

УДК 620.197.3

Защита меди и сплава МНЖ5-1 от коррозии солями янтарной и алкенилянтарных кислот в хлоридном растворе

Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071,
Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*

E-mail: anarenen@gmail.com

Аннотация

Изучено адсорбционное, защитное и пассивирующее действие натриевых солей янтарной, итаконовой и композиции алкенилянтарных кислот на окисленной поверхности меди и медно-никелевого сплава МНЖ5-1 в нейтральном хлоридном растворе. Величины ($-\Delta G_a^0$) на меди для сукцината и итаконата натрия, а также смесей натриевых солей КАП-25, соответственно, составляют 77,4 и 65,4 кДж/моль. На сплаве для сукцината и итаконата натрия величины свободных энергий адсорбции ($-\Delta G_a^0$) = 89,3 и 58,3 кДж/моль, соответственно. Такие значения ($-\Delta G_a^0$) предполагают хемосорбционное взаимодействие этих органических анионов с окисленной поверхностью меди и сплава. Коррозионные испытания в хлоридном растворе меди и сплава в течение 7 суток показали, что лучшим ингибитором коррозии является композиция КАП-25 с натриевой солью меркаптобензтиазола.

Ключевые слова: медь, медный сплав, дикарбоксилаты, адсорбция, нейтральный хлоридный раствор, эллипсометрия, изотерма Темкина, коррозия.

Поступила в редакцию 3.11.2023 г.; После доработки 3.11.2023 г.; Принята к публикации 3.11.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130)

Введение

Медь и сплавы на ее основе относятся к конструкционным материалам и активно используются во многих отраслях промышленности. Благодаря высокой теплопроводности и электрической проводимости медь в настоящее время применяется в системах возобновляемых источников энергии. Широкое применение сплавов меди можно отметить в ювелирных изделиях, в качестве материалов для памятников, электротехнических изделиях и теплообменных аппаратах. Несмотря на относительно высокую коррозионную стойкость меди во многих средах, в том числе во влажной атмосфере, она корродирует, покрываясь патиной.

В связи с этим остаётся актуальной задача совершенствования защиты меди и её сплавов от коррозии. Одним из простых и доступных способов защиты металла от коррозии является внесение в среду, в которой он находится, органических ингибиторов коррозии (ИК). Для этой цели часто применяют вещества класса азолов, например, 1,2,3-бензотриазол (БТА), 2-меркаптобензтиазол (МБТ) и другие [1–10].

Кроме азолов и их производных, в качестве ИК меди и её сплавов широко известны соли карбоновых кислот [11–14]. В сравнении с азолами эти соединения более экономически выгодны и менее токсичны.

Ранее нами исследованы адсорбционные и защитные свойства ряда карбоксилатов [14] и показано, что наиболее эффективны олеат и олеилсаркозинат натрия. На окисленной меди при $E = 0,0$ В величины их свободных энергий адсорбции ($-\Delta G_a^0$) = 62 и 57 кДж/моль, соответственно.

Вместе с тем, дикарбоновые кислоты и их соли изучены относительно слабо, хотя интерес к ним, как к ИК различных металлов в нейтральных средах и при защите от атмосферной коррозии периодически возникает [13–16]. Это вызвано предположением, что при наличии двух реакционноспособных карбоксильных групп в их молекулах, величина энергии адсорбции дикарбоксилатов может быть выше, чем у монокарбоксилатов. Следовательно, они способны показывать более высокие защитные и пассивирующие свойства.

Дикарбоксилаты подробно изучались для защиты низкоуглеродистой стали и гораздо реже для других металлов [12–21]. А. Мерсер [22] показал, что дикарбоксилаты могут быть эффективней алкилмонокарбоксилатов. Однако позже немецкие исследователи [18], изучая влияние моно- и дикарбоксилатов на пассивацию мягкой стали в 0,01 М растворе нитрата калия при рН 7,5 заметили, что её переход в пассивное состояние происходит через разное время. Так, в растворе себагината натрия или его смеси с каприном, пассивное состояние устанавливается через 10–15 мин после погружения в него электрода. В растворе азелата или его смеси с пеларгонатом, пассивация мягкой стали достигается не ранее, чем 25 мин. По результатам измерений спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), сопротивление адсорбционного слоя $R_{ад}$ для дикарбоксилатов ниже, чем для монокарбоксилатов, что связано с более низкой адсорбционной способностью дикарбоксилатов.

К. Арамаки [17] предположил, что α,ω -дикарбоксилаты с углеродными атомами в алкиле $n_C = 7$ и 8, адсорбируются на поверхности оксида железа за счет двух карбоксильных групп, образуя тем самым петлю. Такое их положение является невыгодным для образования плотно упакованного слоя, тогда как монокарбоксилаты с их длинным алкилом могут создавать его, располагая при адсорбции свои алкилы почти перпендикулярно к поверхности. В результате такой адсорбционный слой действует как барьер для агрессивных компонентов среды.

Сравнивая результаты измерения СЭИ, можно прийти к выводу, что чем выше значение $R_{ад}$, тем плотнее упакован адсорбционный слой.

Авторы [19] изучали не только сами дикарбоксилаты, но и их смеси с БТА на мягкой стали в водном растворе 0,02 М NaCl. Они нашли, что нетоксичные дикарбоксилаты с $n_C < 4$ самопроизвольно пассивируют мягкую сталь в хлоридном растворе. Эти ИК эффективно подавляют анодную реакцию, но практически не изменяют катодную реакцию. Эффективность дикарбоксилатов с ($n_C > 4$) увеличивается, если использовать их смеси с БТА, например, высокой степени ингибирования коррозии стали можно наблюдать для смеси себацината с БТА.

В нашей работе изучены соли дикарбоксилатов, являющиеся производными янтарной кислоты: итаконат натрия содержит $=CH_2$ -группу, а КАП-25 относительно длинную углеводородную цепь ($n_C = 12–15$). Эти заместители расположены не между карбоксильными группами в углеводородной цепи, а присоединены к одной из связывающих их метильных групп.

