

М. В. Сафин, А. Ф. Дресвянников

АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛИ 3 В РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ПРИСУТСТВИИ ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Ключевые слова: сталь 3, углеродные квантовые точки, коррозия, активные центры, электрохимия, импеданс, адсорбция.

Данная работа посвящена исследованию защитных свойств азот-допированных углеродных квантовых точек (N-CQDs) как перспективных и экологически безопасных ингибиторов коррозии низкоуглеродистой стали в кислых средах. Актуальность исследования обусловлена широким применением стали 3 в промышленности и необходимостью её защиты в условиях кислотного травления в растворах соляной кислоты, которое провоцирует развитие интенсивной коррозии металла. В работе описаны свойства углеродных квантовых точек N-CQDs, синтезированных из лимонной кислоты и мочевины. Основное внимание уделено анализу кинетики коррозионных процессов на границе раздела сталь 3 / 1,0 М НСl с использованием методов электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и потенциодинамических поляризационных кривых. Результаты ЭИС показали, что введение N-CQDs в концентрациях 100–250 ppm приводит к значительному росту сопротивления переносу заряда (R_p) с 141,68 до 412,96 Ом·см², что свидетельствует о формировании защитного адсорбционного слоя. Максимальная эффективность ингибирования составила 65,69% по данным импедансных измерений и 67,19% по результатам экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых при концентрации N-CQDs 250 ppm. Анализ поляризационных диаграмм позволил классифицировать N-CQDs, как ингибитор смешанного типа, подавляющий, как анодные, так и катодные процессы. Установлено, что адсорбция ингибитора на поверхности стали 3 подчиняется изотерме Ленгмюра ($R^2 = 0,99$), указывая на формирование мономолекулярного слоя. На основании расчетных значений стандартной свободной энергии адсорбции ΔG^0_{ads} (от -25 до -30 кДж/моль) сделан вывод о спонтанном характере процесса, протекающего по механизму смешанной физико-химической адсорбции. Эффективность N-CQDs объясняется образованием координационных связей между неподеленными электронными парами азота и вакантными d-орбиталями железа.

M. V. Safin, A. F. Dresvyannikov

ANALYSIS OF THE CORROSION BEHAVIOR OF STEEL 3 IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY IN THE PRESENCE OF NITROGEN-DOPED QUANTUM DOTS

Keywords: steel 3, carbon quantum dots, corrosion, active centers, electrochemistry, impedance, adsorption.

This work investigates the protective properties of nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) as promising and environmentally friendly corrosion inhibitors for carbon steel in acidic media. The study is highly relevant due to the widespread industrial use of Steel 3 and the critical need for its protection during acid pickling in hydrochloric acid solutions, which typically accelerates corrosion and hydrogen embrittlement. The paper details the hydrothermal synthesis of N-CQDs from citric acid and urea at 180 °C. The research primarily focuses on analyzing the kinetics of corrosion processes at the Steel 3 / 1M HCl interface using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization. EIS results demonstrate that the addition of N-CQDs in concentrations ranging from 100 to 250 ppm leads to a significant increase in polarization resistance (R_p) from 141.68 to 412.96 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, indicating the formation of a protective adsorption layer. The maximum inhibition efficiency reached 65.69% based on impedance data and 67.19% according to Tafel extrapolation results at a concentration of 250 ppm. Polarization curve analysis allowed for the classification of N-CQDs as mixed-type inhibitors, suppressing both anodic and cathodic processes. It was established that the adsorption of the inhibitor on the Steel 3 surface strictly follows the Langmuir isotherm ($R^2 = 0,99$), suggesting the formation of a monomolecular layer. Based on the calculated values of the standard free energy of adsorption ΔG^0_{ads} (ranging from -25 to -30 kJ/mol), it is concluded that the process is spontaneous and occurs via a mixed physicochemical adsorption mechanism. The effectiveness of N-CQDs is attributed to the formation of coordination bonds between the lone pairs of nitrogen atoms and the vacant d-orbitals of iron atoms.

