаллического комплекса [Fe_{1/2}Zn_{1/2}(H₂O)₃μ-H₄{N

(CH₂PO₃)₃}]_n (FeZnNTP, структура которого представлена в работе [47], и гидроксида цинка). Наличие в структуре пассивной пленки гетерополиядерного комплекса FeZnNTP приводит к снижению растворимости пассивной пленки, ее проницаемости для диффузии ионов железа и, следовательно, к уменьшению скорости коррозии. Этот механизм ингибирования коррозии получил название *координационной пассивации* [44].

В настоящей работе изучено влияние ионов Br⁻ или I⁻ на процессы координационной пассивации стали СтЗкп в присутствии ингибитора коррозии ZnNTP в нейтральных водных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ZnNTP осуществляли по описанной методике [46]. Структура полученного соединения соответствует структуре, установленной ранее методом монокристалльного рентгено-структурного анализа [45, 46]. Элементный анализ: вычислено для Na₄[Zn{N(CH₂PO₃)₃}]·13H₂O (мас. %): P 13.57, Zn 9.55; найдено (мас. %): P 13.65±0.5, Zn 9.7±0.2, P 13.57, Zn 9.55.

Для коррозионных испытаний использовали образцы низкоуглеродистой стали СтЗкп (ГОСТ 380–2005, элементный состав, мас. %: C 0.20, Cr 0.1, V 0.02, Ti 0.01, Ni 0.0, Mn 0.22, Si 0.0, остальное – Fe). Образцы обрабатывали наждачной бумагой до Ra = 0.6–1 мкм, затем промывали дистиллированной водой, обезжиривали этанолом и высушивали в эксикаторе.

В качестве коррозионной среды использовали боратно-борнокислый буферный раствор (ББР) с pH 7.4 [48] с добавками NaBr («х.ч.») и NaI («ч.д.а») в следующей концентрационной шкале (ммоль/дм³): 0.028, 0.14, 0.28, 0.56, 1.4, 2.8, 5.6. Для добавок ZnNTP использовали концентрационную шкалу (г/дм³): 0.05, 0.20, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00.

Коррозионные исследования поляризационным методом проводили, используя насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения ЭСр-10101 и вспомогательный платиновый электрод ЭПВ-1-100. Все величины потенциалов в работе даны относительно электрода Ag, AgCl | KCl (нас.) (ХСЭ). Перед регистрацией поляризационных кривых испытуемый

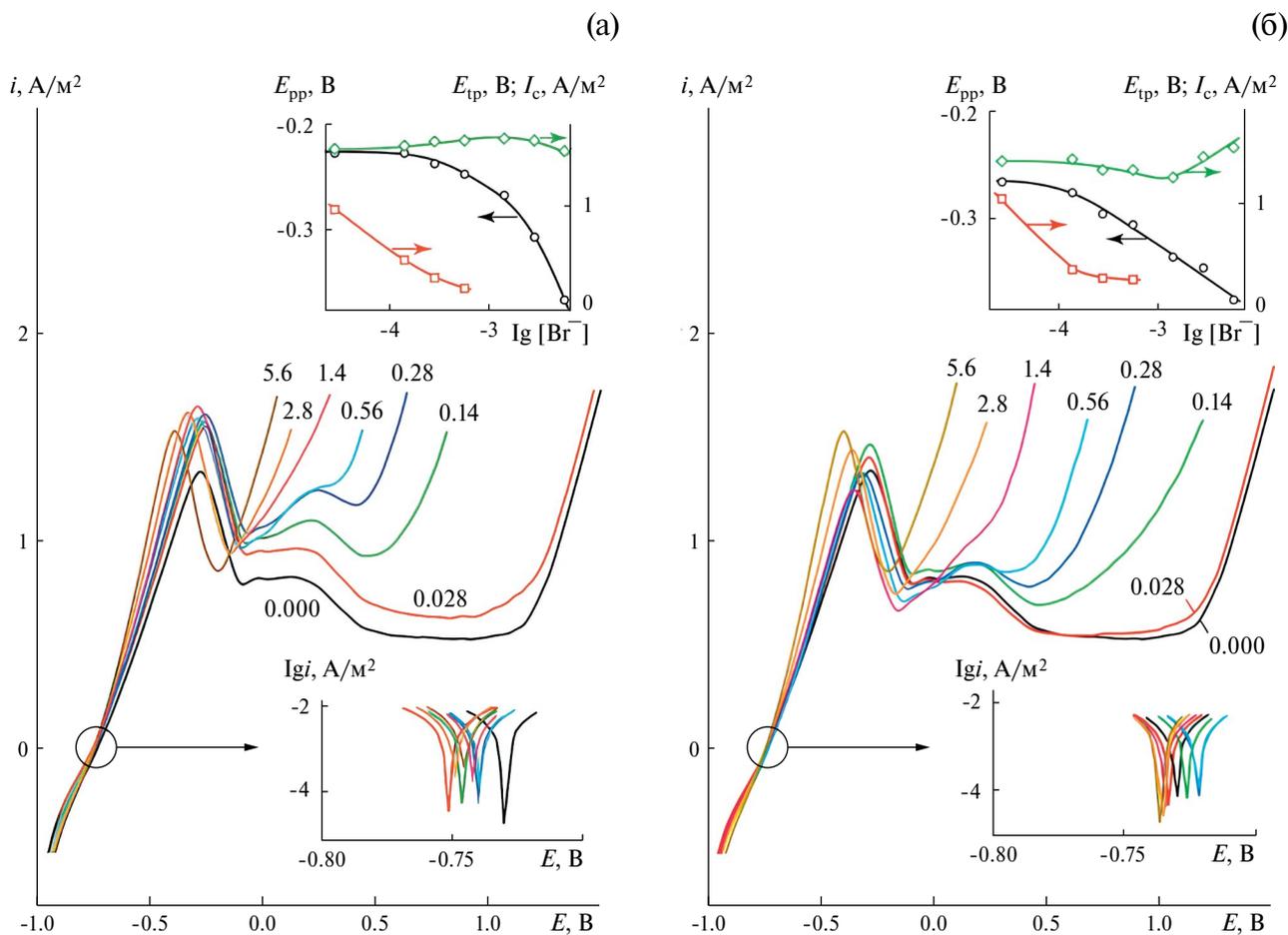


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые образцов стали Ст3кп в БР (рН 7.4) с добавками различных концентраций ионов Br^- (а) и I^- (б); цифры на кривых обозначают концентрацию галогенид-иона в г/дм^3 . Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м^2 , от потенциала образца E , В. На врезках показаны участки поляризационных кривых в окрестности потенциала разомкнутой цепи E_{oc} в логарифмическом масштабе плотности тока; зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (1), потенциала начала пассивации E_{pp} (2) и потенциала транспассивности E_{tp} (3) от логарифма концентрации галогенид-иона $\lg[X^-]$, где $X = \text{Br}, \text{I}$.

образец выдерживали при потенциале -0.8 В в течение 10 мин. Поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов от -1.0 В до $+1.5$ В со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в условиях естественной аэрации электролита.