В настоящей работе изучали адсорбционные, пассивирующие и защитные свойства сукцината, итаконата натрия и натриевых солей кислот, содержащихся в продукте известном под торговой маркой КАП-25 [24], на меди и сплаве МНЖ5-1 в нейтральном хлоридном растворе.

Методика эксперимента

Рабочие электроды изготовлены из меди марки М1 и сплава МНЖ5-1, содержащего в %: $Cu \approx 90,6–93,7$; $Ni+Co \approx 5,0–6,5$; $Fe \approx 1,0–1,4$; $Mn \approx 0,3–0,8$; $Zn \leq 0,5$; $Si \leq 0,15$; $Sn \leq 0,1$; $P \leq 0,04$; $S \leq 0,01$ [25].

В исследованиях использовали коммерческие соединения – янтарную (CAS Number 110-15-6, Sigma Aldrich) и итаконовую (CAS Number 97-65-4 Acros Organics) кислоты, а также КАП-25 (ТУ 2499-080-05015207-2003 Присадка антиржавейная КАП-25 от 20.05.2003 г., ОАО ПО ТОС)

Натриевые соли янтарной и итаконовой кислот готовили реакцией нейтрализации раствором гидроксида натрия. Точный состав антиржавейной присадки КАП-25 неизвестен, поэтому количество щелочи, необходимой для перевода кислот из его состава в соли бралось из кислотного числа, указанного в паспорте продукта, а именно 382 мг/г гидроксида калия. Из-за неизвестного нам состава КАП-25, в данной статье продукт, получающийся после его нейтрализации мы обозначаем как КАП-25, а его концентрацию выражаем в г/л. Концентрация вещества в рабочем растворе получалась 33,7 г/л. Значения рН рабочих растворов КАП-25 поддерживались в пределах 6,7–7,4.

Для эллипсометрических измерений использовали растворы с концентрацией $C_{ин} = 10^{-8}–10^{-10}$ М, для электрохимических и коррозионных исследований – концентраты 0,05 М.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности меди и сплава проводили на ручном эллипсометре RR 2000 в электрохимической ячейке, которая

одновременно позволяет поддерживать заданный от потенциостата потенциал электрода E и измерять эллипсометрический угол сдвига фаз Δ . Точность в определении угла $\pm 0,05^\circ$. Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Потенциал окисленной поверхности электрода для меди и сплава $E = 0,0$ В (н.в.э.).

При толщине однородной пленки $d \leq 10$ нм справедливо уравнение, которое позволяет перейти от изменений Δ к степени заполнения поверхности Θ [26]:

$$d = -\alpha \delta \Delta = -\alpha (\Delta - \Delta_0), \quad (1)$$

где α – коэффициент пропорциональности, Δ_0 – значение угла для исходной поверхности, Δ – значение угла во время эксперимента. При адсорбции $\delta \Delta = (\Delta - \Delta_0) < 0$.

Чтобы получить изотерму адсорбции соединений, в ячейку с боратным буферным раствором рН 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого ИК. Для каждой $C_{\text{ин}}$ угол Δ уменьшается во времени и через 60–90 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу углов ($-\delta \Delta$) для построения его зависимости от $C_{\text{ин}}$. Величина $C_{\text{ин}}$, при которой изменение угла Δ прекращается, соответствует определенной степени заполнения Θ . $C_{\text{ин}}$, при которой перестает меняться величина ($-\delta \Delta$), соответствует концентрации формирования первого монослоя, т.е. $\Theta \rightarrow 1$ [27, 28]. Экспериментальная зависимость изменения угла Δ от $\log C_{\text{ин}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\Theta = f(\ln C)$ и рассчитывается свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0$).

Адсорбция этих соединений адекватно описывается полным уравнением Темкина:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + B_{\max}(C)}{1 + B_{\min}(C)}, \quad (2)$$

где f – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; $B_{\max}$ и $B_{\min}$ – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции. Величина B связана со свободной энергией адсорбции ($-\Delta G_a^0$) соотношением:

$$B_{\max, \min} = \exp[(-G_{a, \max(\min)}^0)RT] \quad (3)$$

При определении ($-\Delta G_{a, \max}^0$), ($-\Delta G_{a, \min}^0$), коэффициента f , $B_{\max}$ и $B_{\min}$ использовали методику, описанную ранее в [29].

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с добавлением 0,01 М NaCl

и определенных концентраций ИК. Их получали на электродах из изучаемых металлов в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 400–1000 и обезжиривали ацетоном.

После удаления воздушнообразованной плёнки оксидов металлов на меди и сплаве (выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E = -0,60$ В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор органических молекул ИК, снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с.

Потенциал локальной депассивации металла – $E_{\text{пт}}$ определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ составляет 0,01 В. Защитный эффект ингибитора от локальной депассивации меди и сплава оценивали по величине возрастания $E_{\text{пт}}$, вызванного введением его в фоновый раствор, т.е. $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{инн}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$.

Коррозионные исследования меди и сплава проводили в дистиллированной воде, содержащей 0,01 М NaCl или 3,5% NaCl и разной $C_{\text{ин}}$. Пластины металлов размерами 50×30×3 мм перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 240 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Погрешность при взвешивании составляла 0,0005 г. Затем образцы помещали в хлоридные растворы с добавками дикарбоксилатов различной $C_{\text{ин}}$ при комнатной температуре $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ и естественной аэрации раствора. По истечении 7 суток пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии и снова взвешивали. По разнице масс пластины до и после испытаний рассчитывали скорости коррозии в фоновом (K_0) и ингибированном растворе ($K_{\text{ин}}$) и определяли степень защиты металла Z по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{ин}}}{K_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