Углеродистая сталь является одним из наиболее широко используемых материалов в различных областях промышленности; её низкая стоимость, высокие механические свойства и пригодность к переработке делают её оптимальным кандидатом для многочисленных применений. В трубопроводной промышленности сталь является традиционным материалом, поскольку она способна деформироваться без утраты структурной целостности [1, 2]. В нефтяной отрасли трубопроводы используются для транспортировки нефти, газа, воды и других технологических жидкостей. Однако движение жидких сред, содержащих

агрессивные агенты, способствует развитию коррозионных процессов и образованию продуктов коррозии. Наиболее распространённым методом очистки труб от различных отложений является кислотное травление, при этом чаще всего применяется соляная кислота благодаря относительно низкой стоимости и способности образовывать растворимые хлориды металлов [3]. Несмотря на свою эффективность, данный процесс усиливает коррозию, которая сопровождается выделением газообразного водорода, способного диффундировать в металл. Совокупность этих процессов приводит к масштабным промышленным потерям.

Известно, что повышение коррозионной стойкости конструкционных материалов может быть достигнуто различными методами, включая объемное или поверхностное легирование благородными металлами, что значительно повышает пассивируемость сплавов в агрессивных средах [4]. Однако, в условиях воздействия кислоты на углеродистые стали наиболее технологически простым и экономически оправданным способом защиты является применение ингибиторов коррозии.

Применение ингибиторов коррозии широко освещено в научной литературе и апробировано на практике. Молекулы ингибиторов адсорбируются на поверхности металла, формируя слой между металлом и агрессивной средой, блокирующий активные центры коррозии [5, 6, 7]. Эффективный ингибитор, как правило, содержит в химической структуре гетероатомы (N, S, P, O), кратные связи и ароматические кольца, способные физически и/или химически взаимодействовать с металлической поверхностью [5], [8].

В последние годы в качестве перспективных и экологически безопасных ингибиторов коррозии нового поколения рассматриваются углеродные квантовые точки (CQDs). Как показано в обзоре [9], данные наноматериалы обладают уникальной способностью к адсорбции на поверхности металлов, формируя устойчивые защитные слои, при этом их эффективность может достигать 97% в зависимости от состава и типа допирования. Особое значение имеет функционализация CQDs гетероатомами, в частности азотом, что позволяет значительно усилить их взаимодействие с вакантными орбиталями железа и повысить защитные свойства в сильнокислых средах [9].

CQDs обладают рядом преимуществ: простотой синтеза, низкой стоимостью и нетоксичностью, высокой растворимостью в воде, отличной химической стабильностью, богатством функциональных групп, наличием кратных связей и ароматических структур, а также возможностью легкой модификации гетероатомами, что делает их эффективными донорами электронов [8, 10, 11]. CQDs могут быть получены методами «снизу вверх» и «сверху вниз» и в последние годы активно исследуются как ингибиторы коррозии в различных средах с весьма удовлетворительными результатами [12-15].

Материалы и методы

Допированные азотом квантовые точки синтезировали гидротермальным методом. В процессе приготовления заданное количество лимонной кислоты и мочевины растворяли в деионизированной воде, затем смесь переносили в автоклав из ПТФЭ объемом 200 мл и нагревали при 180 °С в течение 4.5 ч в сушильном шкафу. После естественного охлаждения до комнатной температуры полученный черно-коричневый раствор подвергали центрифугированию (RPM = 12000 об./мин.).

Электрохимические измерения проводили с использованием электрохимической ячейки стандартной трехэлектродной конфигурации, включающей: рабочий электрод из стали 3 с площадью рабочей поверхности 1 см², насыщенный хлоридсеребряный

электрод сравнения и вспомогательный графитовый электрод. Перед испытаниями поверхность рабочих электродов подвергалась последовательной механической полировке абразивной бумагой (зернистость 400–2000), ультразвуковой очистке безводным этанолом и сушке продувкой. Потенциал разомкнутой цепи рабочего электрода стабилизировался в течение 600 с до тех пор, пока колебания потенциала не достигали ≤ 2 мВ/мин. Измерения методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) проводили путем наложения синусоидального возмущающего сигнала 5 мВ при потенциале разомкнутой цепи в диапазоне частот $10^5 - 10^{-2}$ Гц. Поляризационные кривые с фиксированием участков Тафеля измеряли со скоростью сканирования 1 мВ/с в пределах ± 250 мВ от стабилизированного потенциала разомкнутой цепи. Для обеспечения хорошей воспроизводимости каждый эксперимент повторяли не менее трех раз при одинаковых условиях.