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

РФЭС проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [49] с магнитной фокусировкой электронов при возбуждении AlK_{α} -излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ). РФЭС с послойным травлением поверхности образцов ионами Ag с энергией 1000 эВ проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭС-2401 (ФГУП ЭЗАН) с возбуждением MgK_{α} -излучением ($h\nu = 1253.6$ эВ). Шкала энергии связи электронов (E_B) была откалибрована с использованием линии C1s ($E_B = 284.5$ эВ). Вычитание фона проводили по Шири [50], статистическую обработку данных выполняли с помощью программного обеспечения Fityk 0.9.8 [51] в открытом доступе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

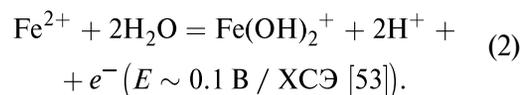
Поляризационные кривые стали СтЗкп в ББР без добавок и с добавками Br^- и I^- -ионов различных концентраций приведены на рис. 1. Значения потенциала образца и плотности тока анодного растворения в характерных точках полученных поляризационных кривых представлены в табл. 2.

В целом влияние Br^- и I^- -ионов на коррозионно-электрохимическое поведение СтЗкп имеет много общего. Значения потенциала разомкнутой цепи E_{oc} мало зависят от природы и концентрации галогенид-иона. Величины потенциала начала пассивации E_{pp} в обоих случаях снижаются с увеличением концентрации ионов, что, по мнению авторов [52], связано с тем, что кратковременное присутствие галогенид-ионов способствует быстрому росту пассивной пленки и улучшает ее защитные свойства. Значения потенциала транспассивности E_{tp} для сред с добавками Br^- и I^- близки и имеют тенденцию к уменьшению с ростом концентрации галогенид-ионов. Концентрация Br^- -ионов практически не влияет на величину критической плотности тока растворения металла i_c , такая же тенденция наблюдается в случае с I^- -ионами при концентрации не более 1.4 ммоль/дм³, при больших концентрациях I^- величины i_c возрастают. Значения i_c и плотности тока в пассивной области i_p в растворах с Br^- оказываются выше, чем в растворах с соответствующими концентрациями I^- . При концентрации I^- -ионов 0.56 ммоль/дм³ на анодной поляризационной кривой наблюдается значительно более широкая пассивная область, чем при такой же концентрации Br^- -ионов.

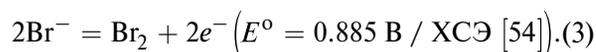
На рис. 2 представлены анодные поляризационные кривые образцов СтЗкп с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br^- и I^- и ингибитора Zn-NTP в различных концентрациях. С увеличением концентрации ингибитора C_{inh} E_{oc} значительно снижается. Очевидно, что увеличение концентрации ингибитора в коррозионной среде облегчает формирование пассивной пленки: E_{pp} постепенно снижается с увеличением C_{inh} . Добавки уже 0.2 г/дм³ ингибитора способствуют появлению пассивной области. В небольших концентрациях Zn-NTP снижает i_c , с этой точки зрения оптимальная концентрация ингибитора в коррозионной среде составляет 0.2–2 г/дм³, введение ингибитора в больших концентрациях

приводит к росту i_c . При концентрациях ингибитора 3 г/дм³ и более в пассивной области можно выделить два участка: при более положительных значениях потенциала наблюдаются участки с пониженной плотностью тока, причем в средах с I^- -ионами падение плотности тока более существенно. При $C_{\text{inh}} < 5$ г/дм³ E_{tp} практически не меняется с ростом концентрации ингибитора, однако при больших концентрациях ингибитора наблюдается значительное увеличение E_{tp} .

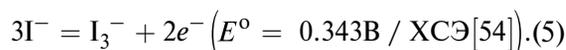
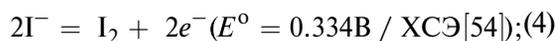
На анодных поляризационных кривых в области потенциалов (–0.1)–0.3 В наблюдаются области с повышенными значениями плотности тока, что можно объяснить процессом окисления Fe^{2+} :



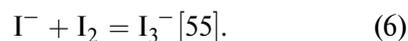
В средах, содержащих Br^- и I^- , возможно протекание реакций окисления с участием галогенид-ионов. Окисление ионов Br^- , вероятно, происходит в области транспассивности:



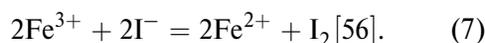
Окисление I^- протекает при более низких значениях потенциала:



Триодид-ион образуется в результате реакции комплексообразования:



Окислителем для I^- -ионов могут выступать ионы Fe^{3+} :



Следует отметить, что продукты взаимодействия Br^- и I^- -ионов с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} растворимы в воде: при 25 °С растворимость FeBr_2 в воде составляет 116, FeBr_3 – 455 г на 100 мл воды, FeI_2 растворим в воде [57]. По этим причинам солевая пассивация поверхности электрода

Таблица 2. Характеристические точки анодных поляризационных кривых образцов стали СтЗкп в чистом ББР и с добавками Br^- и I^- -ионов и ингибитора ZnNTP

Состав коррозионной среды – концентрация добавок		Характеристические точки анодных поляризационных кривых				
		Потенциал, В			Плотность анодного тока, A/m^2	
C_{X^-} (ммоль/ dm^3)	C_{inh} (г/л)	Разомкнутой цепи E_{oc}	Начала пассивации E_{pp}	Транс-пассивности E_{tp}	Критическая i_{c}	Мини-мальная в пассивной области $i_{\text{p min}}$
0	0	-0.73	-0.27	1.21	1.33	0.52
X = Br^-						
0.028	0	-0.75	-0.25	1.19	1.54	0.62
0.14	0	-0.75	-0.25	0.71	1.57	0.92
0.28	0	-0.74	-0.26	0.54	1.61	1.03
0.56	0	-0.74	-0.27	0.44	1.62	0.89
1.4	0	-0.74	-0.29	–	1.64	–
2.8	0	-0.75	-0.33	–	1.62	–
5.6	0	-0.75	-0.39	–	1.52	–
1.4	0.05	-0.73	-0.39	–	0.83	–
1.4	0.2	-0.72	-0.38	0.14	0.62	0.56
1.4	2.0	-0.73	-0.43	0.20	0.57	0.52
1.4	3.0	-0.76	-0.44	0.21	1.00	0.66
1.4	5.0	-0.77	-0.47	0.23	1.11	0.58
1.4	7.0	-0.78	-0.48	0.31	1.14	0.55
1.4	10.0	-0.78	-0.53	1.08	1.13	0.52
X = I^-						
0.028	0	-0.73	-0.28	1.18	1.39	0.54
0.14	0	-0.73	-0.28	0.52	1.45	0.69
0.28	0	-0.72	-0.31	0.44	1.31	0.76
0.56	0	-0.72	-0.32	0.43	1.31	0.70
1.4	0	-0.73	-0.35	–	1.24	–
2.8	0	-0.74	-0.35	–	1.43	–
5.6	0	-0.74	-0.39	–	1.52	–
1.4	0.05	-0.72	-0.36	–	0.88	–
1.4	0.20	-0.72	-0.37	0.14	0.68	0.61
1.4	1.00	-0.73	-0.35	0.23	0.68	0.65
1.4	3.00	-0.76	-0.44	0.21	0.98	0.60
1.4	5.00	-0.76	-0.47	0.22	1.07	0.55
1.4	7.00	-0.77	-0.48	0.29	1.15	0.52
1.4	10.00	-0.80	-0.49	0.72	1.23	0.56