Для проведения коррозионных испытаний металлов со смесью КАП-25 и натриевой соли МБТ была приготовлена смесь этих веществ с концентрациями 0,2157 г/л и 0,0302 г/л, соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Адсорбция сукцината натрия на предварительно восстановленной ($E = -0,60$ В) и окисленной ($E = 0,0$ В) поверхности меди изучалась нами ранее в чистом боратном буфере pH 7,4 [30]. Эти исследования проводили эллипсометрическим методом, получали изотерму адсорбции и из нее определяли величину ($-\Delta G_{\text{а, max}}^0$), отвечающую

за адсорбционную способность соединений. Адсорбция сукцината натрия на окисленной поверхности меди протекает в области очень низких $C_{\text{ин}}$ и описывается уравнением (2) со значением $(-\Delta G_{\text{a, max}}^0) = 77,4$ кДж/моль, что на 30 кДж/моль выше, чем для его низшего гомолога – малоната натрия. Интересно, что на медном электроде, свободном от оксидной пленки при $E = -0,60$ В величины $(-\Delta G_{\text{a, max}}^0)$ для этих соединений значительно меньше (соответственно 53,1 и 38,3 кДж/моль), но адсорбция сукцината остается достаточно прочной, чтобы считать его взаимодействие с поверхностью хемосорбционным.

Действительно, поляризационные измерения на меди при $C_{\text{ин}} = 3$ ммоль/л указанных выше натриевых солей дикарбоновых кислот на анодное растворение металла в боратном буфере, содержащем 0,01 М агрессивного NaCl, показали, что защитная способность сукцината выше, чем малоната натрия.

Добавки сукцината натрия в боратно-хлоридный раствор при $C_{\text{ин}} = 0,5$ ммоль/л снижают плотность тока анодной пассивации меди $i_{\text{п}}$ и увеличивают $E_{\text{пт}}$ меди почти на 0,30 В [23]. Однако возрастание $C_{\text{ин}}$ до 1,0 ммоль/л повышает $i_{\text{п}}$, а дальнейший рост $C_{\text{ин}}$ до 5,0 ммоль/л, хотя и улучшает способность сукцината натрия стабилизировать пассивное состояние меди, но $i_{\text{п}}$ достигает 120 мкА/см², что свидетельствует об образовании его анионами растворимых комплексов с Cu(I), препятствующих пассивации электрода.

В отличие от сукцината натрия итаконат ведет себя по-другому (Рисунок 1). При содержании в рабочем растворе 0,25 ммоль/л этого ингибитора не происходит подавления пика анодного растворения меди и $E_{\text{пт}}$ смещается в более отрицательную область. При повышении $C_{\text{ин}}$ до 2 ммоль/л $E_{\text{пт}}$ увеличивается, но при этом растет и $i_{\text{п}}$, из чего можно сделать вывод об образовании растворимых комплексов с Cu(I). Похожая ситуация наблюдалась и при увеличении $C_{\text{ин}}$ сукцината натрия до 5 ммоль/л.

Однако дальнейшее увеличение $C_{\text{ин}}$ итаконата натрия приводит практически к полному подавлению пика анодного растворения и небольшому увеличению как $E_{\text{кор}}$, так и $E_{\text{пт}}$ по сравнению с $C_{\text{ин}} = 2$ ммоль/л. Разницу в поведении сукцината натрия и итаконата при одинаковой $C_{\text{ин}}$ можно объяснить наличием метиленовой группы и двойной связи в структуре последнего.

В отличие от меди, на сплаве МНЖ5-1 при $C_{\text{ин}} = 0,25$ ммоль/л происходит его самопроизвольная пассивация в присутствии сукцината натрия, т.е. подавление первого пика $i_{\text{п}}$ и увеличение $E_{\text{пт}}$ (Рисунок 2а). При увеличении $C_{\text{ин}}$ вплоть до 1,5 ммоль/л величина $E_{\text{пт}}$ повышается, достигая 0,91 В, но при $C_{\text{ин}} = 2$ ммоль/л она уменьшается до 0,69 В. Можно предположить, что при повышении $C_{\text{ин}}$ анионы сукцината начинают образовывать водорастворимые комплексы с катионами металла, входящего в состав сплава, что ослабляет их способность стабилизировать пассивацию МНЖ5-1. При этом самопроизвольная пассивация сплава не нарушается и второй пик плотности анодного тока лишь немного увеличивается, поэтому можно предположить, что растворимые комплексы образуются не с катионами Cu(I).

Однако следует отметить, что при 5 ммоль/л не происходит уменьшения $E_{пт}$ в отличие от 2 ммоль/л, но существенно возрастает $i_{п}$ первого пика анодного растворения, что подтверждает образование комплексов сукцинат-ионов с Cu(I).

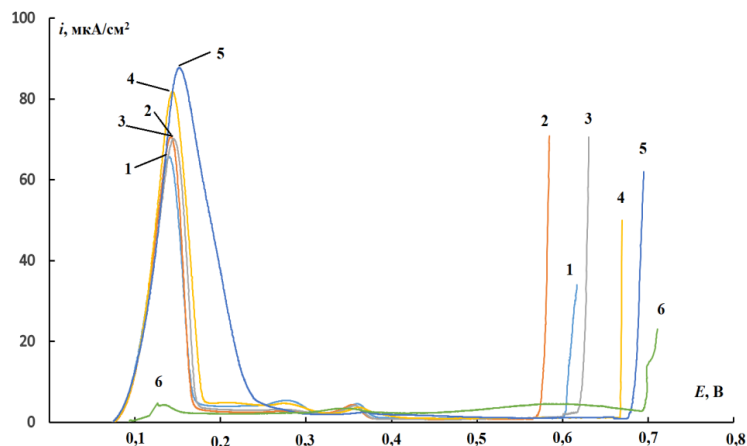


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl без (1) и с добавкой при $C_{ин}$ итаконата натрия (в ммоль/л): 2 – 0,25, 3 – 0,5, 4 – 1, 5 – 2, 6 – 5.