Результаты и обсуждение

Для изучения кинетики коррозионных процессов и оценки защитных свойств N-CQDs на границе раздела сталь 3 / электролит фиксировали спектры электрохимического импеданса. На рис. 1 представлены годографы импеданса (диаграммы Найквиста) стали 3 в 1,0 М растворе HCl в присутствии N-CQDs различной концентрации (0, 100, 150, 200, 250 ppm).

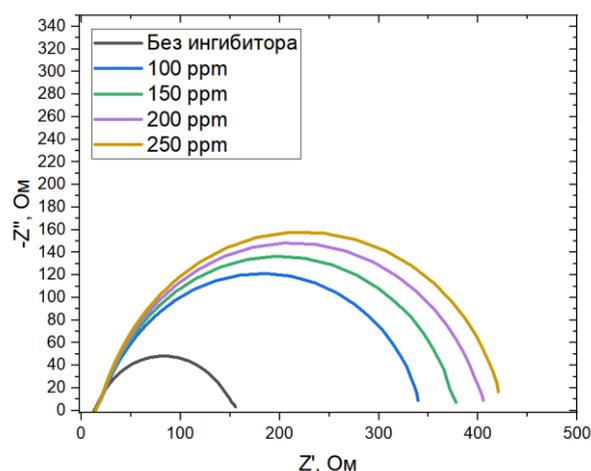


Рис. 1 – Диаграммы Найквиста стали 3 в 1,0 М растворе HCl в присутствии N-CQDs (0, 100, 150, 200, 250 ppm)

Fig. 1 – Nyquist diagrams of steel 3 in 1.0 M HCl solution in the presence of N-CQDs (0, 100, 150, 200, 250 ppm)

Все полученные спектры имеют форму неправильной полуокружности с центром ниже действительной оси Z' . Такая форма характерна для твердых электродов и объясняется дисперсией частоты вследствие неоднородности поверхности, шероховатости и распределения активных центров на стали 3.

Повышение концентрации N-CQDs от 100 до 250 ppm приводит к последовательному увеличению диаметра полуокружности, что указывает на рост сопро-

тивления переносу заряда и формирование защитного адсорбционного слоя на поверхности рабочего электрода.

Для количественного анализа экспериментальных данных была использована эквивалентная схема Рэндлса. Она включает в себя сопротивление раствора (R_s), сопротивление поляризации (R_p) и элемент постоянной фазы (CPE) вместо идеальной емкости двойного слоя (C_{dl}) для более точного учета шероховатости поверхности стали.

Таблица 1 – Параметры импеданса стали 3 в растворе HCl с различными концентрациями N-CQDs

Table 1 – Impedance parameters of steel 3 in HCl solution with different concentrations of N-CQDs

Концентрация ингибитора (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE (%)
0	13.24	141.68	-
100	15.59	329.88	57.05
150	15.64	365.08	61.19
200	15.61	393.05	63.95
250	15.49	412.96	65.69

Анализ данных таблицы 1 показывает, что сопротивление раствора R_s остается практически на одном уровне (13,24–15,64 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), что подтверждает отсутствие значительных изменений в проводимости фонового электролита при введении микроколичеств N-CQDs. Значительный рост R_p с 141,68 до 412,96 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ при введении ингибитора в количестве 250 ppm свидетельствует о том, что N-CQDs эффективно блокируют активные центры коррозии стали 3. Высокая эффективность азот-допированных квантовых точек обусловлена наличием атомов азота в их структуре, обладающих неподеленными электронными парами. Это способствует образованию прочных координационных связей с вакантными d-орбиталями атомов железа на поверхности стали, формируя стабильную защитную пленку, которая ограничивает доступ агрессивных ионов Cl^- и H^+ к металлу. С ростом концентрации ингибитора степень покрытия поверхности (θ) увеличивается, достигая максимума при 250 ppm с эффективностью 65,69%.

Метод потенциодинамической поляризации применяли для определения кинетических параметров коррозионного процесса (E_{corr} , i_{corr}) и расчёта эффективности ингибирования (рис. 2).