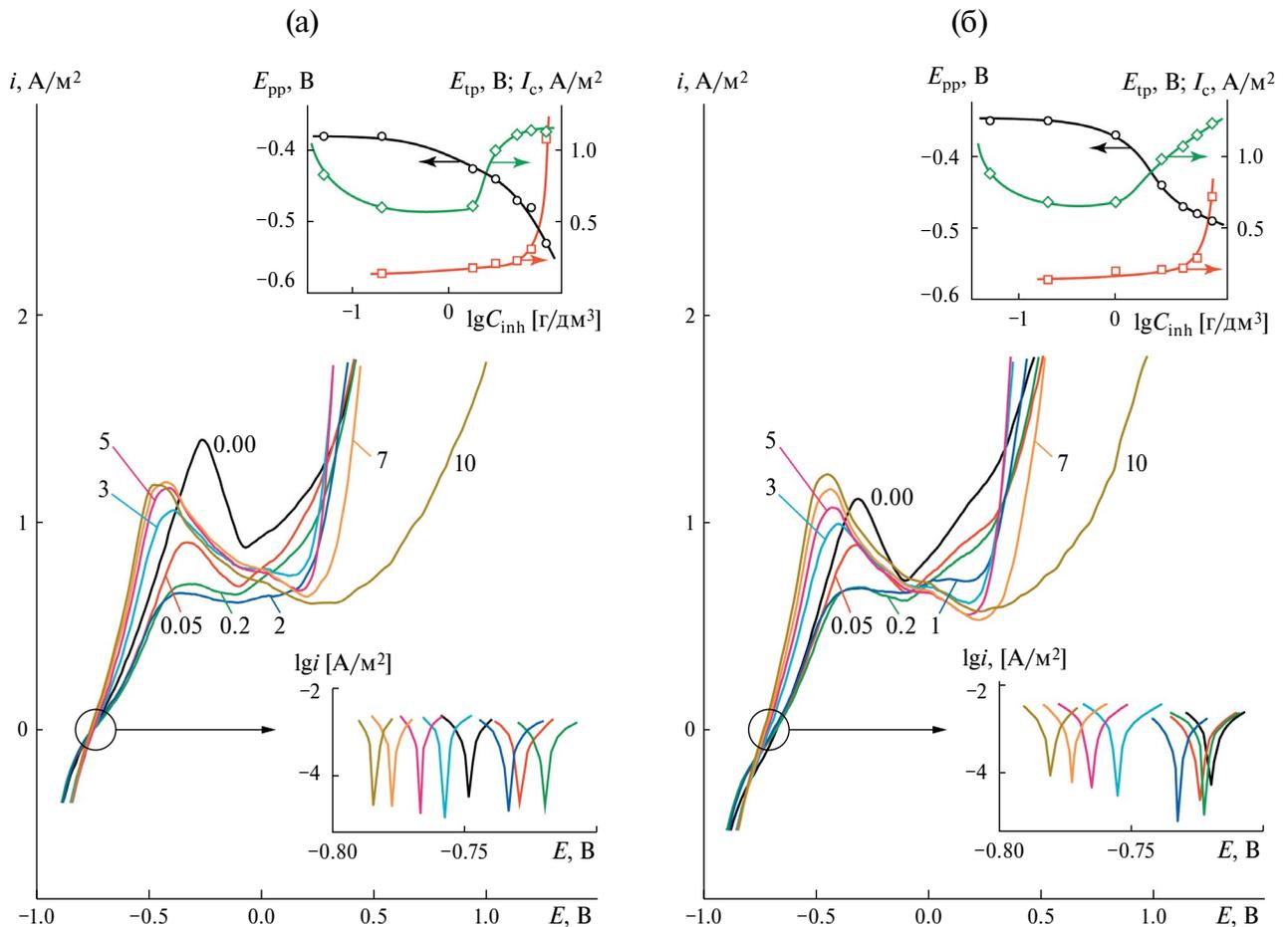


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов стали Ст3кп в ББР (рН 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br⁻ (а) и I⁻ (б) и различных количеств ингибитора ZnNTP; цифры на кривых обозначают концентрацию ингибитора ZnNTP в г/дм³. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. На врезках показаны участки поляризационных кривых в окрестности потенциала разомкнутой цепи E_{oc} в логарифмическом масштабе плотности тока; зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (1), потенциала начала пассивации E_{pp} (2) и потенциала транспассивности E_{tp} (3) от логарифма концентрации ZnNTP $\lg[C_{ing}]$.

маловероятна. FeI₃ нестабилен ввиду протекания реакции (7) [56]. Стабилизация соединений Fe³⁺ с I⁻ возможна за счет комплексообразования: авторами [58] синтезированы нейтральные комплексы Fe³⁺ с I⁻ и тетраметилмочевинной.

На рис. 3 а представлены РФЭ-спектры Fe2p_{3/2}-электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов I⁻ или Br⁻ при различных значениях анодного потенциала: E_{oc} , E_{pp} , потенциале, соответствующем минимальному значению плотности тока в условно-пассивной области E_p , и потенциале области транспассивности E_{tp} . Анализ спектров показывает, что при всех значениях потенциала поверхностные пленки содержат значительное

количество неокисленного железа, Fe2p_{3/2}-спектр которого имеет максимум интенсивности при $E_B = 706.7-707.2$ эВ. Особенно значителен вклад Fe в пленках, сформированных при низких значениях потенциала, $-E_{oc}$, E_{pp} . В пленках, образованных при E_p и E_{tp} , возрастают доли окисленного железа Fe²⁺ ($E_B = 709.3-710.5$ эВ) и Fe³⁺ ($E_B = 710.8-711.7$ эВ). Следует отметить, что пленки, сформированные при E_{tp} в йодидсодержащей среде, характеризуются преобладанием окисленных форм железа Fe²⁺ и Fe³⁺, в отличие от пленок, сформированных в среде с Br⁻.

На рис. 3б представлены РФЭ-спектры Fe2p_{3/2}-электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН

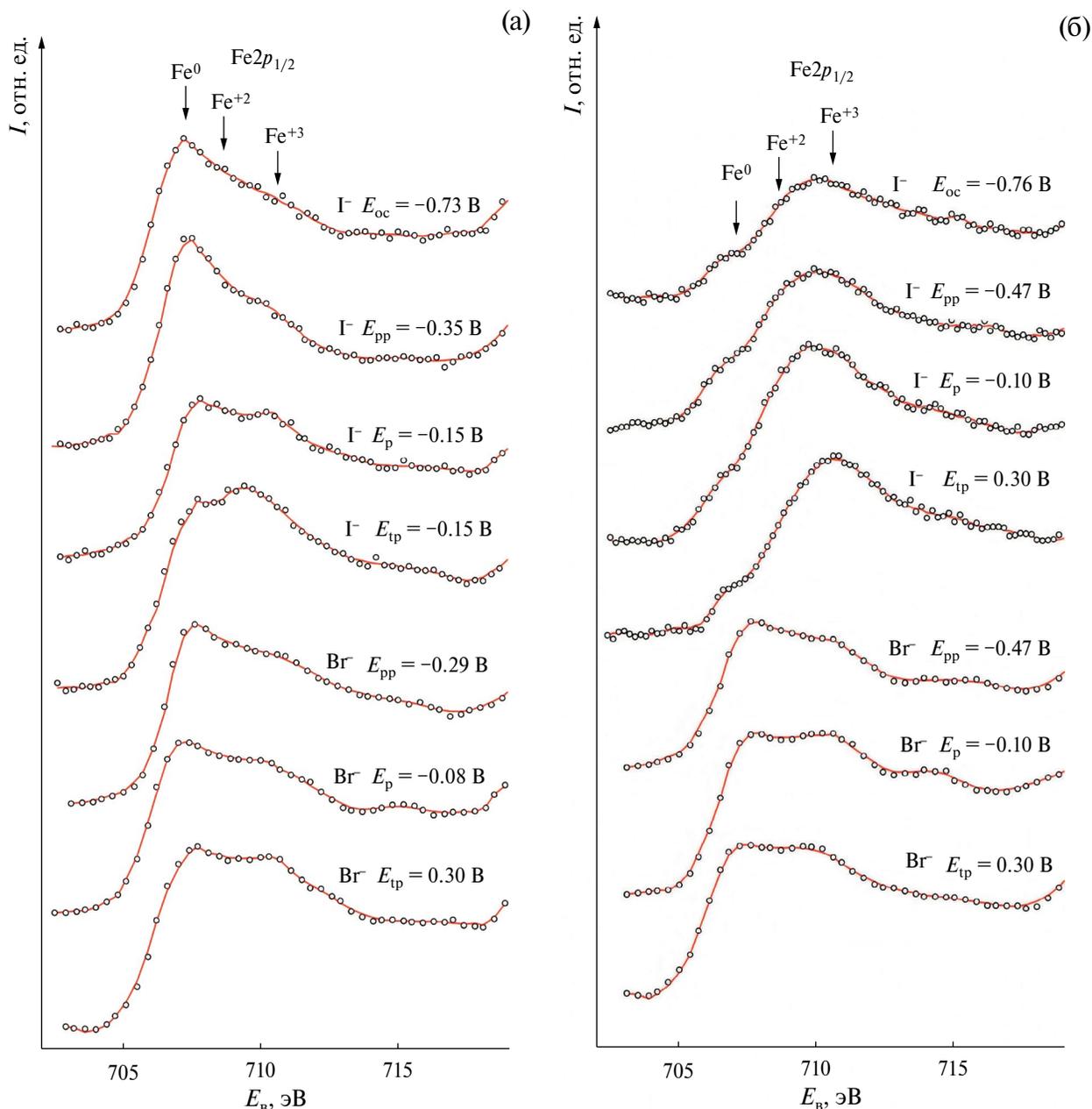


Рис. 3. РФЭ-спектры $Fe2p_{3/2}$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН 7.4), с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов I^-/Br^- при различных значениях потенциала (а) и с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов I^-/Br^- и 5 г/дм^3 ингибитора ZnNTP при различных значениях потенциала (б). Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов от энергии связи E_b .

7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов I^- или Br^- и 5 г/дм^3 ингибитора ZnNTP при различных значениях анодного потенциала: E_{oc} , E_{pp} , потенциале области пассивности E_p и E_{tp} . Судя по интенсивностям максимумов Fe, пленки, сформированные в присутствии ингибитора, содержат меньшее количество неокисленного железа, чем пленки, образующиеся в безингибиторной среде. Анализ спектров показывает, что пассивные слои, образующиеся в ББР, содержащем

Br^- и ZnNTP, состоят из неокисленного железа и окисленных форм Fe^{2+} и Fe^{3+} в приблизительно одинаковых количествах. Напротив, спектры пленок, сформированных в ББР, содержащем I^- и ZnNTP, характеризуются максимумами при $709.3\text{--}710.5$ и $710.8\text{--}711.7$ эВ, соответствующими окислительным состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно, металлическое железо представлено малоинтенсивными максимумами при $E_b = 706.7\text{--}707.2$ эВ.

Спектры $P2p$ -электронов фосфора поверхности пассивных пленок (рис. 4) включают три составляющих с максимумами интенсивности при 133.3–133.5, 134.4–134.6 и 135.2–135.3 эВ. Составляющая с максимумом энергии связи $E_B = 133.3$ –133.5 эВ соответствует спектру $P2p$ -электронов эталонного ингибитора ZnNTP. Все атомы фосфора в PO_3 -группах ингибитора ZnNTP, каждая из которых связана с атомом металла, являющегося донором электронов, химически эквивалентны. Составляющие спектра с максимумами энергии $E_B = 134.4$ –134.6 и $E_B = 135.2$ –135.3 эВ соответствуют $P2p$ -спектру эталонного комплекса FeZnNTP, в котором атомы фосфора находятся в химически неэквивалентных PO_3 -группах: две PO_3 -группы участвуют в координации атома металла, являющегося донором электронов, и имеют меньшую величину энергии связи $P2p$ -электронов ($E_B = 134.4$ –134.6 эВ), а третья PO_3 -группа не координирована атомом металла и имеет большую величину энергии связи ($E_B = 135.2$ –135.3 эВ).

Анализ спектров пассивных слоев, образованных в йодидсодержащих средах при различных значениях потенциала, показывает, что в пленках преобладает продукт реакции (1) FeZnNTP, который образуется в условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} и ZnNTP через оксидную пленку. Адсорбированный ингибитор ZnNTP содержится в незначительных количествах, что свидетельствует о полноте протекания реакции (1). Максимальная степень конверсии ZnNTP в продукт реакции FeZnNTP наблюдается в пассивной области при $E_p = -0.10$ В. В транспассивной области ($E_{tp} = 0.30$ В) интенсивность составляющих спектра $P2p$ -электронов, соответствующих комплексу FeZnNTP, также остается высокой.

Спектры пленок, сформированных в бромидсодержащих средах при потенциале начала пассивации E_{pp} , в отличие от пленок, образованных в йодидсодержащих средах, характеризуются значительным вкладом составляющей, соответствующей непрореагировавшему ингибитору ZnNTP. Судя по интенсивности составляющей с $E_B = 133.3$ –133.5 эВ в пленке, сформированной при E_p в присутствии Br^- , степень превращения исходного ингибитора в гетерометаллический комплекс FeZnNTP, ниже, чем в пленке, сформированной в аналогичных условиях в присутствии I^- , также доля комплекса