Итаконат натрия при низкой $C_{ин}=0,13$ ммоль/л повышает $i_{п}$ первого пика в 2,5 раза по сравнению с фоновой кривой без облагораживания $E_{пт}$ (Рисунок 2б). Увеличение до $C_{ин}=0,25$ ммоль/л приводит к самопроизвольной пассивации электрода, но без увеличения $E_{пт}$. Все последующие изучаемые $C_{ин}$ вплоть до 5 ммоль/л приводят к возрастанию $E_{пт}$. Для $C_{ин}=1$ ммоль/л защитный эффект $\Delta E=0,04$ В, а для $C_{ин}=1,5$ и 5 ммоль/л, соответственно 0,07 и 0,23 В. Итаконат натрия в области концентраций $C_{ин}=0,13..2$ ммоль/л подавляет первый и второй пики анодного растворения, но при $C_{ин}=5$ ммоль/л присутствуют оба пика, аналогично тому, как это происходит при введении сукцината натрия той же концентрации. Этот факт снова подтверждает, что итаконат – ионы также формируют водорастворимые комплексы с катионами Cu (I) и Cu (II).

Согласно [23] смесь замещенных соединений алкенилсукцинатов натрия – КАП-25 при концентрации 0,057 г/л снижает на меди $i_{п}$ первого пика в 10 раз и увеличивает $E_{пт}$ до 0,76 В. С ростом $C_{КАП-25}$ вплоть до 2,359 г/л увеличивается $E_{пт}$, который достигает потенциала выделения кислорода ($E=1,2$ В).

Очевидно, что КАП-25 намного эффективней, как ингибитор анодного растворения меди, сукцината и итаконата натрия, поэтому нами исследована возможность его использования для защиты сплава МНЖ5-1 в нейтральных хлоридных растворах.

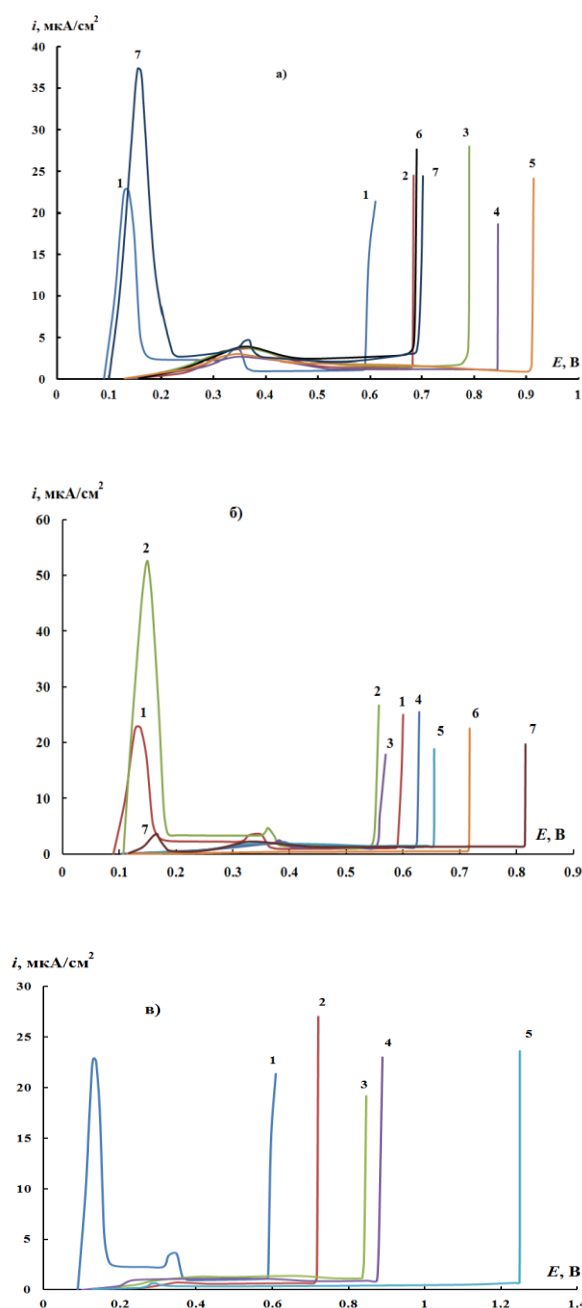


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl без (1) и с добавкой при $C_{\text{ин}}$ (в ммоль/л) **а)** сукцината натрия: 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 5; **б)** итаконата натрия: 2 – 0,13; 3 – 0,25; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 5,0; **в)** $C_{\text{КАП-25}}$ (г/л): 2 – 0,0843; 3 – 0,1685; 4 – 0,337; 5 – 0,573.

Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1, полученные в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl и добавки $C_{\text{КАП-25}}$ представлены на Рисунке 2в. Все изученные добавки КАП-25 подавляют первый и второй пики $i_{\text{п}}$ сплава и способны повышать защитный эффект ΔE . Так, при $C_{\text{КАП-25}} = 0,57$ г/л

пассивное состояние сплава сохраняется в широкой области потенциалов и $E_{пт}$ превышает 1,25 В, что на меди достигается согласно [23] при $C_{ин}$ этого ИК в 4 раза выше.

Поскольку самопроизвольная пассивация меди и сплава МНЖ5-1 обусловлена адсорбцией анионов дикарбоновых кислот на их поверхности, её оценка проведена эллипсометрическим методом в чистом боратном буфере рН 7,4 при постоянном потенциале электрода $E=0,0$ В. В этих опытах при окислении электрода в течение 40–50 минут эллипсометрический угол сдвига фаз Δ перестает меняться. Это позволило при введении в раствор ИК относить изменения Δ к адсорбции дикарбоксилат-анионов.

На окисленной поверхности меди адсорбция сукцината натрия ($\log D = -5,47$, Таблица 1), происходит в области очень низких $C_{ин}$ (Рисунок 3а).

При введении в структуру сукцината натрия двойной связи изменяется процесс адсорбции и на окисленной меди: итаконат натрия адсорбируется при концентрации на 2 порядка выше, чем сукцинат натрия. Величины ($-\Delta G_{a, max}^0$) исследованных анионов, рассчитанные по полной изотерме Темкина (уравнение 2) для сукцината и итаконата натрия составляют, соответственно, 89,3 и 58,3 (Таблица 2).