Введение N-CQDs приводит к снижению как анодной, так и катодной плотностей тока, что, вероятно, обусловлено адсорбцией ингибирующих частиц на поверхности металла и, как следствие, блокированием активных центров, участвующих в протекании реакции с участием ионов водорода. Поляризационные кривые показывают, что присутствие ингибитора подавляет как анодные, так и катодные процессы, - это позволяет отнести его к ингибиторам смешанного типа. При этом потенциал коррозии смещается незначительно в сторону более положительных значений, что согласуется с результатами измерений ОСП. На основании полученных поляризационных зависимостей была проведена экстраполяция

участков Тафеля поляризационных кривых; соответствующие параметры приведены в таблице 2.

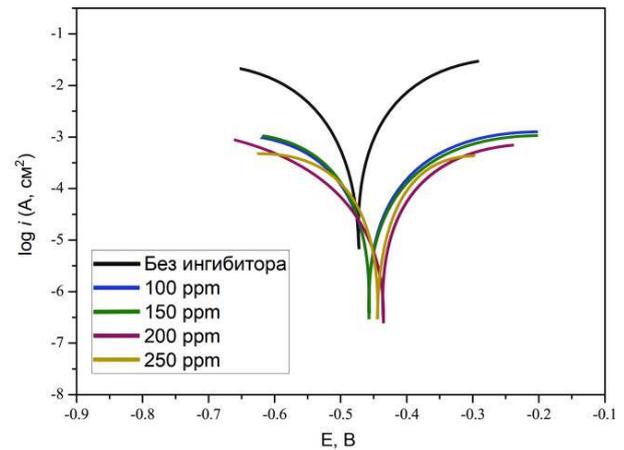


Рис. 2 – Поляризационные кривые углеродистой стали в 1,0 моль / л HCl в присутствии N-CQDs (0, 100, 150, 200, 250 ppm)

Fig. 2 – Polarization curves of carbon steel in 1.0 mol/L HCl in the presence of N-CQDs (0, 100, 150, 200, 250 ppm)

Таблица 2 – Результаты, полученные методом экстраполяции Тафеля поляризационной кривой для низкоуглеродистой стали в отсутствие и присутствии N-CQDs

Table 2 – Results, obtained by Tafel extrapolation method for low-carbon steel in absence and presence of N-CQDs

ppm	ОСП, мВ	E_{corr} , мВ	J_{corr} , mA/cm^2	IE, %
0	-578	-582	1.120	-
100	-566	-570	0.481	54.50
150	-564	-568	0.435	60.84
200	-543	-548	0.404	66.69
250	-549	-553	0.384	67.19

Полученные значения степени покрытия поверхности использовали для построения изотермы адсорбции Ленгмюра (рис. 3).

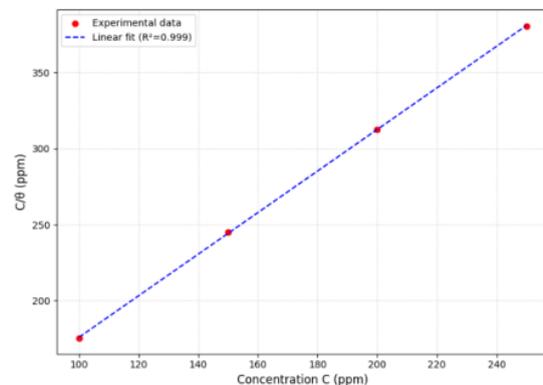


Рис. 3 – Изотерма адсорбции Ленгмюра N-CQDs на поверхности низкоуглеродистой стали

Fig. 3 – Langmuir adsorption isotherm of N-CQDs on the surface of low-carbon steel

Зависимость C/θ от концентрации C (рис. 3) демонстрирует строгую линейность с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,99$. Хорошее соответствие экспериментальных данных модели Ленгмюра указывает на то, что адсорбция N-CQDs на стали 3 протекает с образованием мономолекулярного защитного слоя, при этом активные центры поверхности энергетически эквивалентны. Значение тангенса угла наклона прямой, близкое к единице, подтверждает преобладание блокирующего механизма адсорбции. Рассчитанное значение константы адсорбции $K_{ads} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1}$ свидетельствует о высокой термодинамической стабильности адсорбционного слоя. Величина стандартной свободной энергии адсорбции ΔG^0_{ads} , находящаяся в диапазоне -25 - -30 кДж/моль, указывает на спонтанный характер процесса. С точки зрения механизма процесса, такие значения соответствуют смешанному типу адсорбции (физико-химическая адсорбция): электростатическое притяжение между заряженными центрами N-CQDs и поверхностью металла дополняется сильным донорно-акцепторным взаимодействием между неподеленными электронными парами атомов азота и вакантными d-орбиталями атомов железа.