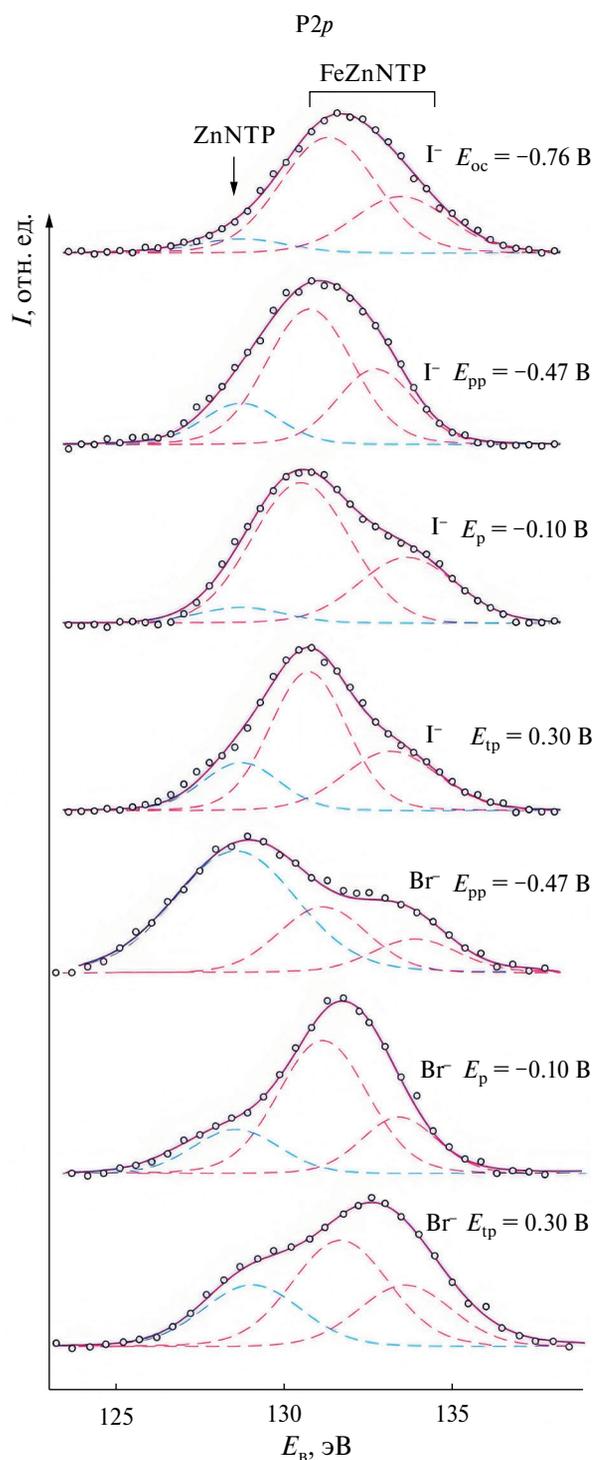


Рис. 4. РФЭ-спектры $P2p$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали СтЗкп в БР (рН 7.4), с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов I^-/Br^- и 5 г/дм³ ингибитора ZnNTP при различных значениях потенциала. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов от энергии связи E_B .

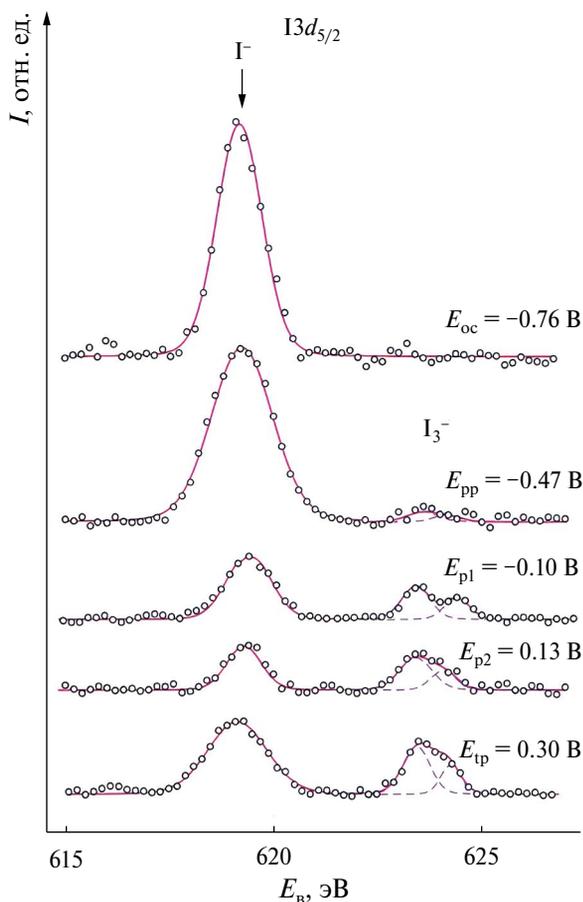


Рис. 5. РФЭ-спектры $3d_{5/2}$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН 7.4), с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ^- и 5 г/дм^3 ингибитора ZnNTP при различных значениях потенциала. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов от энергии связи E_B .

FeZnNTP в пленке, сформированной при E_{tp} в среде с Br^- -ионами, оказывается меньше, чем в пленке, сформированной в среде с Γ^- -ионами.

На рис. 5 представлены РФЭ-спектры $3d_{5/2}$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ^- и 5 г/дм^3 ингибитора ZnNTP при различных значениях анодного потенциала: E_{oc} , E_{pp} , потенциалах области пассивности E_{p1} и E_{p2} , E_{tp} . Очевидно, что все пленки, независимо от значения потенциала, при котором они сформированы, содержат значительное количество Γ^- -ионов, о чем свидетельствуют максимумы на спектрограммах при $E_B = 619.2\text{--}619.3 \text{ эВ}$. Однако особенно велика интенсивность пиков Γ^- в спектрах пассивных слоев, образованных при E_{oc} и E_{pp} . С ростом потенциала формирования пленки появляются

фрагменты спектра, соответствующие триодид-иону I_3^- , который образуется в результате протекания реакций (4)–(6). Спектр I_3^- включает две составляющие с максимумами интенсивности при 623.6 и 624.5 эВ . Составляющая с $E_B = 623.6 \text{ эВ}$ соответствует концевым атомам I в линейной структуре I_3^- , составляющая с $E_B = 624.5 \text{ эВ}$ – центральному атому I [59]. РФЭ-спектры с послойным травлением ионами Ag пленок, сформированных в йодидсодержащих растворах, показали присутствие Γ^- и I_3^- только на поверхности. В отличие от Γ^- -ионов, Br^- -ион не регистрируется в РФЭ-спектрах.

На поверхности пассивной пленки ($\delta = 1 \text{ нм}$) на образцах, поляризованных при E_p в ББР с добавками $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ и Γ^- (рис. 6), доля кислорода составляет около $65 \text{ ат.}\%$. Доля железа на образце, поляризованном в присутствии Γ^- , – $\sim 15 \text{ ат.}\%$, в присутствии Br^- – $\sim 25 \text{ ат.}\%$. На образце, поляризованном в йодидсодержащей среде, на глубине 20 нм доля железа возрастает до $\sim 55 \text{ ат.}\%$, доля кислорода снижается до $\sim 35 \text{ ат.}\%$. На образце, поляризованном в среде, содержащей Br^- , наблюдается плавное изменение концентрации Fe и O – на глубине 30 нм эти величины составляют около 40 и $50 \text{ ат.}\%$ соответственно. Условная толщина оксидно-гидроксидной части пассивной пленки, сформированной в среде Γ^- , соответствующая мольному соотношению O:FeO 1:1, составляет около 12 нм . В пленке, образованной в бромидсодержащей среде, мольное соотношение O:FeO, равное 1:1, не достигается даже на глубине травления 30 нм .

На поверхности пассивной пленки ($\delta = 1 \text{ нм}$) на образце, поляризованном в ББР с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \Gamma^-$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_p = -0.10 \text{ В}$ (рис. 7а), доля железа составляет $\sim 15 \text{ ат.}\%$, доля кислорода – $\sim 53 \text{ ат.}\%$. На образце, поляризованном в ББР с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_p = -0.10 \text{ В}$ (рис. 7б), эти величины составляют $\sim 20 \text{ ат.}\%$ и $\sim 57 \text{ ат.}\%$ соответственно. Для обоих образцов доля Fe повышается до $\sim 65 \text{ ат.}\%$ на глубине 20 нм , а доля O снижается до $\sim 20 \text{ ат.}\%$. Эти изменения для пленок, сформированных в йодидсодержащих средах, носят более плавный характер, чем в бромидсодержащих средах. Условная толщина оксидно-гидроксидной части пленки, сформированной в присутствии Γ^- и ZnNTP, с мольным соотношением Fe:O 1:1 составляет