Таблица 1. Физико-химические характеристики дикарбоновых кислот: константы кислотной диссоциации pK_a , логарифма коэффициентов распределения ($\log P$). Величины pK_a , $\log D$ и $\log P$ получены с помощью ресурса chemicalize.com.

Дикарбоновая кислота	$\log P$	$\log D$	pK_a
Янтарная кислота $HOOC-(CH_2)_2-COOH$	-0,40	-5,47	3,55; 5,69
КАП-25* $CH_3(CH_2)_4CH=CH(CH_2)_5-CHCH_2(COOH)_2$	4,23	4,36	-0,25
$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7-CHCH_2(COOH)_2$	6,01	4,39	1,61
Итаконовая кислота $HOOC-CH_2(C=CH_2)COOH$	0,053	-6,25	3,56 4,37

* Приведены основные вещества, входящие в состав КАП-25.

На сплаве МНЖ5-1 адсорбция анионов сукцината натрия начинается при концентрациях на 2,5 порядка меньших, чем на меди. Адсорбция итаконата натрия, наоборот, ухудшается. Для итаконата натрия наблюдается формирование монослойного заполнения на окисленной поверхности сплава. Высокие значения ($-\Delta G_{a, max}^0$) сукцината с окисленной поверхностью меди и сплава указывают на хемосорбцию этих соединений.

Таблица 2. Адсорбционные характеристики изотерм для сукцината и итаконата натрия на поверхности меди и МНЖ5-1 при потенциале $E = 0,0$ В: минимальные и максимальные значения B , $(-\Delta G_a^0)$, и фактора f .

Ингибитор	Металл	$B_{ин, max}$ л/моль	$B_{ин, min}$ л/моль	$(-\Delta G_{a, min}^0)$, кДж/моль	$(-\Delta G_{a, max}^0)$, кДж/моль	f
Сукцинат натрия	Медь	$6,7 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	73,7	77,4	1,49
	МНЖ5-1	$8,3 \cdot 10^{13}$	$2,3 \cdot 10^{13}$	86,1	89,3	1,26
Итаконат натрия	Медь	$5,26 \cdot 10^9$	$8,95 \cdot 10^8$	61,0	65,4	1,76
	МНЖ5-1	$3 \cdot 10^8$	$7,2 \cdot 10^7$	54,7	58,3	1,43

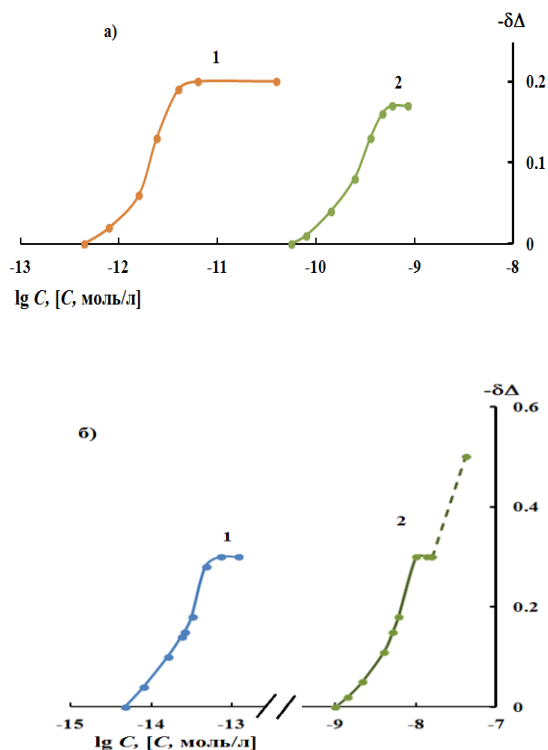


Рисунок 3. Зависимость изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) от логарифма концентрации анионов дикарбоновых кислот в боратном буферном растворе с pH 7,40: **а)** сукцинат натрия (1) и итаконат натрия (2) на окисленной поверхности меди при $E = 0.0$ В в боратном буферном растворе с pH 7,40; **б)** сукцинат натрия (1), итаконат натрия (2) на окисленной поверхности сплава МНЖ5-1. Пунктиром показана полимолекулярная адсорбция.

Появление кратной связи в структуре производного сукцината – итаконата натрия резко снижает его адсорбируемость на окисленной поверхности меди и сплава в нейтральном буферном растворе по сравнению с самим сукцинатом. Адсорбция итаконата натрия на меди начинается в области концентраций $C_{ин} = 0,1$ нмоль/л и при достижении $C_{ин} = 1$ нмоль/л выходит на предельное заполнение

поверхности. Величина свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a, \max}^0$), рассчитанная по уравнение (2) равна 65,4 кДж/моль (Таблица 2). На сплаве МНЖ5-1 адсорбция итаконата снижается на порядок по сравнению с окисленной медью, монослойное заполнение поверхности наступает при $C_{\text{ин}} = 10$ нмоль/л. Для адсорбции на окисленном сплаве в случае итаконата натрия характерно полислойное заполнение поверхности, показанное пунктирными линиями на Рисунок 3б.

Ранее в наших работах [23, 31] для усиления защитного действия дикарбоксилатов использовали небольшие добавки натриевой соли МБТ. Согласно импедансометрическим измерениям [23] смесь КАП-25+МБТ (4:1) проявляла высокие защитные свойства по отношению к меди в водном растворе 3,5% NaCl. В настоящей работе было продолжено изучение этой композиции не только электрохимическим методом (снятие поляризационных кривых), но и при проведении коррозионных испытаний.