Заключение

На основании результатов проведенного комплекса физико-химических и электрохимических исследований коррозионного поведения стали 3 в 1,0 М растворе соляной кислоты в присутствии азот-допированных углеродных квантовых точек (N-CQDs) можно сделать следующие выводы:

Установлено, что синтезированные гидротермальным методом квантовые точки N-CQDs проявляют выраженные защитные свойства. Согласно данным электрохимического импеданса, повышение концентрации ингибитора до 250 ppm приводит к росту сопротивления переносу заряда (R_p) почти в три раза (с 141,68 до 412,96 Ом·см²). Максимальная эффективность защиты (η , %) составила 67,19% при концентрации N-CQDs 250 ppm.

Анализ потенциодинамических поляризационных кривых позволил классифицировать N-CQDs как ингибитор смешанного типа с преимущественным подавлением катодного процесса (выделение водорода). Смещение потенциала коррозии (E_{corr}) в область более положительных значений подтверждает формирование устойчивого энергетического барьера на границе раздела фаз металл/электролит.

Показано, что процесс самопроизвольной адсорбции ингибитора на поверхности стали 3 адекватно описывается изотермой Ленгмюра ($R^2 = 0,99$). Это свидетельствует об образовании стабильного мономолекулярного слоя. Отрицательные значения стандартной свободной энергии адсорбции ΔG^0_{ads} (в диапазоне от -25 до -30 кДж/моль) указывают на смешанный характер процесса, сочетающего физическое взаимодействие и специфическую хемосорбцию.

Высокая ингибирующая способность N-CQDs обусловлена наличием азотсодержащих функциональных групп и развитой p-электронной системой

углеродного ядра. Взаимодействие неподеленных электронных пар атомов азота с вакантными d-орбиталями железа способствует формированию прочных координационных связей, что позволяет эффективно блокировать активные центры коррозии.

Литература

1. R.K. Mehta, S.K. Gupta, M. Yadav, J. Environ Chem. Eng., 10, Article 108499 (2022). DOI: 10.1016/j.jece.2022.108499.
2. M. Chigondo, F. Chigondo, J. Chem., 2016, 1, Article 6208937 (2016). DOI: 10.1155/2016/6208937.
3. V. Saraswat, M. Yadav, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 627, Article 127172 (2021). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127172.
4. М.В. Сафин, А.Ф. Дресвянников, Вестник технол. ун-та, 28, 7, 52-58 (2025). DOI: 10.55421/3034-4689_2025_28_7_52.
5. Y.T. Du, H.L. Wang, Y.R. Chen, H.P. Qi, W.F. Jiang, J. Environ. Chem. Eng., 5, 6, 5891-5901 (2017). DOI: 10.1016/j.jece.2017.11.004.
6. H. Li, Y. Zhang, C. Li, Z. Zhou, X. Nie, Y. Chen, H. Cao, B. Liu, N. Zhang, Z. Said, S. Debnath, M. Jamil, H. M. Ali, S. Sharma, Kor. J. Chem. Eng., 39, 5, 1107-1134 (2022). DOI: 10.1007/s11814-021-1057-0.
7. A. Kadhim, A.A. Al-Amiery, R. Alazawi, M.K.S. Al-Ghezi, R.H. Abass, Int. J. Corros. Scale Inhib., 10, 1, 54-67 (2021). DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-1-3.
8. L. Zhao, Y. Wang, X. Zhao, Y. Deng, Y. Xia, Polymers, 11, 11, Article 1731 (2019). DOI: 10.3390/polym11111731.
9. М.В. Сафин, А.Ф. Дресвянников, Вестник технол. ун-та, 28, 8, 51-58 (2025). DOI: 10.55421/3034-4689_2025_28_8_51.
10. S. Tajik, Z. Dourandish, K. Zhang, H. Beitollahi, Q. Van Le, H.W. Jang, M. Shokouhimehr, RSC Adv., 10, 26, 15406-15429 (2020). DOI: 10.1039/D0RA00799D.
11. H. Yan, P. Li, F. Wen, Q. Xu, Q. Guo, W. Su, J. Mater. Res. Technol., 22, 17-34 (2023). DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.11.090.
12. J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu, P.-H. Tan, Chem. Soc. Rev., 47, 5, 1822-1873 (2018). DOI: 10.1039/C6CS00915H.
13. F.G. Torres, O.P. Troncoso, L. Rodriguez, G.E. De-la-Torre, Sustain. Mater. Technol., 29, Article e00310 (2021). DOI: 10.1016/j.susmat.2021.e00310.
14. W. Chen, G. Lv, W. Hu, D. Li, S. Chen, Z. Dai, Nanotechnol. Rev., 7, 2, 157-185 (2018). DOI: 10.1515/ntrev-2017-0199.
15. L. Zhang, X. Yang, Z. Yin, L. Sun, Luminescence, 37, 10, 1612-1638 (2022). DOI: 10.1002/bio.4351.