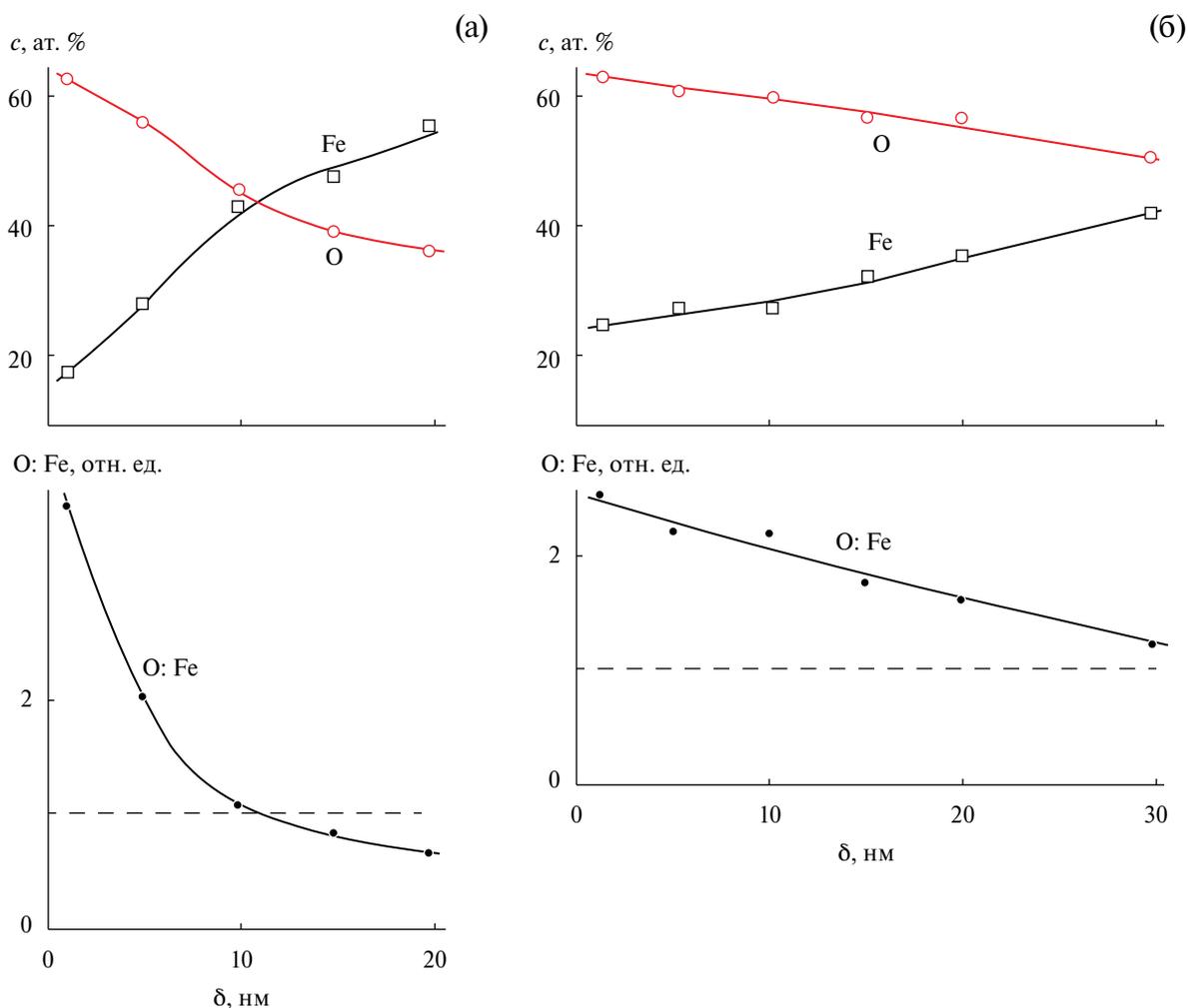


Рис. 6. Профили элементного состава поверхностных слоев образцов стали СтЗкп, подвергнутых поляризации в ББР (рН 7.4), с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ I}^-$ при $E_p = -0.15 \text{ В}$ (а) и с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ при $E_p = -0.08 \text{ В}$ (б). Зависимость концентрации основных элементов c от глубины травления δ .

4–5 нм; пленки, сформированной в среде Br^- и ZnNTP , – 7–8 нм.

Характер изменения атомной доли элементов N, P, Zn, входящих в состав ингибитора, носит различный характер для пленок, образованных в средах, содержащих I^- и Br^- -ионы (рис. 7). В йодидсодержащих средах доли N и P на поверхности значительно выше, чем в глубине, и превышают 5 ат.%, на глубине 20 нм содержание N, P и Zn составляет приблизительно от 3 до 5 ат.%. В пленках, сформированных в бромидсодержащих средах, наблюдается более низкое содержание N, P и Zn даже на поверхности (не более 5 ат.%) и более плавное изменение концентраций этих элементов, чем в пленках, образованных в средах с I^- -ионами.

Таким образом, характер действия бромид- и йодид-ионов на коррозионно-электрохи-

мическое поведение стали СтЗкп является во многом сходным, но, судя по величинам i_c и i_p в чистом ББР без добавок, I^- -ион оказывается менее агрессивным по сравнению с Br^- -ионом. Этот факт хорошо согласуется с данными РФЭ-спектроскопии. Обладая средним значением абсолютной жесткости ($\eta_B = 4.2 \text{ эВ}$), Br^- , по-видимому, практически не адсорбируется ни на неокисленном железе ($\eta_B = 3.7 \text{ эВ}$), ни на его оксидах и гидроксидах ($\eta_B(\text{Fe}^{2+}) = 7.3 \text{ эВ}$; $\eta_B(\text{Fe}^{3+}) = 13.1 \text{ эВ}$). При этом Br^- -ионы активно взаимодействуют с поверхностью образца с образованием хорошо растворимых комплексов $[\text{FeBr}_n]$, которые переходят в электролит. Оксидно-гидроксидные пленки, образующиеся в бромидсодержащих средах, характеризуются значительной толщиной – более 30 нм, что свидетельствует об интенсивных окислительных