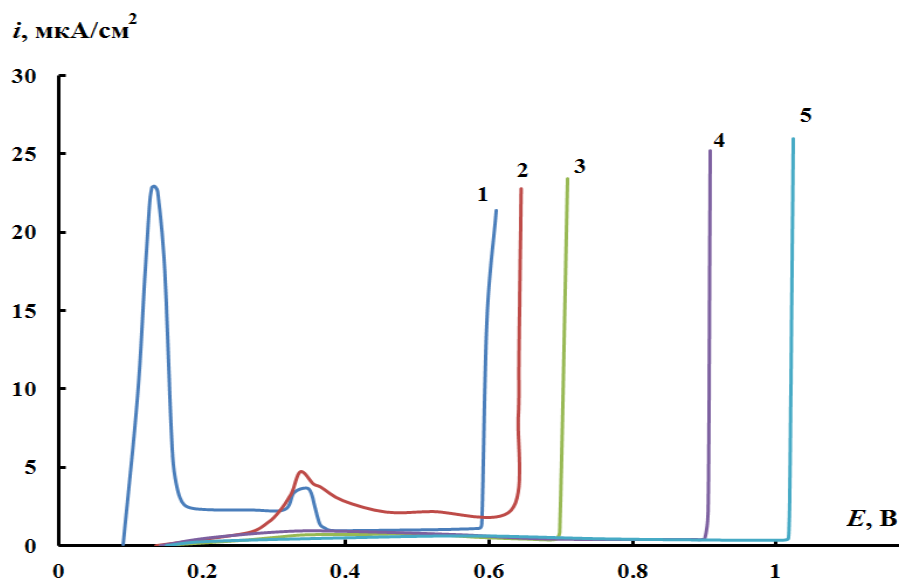


Рисунок 4. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl (1) с добавкой смеси КАП-25+МБТ (7,1:1) (в г/л): 2 – 0,012; 3 – 0,025; 4 – 0,046; 5 – 0,077.

На Рисунке 4 представлены анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 моль/л NaCl и разных концентраций смеси КАП-25+МБТ (7,1:1 по массе). Если сравнивать эту смесь с основным ее веществом, то можно заметить, что для снижения $i_{\text{п}}$ второго пика необходимы гораздо меньшие $C_{\text{ин}}$. Так, уже 0,0015 г/л КАП-25+МБТ (4:1) подавляет анодное растворение в области потенциалов первого пика и увеличивает $E_{\text{пт}}$ на 0,03 В. При дальнейшем увеличении $C_{\text{ин}}$ подавляется и второй пик анодного растворения и $E_{\text{пт}}$ возрастает до 1,02 В при $C_{\text{ин}} = 0,0769$ г/л.

Анализируя результаты электрохимических исследований можно отметить, что наблюдается взаимоусиление защитных свойств между КАП-25 и МБТ в их смеси.

Представляет интерес оценить защитную способность натриевой соли итаконовой кислоты и КАП-25, а также их композиции КАП-25+МБТ и итаконат натрия+МБТ по отношению к меди и сплаву МНЖ5-1 при коррозионных испытаниях в водном растворе хлоридов. Эти испытания проводили на пластинах меди и сплава в 0,01 М и 3,5% водном растворе NaCl.

Рассмотрим ингибирующие свойства добавок дикарбоксилатов для защиты меди в растворе с содержанием 0,01 М NaCl (Рисунок 5а). Уже при введении КАП-25 в количестве 0,0337 г/л наблюдается защитный эффект $Z=58\%$ и это значение увеличивается при повышении концентрации ингибитора, достигая 100% при $C_{ин}=0,674$ г/л. При использовании только МБТ для достижения полной защиты меди требуется 0,2835 г/л ингибитора. Используя в качестве ингибитора смеси КАП-25+МБТ, при $C_{ин}=0,1537$ г/л защитный эффект достигает 98,3%, и полностью защищает медь при $C_{ин}=0,461$ г/л. Однако при этом концентрация МБТ составляет 0,56 г/л, что в 5 раз больше, чем при использовании индивидуального вещества. Таким образом, для того же защитного эффекта можно использовать меньшие количества МБТ, разбавляя его менее токсичным КАП-25. Это позволяет избежать существенного защелачивания среды, возникающего при использовании самого МБТ: pH раствора, содержащего 0,1 г/л этого ИК, составляет 9,5. Поскольку состав КАП-25 с МБТ обеспечивал высокую защиту меди от коррозии в 0,01 М NaCl, испытания были продолжены в более агрессивном водном растворе, содержащем 3,5% NaCl (Рисунок 5б). В этих условиях при 0,506 г/л КАП-25 $Z=40\%$ и увеличивается до 55% при $C_{ин}=1,685$ г/л. В таких суровых условиях полная защита меди была достигнута только введением КАП-25+МБТ (7,1:1) при $C_{ин}=1,537$ г/л.

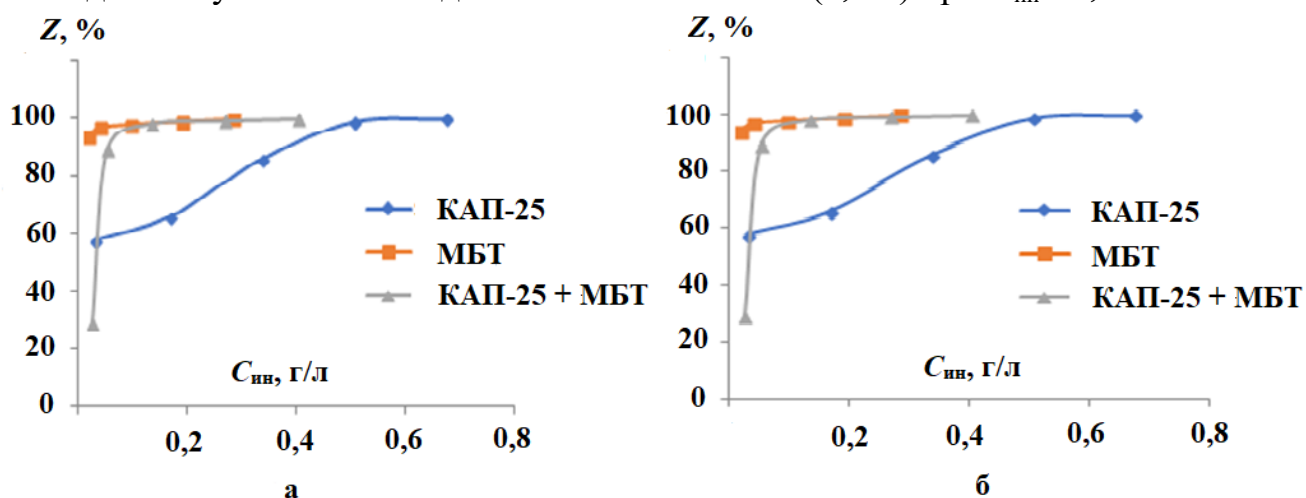


Рисунок 5. Зависимость степени защиты меди в растворе 0,01 М NaCl (а) и 3,5% NaCl (б) от концентрации натриевых солей КАП-25, 2-МБТ и их смеси.