References

1. R.K. Mehta, S.K. Gupta, M. Yadav, J. Environ Chem. Eng., 10, Article 108499 (2022). DOI: 10.1016/j.jece.2022.108499.
2. M. Chigondo, F. Chigondo, J. Chem., 2016, 1, Article 6208937 (2016). DOI: 10.1155/2016/6208937.
3. V. Saraswat, M. Yadav, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 627, Article 127172 (2021). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127172.
4. М.В. Сафин, А.Ф. Дресвянников, Вестник технол. ун-та, 28, 7, 52-58 (2025). DOI: 10.55421/3034-4689_2025_28_7_52.
5. Y.T. Du, H.L. Wang, Y.R. Chen, H.P. Qi, W.F. Jiang, J. Environ. Chem. Eng., 5, 6, 5891-5901 (2017). DOI: 10.1016/j.jece.2017.11.004.
6. H. Li, Y. Zhang, C. Li, Z. Zhou, X. Nie, Y. Chen, H. Cao, B. Liu, N. Zhang, Z. Said, S. Debnath, M. Jamil, H. M. Ali, S.

- Sharma, Kor. J. Chem. Eng., 39, 5, 1107-1134 (2022). DOI: 10.1007/s11814-021-1057-0.
7. A. Kadhim, A.A. Al-Amiery, R. Alazawi, M.K.S. Al-Ghezi, R.H. Abass, Int. J. Corros. Scale Inhib., 10, 1, 54-67 (2021). DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-1-3.
8. L. Zhao, Y. Wang, X. Zhao, Y. Deng, Y. Xia, Polymers, 11, 11, Article 1731 (2019). DOI: 10.3390/polym11111731.
9. M.V. Safin, A.F. Dresvyannikov, Herald of Technological University, 28, 8, 51-58 (2025). DOI: 10.55421/3034-4689_2025_28_8_51.
10. S. Tajik, Z. Dourandish, K. Zhang, H. Beitollahi, Q. Van Le, H.W. Jang, M. Shokouhimehr, RSC Adv., 10, 26, 15406-15429 (2020). DOI: 10.1039/D0RA00799D.
11. H. Yan, P. Li, F. Wen, Q. Xu, Q. Guo, W. Su, J. Mater. Res. Technol., 22, 17-34 (2023). DOI:10.1016/j.jmrt.2022.11.090.
12. J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu, P.-H. Tan, Chem. Soc. Rev., 47, 5, 1822-1873 (2018). DOI: 10.1039/C6CS00915H.
13. F.G. Torres, O.P. Troncoso, L. Rodriguez, G.E. De-la-Torre, Sustain. Mater. Technol., 29, Article e00310 (2021). DOI: 10.1016/j.susmat.2021.e00310.
14. W. Chen, G. Lv, W. Hu, D. Li, S. Chen, Z. Dai, Nanotechnol. Rev., 7, 2, 157-185 (2018). DOI: 10.1515/ntrev-2017-0199.
15. L. Zhang, X. Yang, Z. Yin, L. Sun, Luminescence, 37, 10, 1612-1638 (2022). DOI: 10.1002/bio.4351.

© **М. В. Сафин** – аспирант, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, alfedr@kstu.ru.

© **M. V. Safin** – PhD-student of Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full professor, Professor of the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management KNRTU, alfedr@kstu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 19.01.26

Дата принятия рукописи в печать – 29.01.26