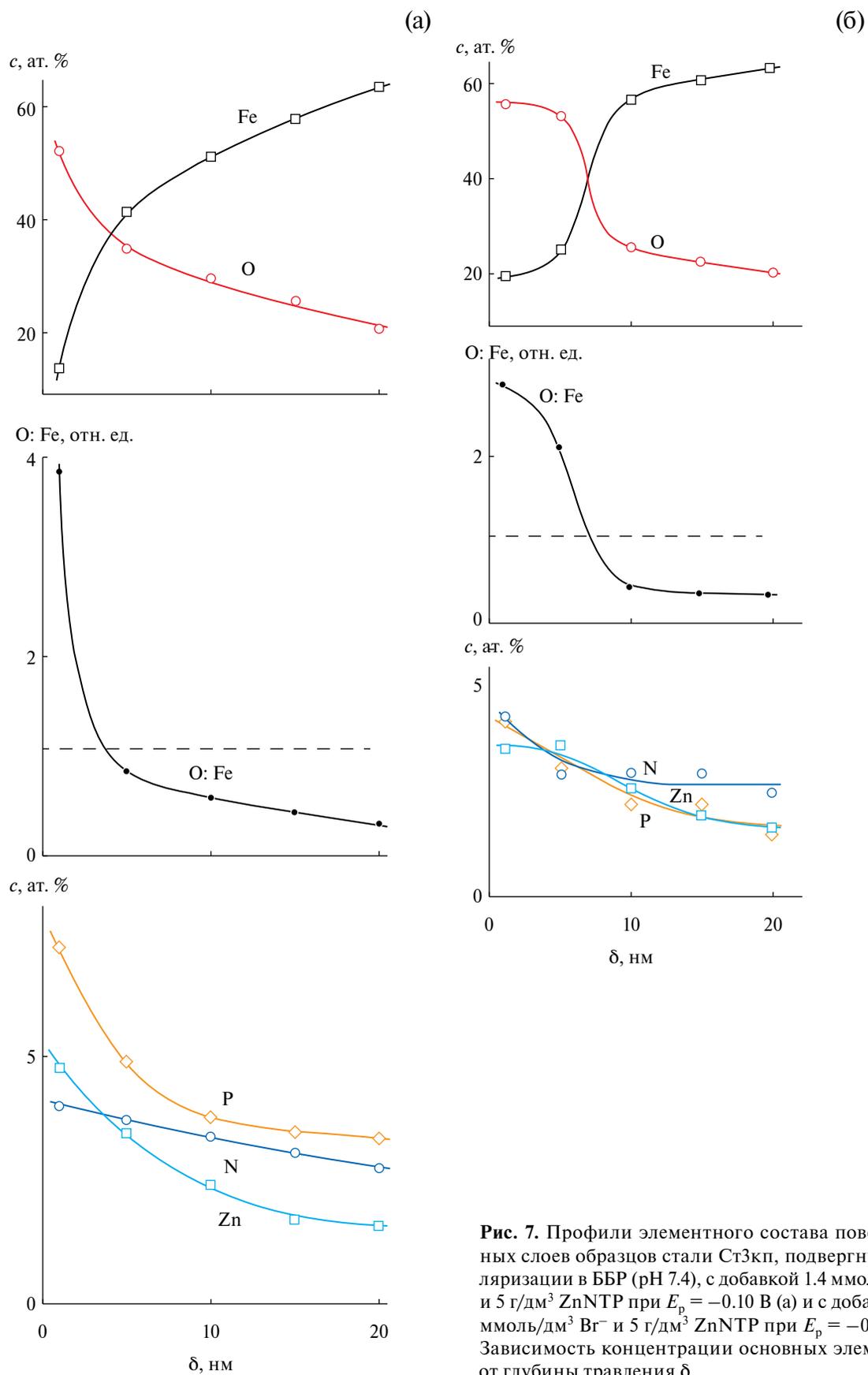


Рис. 7. Профили элементного состава поверхностных слоев образцов стали СтЗкп, подвергнутых поляризации в БР (рН 7.4), с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ I}^-$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_p = -0.10 \text{ В}$ (а) и с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_p = -0.10 \text{ В}$ (б). Зависимость концентрации основных элементов c от глубины травления δ .

процессах. Тем не менее эти пленки отличаются несплошностью, о чем свидетельствуют максимумы на спектрах $Fe2p_{3/2}$ -электронов при $E_B = 706.7-707.2$ эВ, соответствующие Fe^0 , на основании чего можно заключить, что Br^- -ионы стимулируют локальную коррозию.

В отличие от ионов Br^- , I^- -ионы хорошо адсорбируются на поверхности неокисленного железа, тем самым замедляя коррозионные процессы, что подтверждают данные поляризационных измерений и РФЭС. Очевидно, что I^- -ионы практически не разрушают оксидную пленку, что также согласуется с данными РФЭС.

По данным РФЭС, в процессе увеличения потенциала анода происходит окисление I^- до I_3^- в соответствии с уравнениями реакций (4)–(6). В работе [60] изучалась адсорбция I^- и I_3^- на оксидах никеля. Обнаружено, что ионы I^- действуют как необратимые пассивирующие агенты естественных дефектов поверхности NiO , а ионы I_3^- – как необратимые пассивирующие агенты электрогенерированных заряженных участков Ni^{3+} и Ni^{4+} . Можно предположить, что взаимодействие поверхности Fe и FeO_x с ионами I^- протекает аналогично процессам в никельсодержащей системе. Преобладание окисленных форм железа, по данным РФЭС, хорошо согласуется с предположением, что на оксидах железа наблюдается адсорбция ионов I_3^- , которые, по данным [60], могут выступать в качестве пассиватора. Толщина оксидно-гидроксидной части пленки, сформированной в среде ББР с добавкой I^- -ионов, составляет около 12 нм – это существенно меньше толщины пленки, образованной в среде с Br^- -ионами, и свидетельствует о меньшей интенсивности окислительных процессов в йодидсодержащих средах.

Анализ данных поляризационных измерений в бромид- и йодидсодержащих средах с добавкой ингибитора ZnNTP показывает, что действие ZnNTP как ингибитора коррозии сильнее проявляется в бромидсодержащих средах. По данным РФЭС, пленки, сформированные в присутствии Br^- -ионов, содержат значительное количество неокисленного железа, в отличие от пленок, образованных в среде с I^- -ионами. Анализ спектров $P2p$ -электронов с послойным травлением свидетельствует, что в бромидсодержащих средах степень превращения исходного ингибитора ZnNTP в комплекс $FeZnNTP$ ниже, чем в йодидсодержащих средах.

Связывая этот факт с процессом активного разрушения оксидно-гидроксидной пленки в присутствии Br^- -ионов, можно предположить, что адсорбция ZnNTP с большей вероятностью протекает на окисленной поверхности железа. Толщина оксидно-гидроксидной части пленки, образующейся в присутствии Br^- и ZnNTP, – 7–8 нм, пленки, образующейся в присутствии I^- и ZnNTP, – 4–5 нм. Таким образом, и в присутствии ингибитора окисление является более активным в бромидсодержащих средах по сравнению с йодидсодержащими средами. Сопоставление величин толщины оксидно-гидроксидной части пленок в Br^- -содержащих средах в отсутствие и с добавкой ZnNTP (более 30 нм и 7–8 нм соответственно) свидетельствует о существенном замедлении коррозионных процессов в ингибиторной среде ввиду протекания реакции (1), которая, во-первых, является конкурентной реакции образования растворимых комплексов $[FeBr_n]$, а во-вторых, способствует образованию защитного слоя. Однако, судя по максимумам интенсивности Fe^0 в спектрах $Fe2p_{1/2}$ -электронов, образованные в ингибиторной среде в присутствии Br^- пленки оказываются менее сплошными, чем пленки, образованные в среде с I^- и ZnNTP.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным электрохимических измерений и РФЭС, в среде ББР (рН 7.4) в безингибиторной среде Br^- -ионы проявляют большую коррозионную активность по отношению к СтЗкп по сравнению с I^- -ионами. Коррозия в присутствии ионов Br^- носит неравномерный характер. Ионы Br^- и I^- образуют с ионами железа растворимые комплексы $[FeX_n]$, которые переносятся в коррозионную среду. Пленки, сформированные в йодидсодержащих средах, отличаются большей сплошностью, чем пленки, сформированные в бромидсодержащих средах. I^- -ионы адсорбируются преимущественно на неокисленном железе и в меньшей степени, чем Br^- , разрушают оксидно-гидроксидную пленку. Образующиеся в процессе окисления I^- триодид-ионы I_3^- , по-видимому, склонны к адсорбции на оксидах и гидроксидах железа, хотя влияние I_3^- на коррозионные процессы остается неясным и требует дальнейшего изучения.