В случае сплава МНЖ5-1, находящегося в 0,01 М растворе NaCl (Рисунок 6а) использование натриевой соли КАП-25, обеспечивает высокую степень защиты: она достигает 74% для $C_{ин}=0,169$ г/л и далее незначительно растет вплоть до 87% при $C_{ин}=1,011$ г/л. При использовании смеси КАП-25+МБТ (7,1:1) наблюдается более

высокая эффективность защиты. Уже при $C_{\text{ин}} = 0,30$ г/л $Z > 95\%$, а при $C_{\text{ин}} = 0,6$ г/л достигается полная защита сплава.

В более агрессивном растворе 3,5% NaCl (Рисунок 6б) полная защита сплава наблюдается только при использовании МБТ с $C_{\text{ин}} = 0,567$ г/л. Сам КАП-25 в этом растворе малоэффективен: даже при $C_{\text{ин}} = 1,685$ г/л, $Z = 62\%$, но при использовании композиции КАП-25+МБТ (7,1:1) удалось существенно повысить Z до 94,5%.

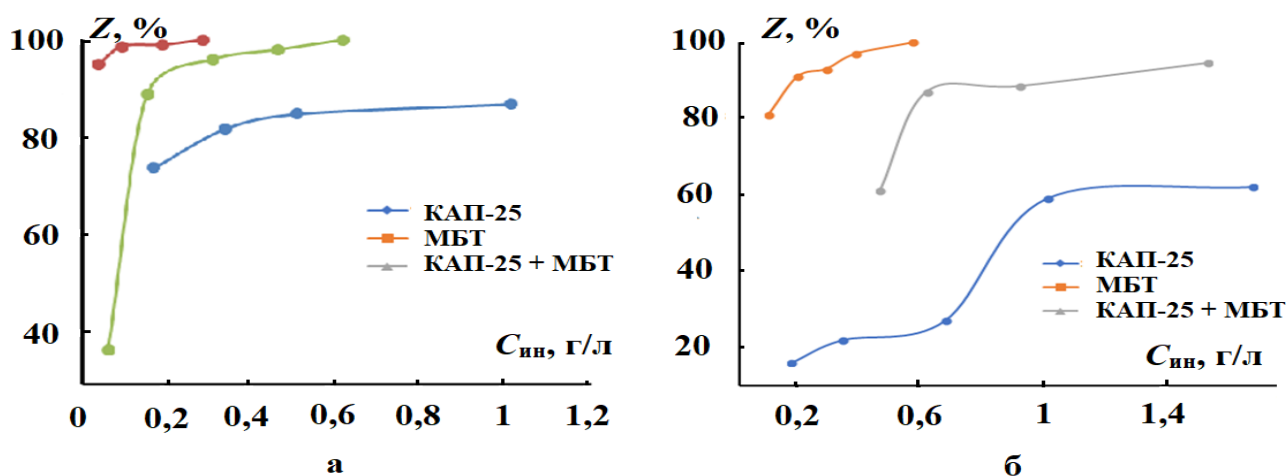


Рисунок 6. Зависимость степени защиты сплава МНЖ5-1 в 0,01 М (а) растворе NaCl и 3,5% растворе NaCl (б) от концентрации натриевых солей КАП-25, 2-МБТ и их смеси.

Выводы

1. Адсорбция натриевых солей итаконовой и янтарной кислот, а также ее алкенилпроизводных КАП-25 на окисленной поверхности меди и сплава МНЖ5-1 в нейтральном буферном растворе рН 7,4 имеет химическую природу.
2. Анионы КАП-25 и его композиция с МБТ способны пассивировать медь и ее сплав МНЖ5-1 в хлоридном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl и повысить потенциал локальной депассивации вплоть до области выделения кислорода на электроде.
3. Коррозионные испытания меди и сплава в хлоридном растворе с содержанием хлорида натрия 0,01 М и 3,5% в течение 7 суток показали, что можно повысить защитные свойства КАП-25, используя его совместно с МБТ (при их соотношении 7,1:1). Несмотря на отсутствие синергетического защитного действия, он способен подавлять коррозию меди без существенного повышения рН раствора при $C_{\text{ин}} = 0,461$ г/л в 0,01 М NaCl и 1,537 г/л в 3,5% NaCl. Эта ингибирующая смесь способна полностью подавить коррозию сплава МНЖ5-1 в 0,01 М растворе NaCl при $C_{\text{ин}} = 0,6$ г/л и обеспечить высокую степень защиты от коррозии ($Z = 94,5\%$) в 3,5% NaCl при $C_{\text{ин}} = 1,685$ г/л.