Введение ингибитора ZnNTP в коррозионную среду изменяет состав и структуру

пассивной пленки: помимо оксидов и гидроксидов Fe(II) и Fe(III), в пленке обнаруживается гетерометаллический полиядерный комплекс FeZnNTP, существенно повышающий защитные антикоррозионные свойства пассивной пленки. Процесс конверсии исходного ZnNTP в продукт FeZnNTP в большей степени реализуется в йодидсодержащих средах, где поверхность образца содержит большее количество окисленного железа по сравнению с поверхностью образца в бромидсодержащих средах. Условная толщина оксидно-гидроксидной части пленки, сформированной в ингибиторной среде в присутствии Br⁻, – 7–8 нм, в присутствии I⁻ – 4–5 нм. Оксидно-гидроксидные пленки, легированные гетерометаллическим комплексом FeZnNTP, характеризуются сплошностью и низкой проницаемостью для ионов железа и коррозионной среды. Особенно эффективно проявляются защитные свойства FeZnNTP в бромидсодержащих средах.

Ингибитор ZnNTP эффективно подавляет коррозионные процессы в нейтральных водных средах, содержащих Br⁻- и I⁻-ионы. Присутствие ингибитора в коррозионной среде способствует пассивации стали и возрастанию потенциала транспассивности E_{tp} . Оптимальная концентрация ингибитора ZnNTP в средах, содержащих 1.4 ммоль/дм³ Br⁻ или I⁻-ионов, составляет 0.2–2 г/дм³ – в данных условиях наблюдаются минимальные значения критической плотности тока i_c и плотности тока в пассивной области i_p .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kappes M.A. // Corros. Rev. 2019. V. 38. № 1. P. 1.
2. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
3. Itzhak D., Elias O. // Corrosion. 1994. V. 50. P. 131.
4. Comprehensive Handbook of Iodine: Nutritional, Biochemical, Pathological and Therapeutic Aspects / By ed. Preedy V.R., Burrow G.N., Watson R. Academic Press, 2009. 1334 p.
5. Петрашень В.И. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1946. 292 с.
6. Колотыркин Я.М., Головина Г.В., Флорианович Г.М. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 5. С. 1106.
7. Heusler K.E., Landolt D., Trasatti S. // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 1. P. 19.
8. Strehblow H.-H., Titze B. // Corros. Sci. 1977. V. 17. P. 461.
9. Tousek J. // Corros. Sci. 1975. V. 15. P. 147.
10. De Castro M.A.C., Wilde B.E. // Corros. Sci. 1979. V. 19. № 11. P. 923.
11. Janik-Czachor M. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 12. P. 513С.
12. Ogura K., Ohama T. // Corrosion. 1981. V. 37. P. 569.
13. Khalil W., Haupt S., Strehblow H.-H. // Mater. Corros. 1985. V. 36. № 1. P. 16.
14. Vásquez Moll V.D., Acosta C.A., Salvarezza R.C. et al. // Corros. Sci. 1985. V. 25. P. 239.
15. Szklarska-Smialowska Z. Pitting and crevice corrosion. Houston, TX: NACE International, 2005. 88 p.
16. Tzaneva B.R., Fachikov L.B., Raicheff R.G. // Corros. Eng. Sci. Technol. 2006. V. 41. P. 62.
17. Pahlavan S., Moazen S., Taji I. et al. // Corros. Sci. 2016. V. 112. P. 233.
18. Salih S.M., Shakir I.K., Al-Sammarraie A.M.A. // Mater. Sci. Appl. 2017. V. 8. № 12. P. 889.
19. Soltis J. // Review. Cor. Sci. 2015. V. 90. P. 5.
20. Trompette J.L. // Corros. Sci. 2014. V. 82. P. 108.
21. Parr R.G., Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7512.
22. Guo L., Ou Y., Shen X. et al. // J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 7064.
23. Liang D.D., Wei X.S., Wang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 766. P. 964.
24. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
25. Hoar T.P., Jacob W.R. // Nature. 1967. V. 216. P. 1299.
26. Strehblow H.-H. Corrosion mechanisms in theory and practice (ed. P. Marcus and J. Oudar). NY: Marcel Dekker, 1995. 201 p.
27. Макдональд Д.Д. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 3. С. 259.
28. Ghanbari E., Saatchi A., Kovalov D. et al. // Conference: CORROSION 2018. At: Phoenix Convention Center. Phoenix, AZ, USA. Paper № 11025.
29. Jesionek M., Szklarska-Smialowska Z. // Corros. Sci. 1983. V. 23. P. 183.
30. Abd El Rehim S.S., Abd El Wahaab S.M., Abdel Maguid E.A. // Mater. Corros. 1986. V. 37. P. 550.
31. Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6801.
32. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 79.

33. Wang G., Qafoku N.P., Szecsody J.E. et al. // ACS Earth and Space Chem. 2019. V. 3. № 11. P. 2415.
34. Mor E., Scotto V., Wrubl C. // Br. Corros. J. V. 7. № 6. P. 276.
35. Oguzie E.E., Li Y., Wang F.H. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 310. № 1. P. 90.
36. Obot I.B. // Port. Electrochimica Acta. 2009. V. 27. № 5. P. 539.
37. Mansri A., Bouras B., Tennouga L. et al. // Der Pharma Chem. 2012. V. 4. № 5. P. 1803.
38. Adam M.R., Rahim A.A., Shah A.M. // Ann. For. Sci. 2015. V. 72. № 1. P. 9.
39. Sangeetha Y., Meenakshi S., Sundaram C.S. // Adv. Mater. Lett. 2016. V. 7. № 7. P. 587.
40. Liu H., Yang Y.-J., Wang L. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. P. 10718.
41. Ojo F.K.; Adejoro I.A.; Akpomie K.G. et al. // J. Appl. Sci. Environ. Manage. 2018. V. 22. № 5. P. 775.
42. Zhou L., Cheng W., Wang D. et al. // J. Electrochem. Sci. Technol. 2022. V. 13. № 1. P. 138.
43. Singh P., Chauhan D.S., Chauhan S.S. et al. // Chemistry Select. 2021. V. 6. P. 11417.
44. Kazantseva I.S., Chausov F.F., Lomova N.V. et al. // Mater. Today Commun. 2022. V. 32. Article number 104022.
45. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71. [Somov N.V., Chausov F.F. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. P. 66.]
46. Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M. et al. // Chemistry Select. 2020. V. 5. P. 13711.
47. Chausov F.F., Lomova N.V., Dobysheva L.V. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 286. Article number 121324.
48. Holmes W. // Anat. Rec. 1943. V. 86. P. 157.
49. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Kholzakov A.V. et al. // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2004. 2004. V. 137–140. P. 383.
50. Shirley D.A. // Phys. Rev. 1972. V. 5. P. 4709.
51. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
52. Xu L., Wu P., Zhu X. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 207. Article number 110563.
53. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
54. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965. 390 с.
55. Laurence G.S., Ellis K.J. // J. Chem. Soc. Dalton. 1972. V. 20. P. 2229.
56. Lemire R.J., Palmer D.A., Taylor P., Schlenz H. Chemical Thermodynamics of Iron. Part 2. Boulogne-Billancourt: OECD NEA, 2020. 921 p.
57. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
58. Pohl S., Opitz U., Saak W. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. Bd. 619. S. 608.
59. Arbman M., Holmberg S., Lundholm M. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 81. P. 113.
60. Bonomo M., Dini D., Marrani A.G. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 11540.