Список литературы

1. N. Kovačević, I. Milošev and A. Kokalj, How relevant is the adsorption bonding of imidazoles and triazoles for their corrosion inhibition of copper, *Corros. Sci.*, 2017, 124, 25–34. Doi: [10.1016/j.corsci.2017.04.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.021)
2. N.K. Allam, A.A. Nazeer and E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39, 961–969. doi: [10.1007/s10800-009-9779-4](https://doi.org/10.1007/s10800-009-9779-4)
3. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, 52, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
4. M. Petrović Mihajlović, M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, 10, 1027–1053. [url](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.001)
5. S.M. Milić, M.M. Antonijević and M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, 51, 1228–1237. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
6. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7(3), 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
7. H. Huang, Z. Wang, Y. Gong, F. Gao, Z. Luo, S. Zhang and H. Li, Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3.5wt% sodium chloride solution. *Corros. Sci.*, 2017, 123, 339–350. doi: [10.1016/j.corsci.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.009)
8. H. Otmacic Curkovic, E. Stupnisek-Lisac and H. Takenouti, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corros. Sci.*, 2010, 52(2), 398–405 doi: [10.1016/j.corsci.2009.09.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.026)
9. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin and J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 503, 133–140. doi: [10.1016/S0022-0728\(01\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00384-9)
10. M. Ohsawa and W. Suetaka, Spectro-electrochemical studies of the corrosion inhibition of copper by mercaptobenzothiazole, *Corros. Sci.*, 1979; 19(10), 709–722.
11. G. Rajkumar and M.G. Sethuraman, Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode, *Thin Solid Films*, 2014, 562, 32–36. doi: [10.1016/j.tsf.2014.03.074](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.074).
12. G. Chan-Rosado and M.A. Pech-Canul, Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid, *Corros. Sci.*, 2019, 153, 19–31. doi: [10.1016/j.corsci.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.033)
13. F. Capriolim, A. Martinellim, V. DiCastrom and F. Decker, Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, 693, 86–94. doi: [10.1016/j.jelechem.2013.01.025](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.025)
14. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Inhibitor Properties of Carboxylates and Their Adsorption on Copper from Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, 89(6), 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)

15. E. Abelev, D. Starosvetsky, and Y. Ein-Eli, Enhanced Copper Surface Protection in Aqueous Solutions Containing Short-Chain Alkanoic Acid Potassium Salts, *Langmuir*, 2007, 23, 11281–11288 doi: [10.1021/la701434e](https://doi.org/10.1021/la701434e)
16. G.T. Hefter, N.A. North and S.H. Tan, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions. Part 1. Inhibition of steel, copper and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion*, 1997, 53, 657–667. doi: [10.5006/1.3290298](https://doi.org/10.5006/1.3290298)
17. K. Aramaki and T. Shimura, Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corros. Sci.*, 2004, 46, 313–328. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00156-2)
18. U. Rammelt, S. Köhler and G. Reinhard, Electrochemical characterization of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2011, 53, 3515–3520. doi: [10.1016/j.corsci.2011.06.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.023)
19. D. Lahem, M. Poelman, F. Atmani and M.G. Olivier, Synergistic improvement of inhibitive activity of dicarboxylates in preventing mild steel corrosion in neutral aqueous solutions, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2012, 47, 463–471. doi: [10.1179/1743278212Y.0000000030](https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000030)
20. G. Chan-Rosado and M.A. Pech-Canul, Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid, *Corros. Sci.*, 2019, 153, 19–31. doi: [10.1016/j.corsci.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.033)
21. G. Žerjav and I. Milošev, Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, 9, 2696–2715.
22. A.D. Mercer, The properties of carboxilates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions, *In Proceeding of the 5th Europ. Symp. on Corros. Inhib.*, Ferrara (Italy), 1980, 2, 563–581.
23. Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov and D.B. Vershok, Copper corrosion protection in neutral media by dicarboxylic acid salts, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8(4), 1022–1034. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-13)
24. ТУ 2499-080-05015207-2003. Назначение: добавка к антикоррозионному составу для устранения ржавления металлических поверхностей.
25. ГОСТ 492–2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.
26. R.M. Azzam and N.M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, *North-Holland, Amsterdam*, 1977, 529 p.
27. P. Silva-Bermudez, S.E. Rodil and S. Muhl, Albumin adsorption on oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 258, 1711–1718. doi: [10.1016/j.apsusc.2011.10.020](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.020)
28. L. Wang, C. Zhao, M.H.G. Duits, F. Mugele and I. Siretanu, Detection of ion adsorption at solid–liquid interfaces using internal reflection ellipsometry, *Sens. Actuators, B*, 2015, 210, 649–655. Doi: [10.1016/j.snb.2014.12.127](https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.127)

-
29. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russian J. of Phys. Chem A.*, 2017, 91(8), 1414–1421 doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 30. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, N.P. Andreeva and Yu.I. Kuznetsov, Copper protection with sodium salts of lower dicarboxylic acids in neutral aqueous solution. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9(3), 1000–1013 doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-13).
 31. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, Yu.I. Kuznetsov, O.Yu. Grafov and N.P. Andreeva, Corrosion inhibition of MNZh alloy with sodium salts of lower dicarboxylic acids in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, 10(1), 349–367 doi: [10.17675/2305-6894-2020-10-1-20](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-1-20)

Protection of copper and MNZh5-1 alloy from corrosion by succinyl and alkenylsuccinic acids salts in chloride solution

Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation*

**E-mail: anarenen@gmail.com*

Abstract

The adsorption, protective and passivating effect of sodium salts of succinic, itaconic and a blend of alkenylsuccinic acids (SKAP-25) on the oxidized surface of copper and copper–nickel alloy MNZh5-1 in neutral buffer and chloride solutions was studied. The adsorption of sodium succinate and itaconate is adequately described by the full Temkin isotherm equation with the value of the free energy of adsorption ($-\Delta G_a^0$) on oxidized copper at $E = 0.0$ V being 77.4 and 65.4 kJ/mol, respectively. The values of ($-\Delta G_a^0$) for these corrosion inhibitors on the preoxidized MNZh5-1 alloy electrode are 89.3 and 58.3 kJ/mol, respectively. Such values of ($-\Delta G_a^0$) suggest chemisorption interaction of these organic anions with the oxidized surface of copper and its alloy. Corrosion tests of copper and alloy MNZh5-1 in solutions for 7 days showed that a formulation of SKAP with the sodium salt of 2-mercaptobenzothiazole.

Keywords: copper, MNZh5-1 alloy, dicarboxylates, adsorption, neutral chloride media, ellipsometry, Temkin isotherm, corrosion.