

УДК 620.197.3

## Защита меди и сплава МНЖ5-1 в нейтральном растворе кислотным красителем

М.О. Агафонкина\* и Н.П. Андреева

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4, Россия*

*\*E-mail: [agafonkina@inbox.ru](mailto:agafonkina@inbox.ru)*

### Аннотация

Изучена возможность красителя кислого фуксина эффективно ингибировать коррозию меди и ее сплава МНЖ5-1 в боратном буфере с рН 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl, а также в более агрессивном растворе 3,5% NaCl. Коррозионные испытания меди в хлоридсодержащих растворах показали, что в растворе с 10 ммоль/л хлорида натрия введение 1 ммоль/л КФ обеспечивает степень защиты  $Z=97,7\%$ , введение 1,5 ммоль/л КФ полностью защищает медь от коррозионных поражений. В растворе с 3,5% хлорида натрия степень защиты КФ для тех же концентраций снижается до  $Z=63,2\%$ . Коррозионные испытания сплава МНЖ5-1 в 10 ммоль/л растворе NaCl с добавкой 1 ммоль/л КФ дает  $Z$  около 48%, которая остается неизменной при дальнейшем увеличении концентрации кислого фуксина.

**Ключевые слова:** медь, сплав МНЖ5-1, свободная энергия адсорбции, трифенилметановые красители, пассивность, эллипсометрия, коррозия, хлоридный раствор.

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.; После доработки 29.02.2024 г.; Принята к публикации 29.02.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-1-127-136

### Введение

Кислый фуксин (КФ) – кислотный пурпурный краситель с химической формулой  $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$ . Это вещество относится к ряду трифенилметановых соединений, которые известны как синтетические красители широкого спектра применения (ткани, бумага, чернила, карандаши) и как противомикробные средства в медицине [1–4]. Промышленная и экономическая доступность этого вещества привлекает внимание исследователей, изучающих эффективность органических соединений в качестве ингибиторов кислотной коррозии сталей.

В настоящее время известно немало работ, в которых красители рассматриваются как потенциальные ингибиторы коррозии (ИК) стали и меди в кислых и углекислых средах. В [5] изучены ингибирующие свойства органических красителей: сафранина, тимолового синего и флуоресцеина натрия на низкоуглеродистой стали в 1,0 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Газометрическим методом показано, что исследованные соединения действуют как эффективные ингибиторы кислотной коррозии. Их защитный эффект возрастает с ростом концентрации ( $C_{\text{ин}}$ ) для сафранина и тимолового синего, но снижается для флуоресцеина натрия. В 2,0 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  краситель конго красный также способен препятствовать коррозии низкоуглеродистой стали. Эффективность ингибирования им возрастает с ростом концентрации, но снижается с повышением температуры [6]. Молекулы ИК физически адсорбируются на поверхности металла по изотерме Флори–Хаггинса.

В нейтральных средах соединения класса синтетических красителей в качестве ИК металлов изучались реже. В водном растворе, содержащем 3,5% NaCl, исследовали влияние экологически чистого имидазопиримидинового красителя (ИПК) на коррозию меди [7]. Изучалось и изменение гидрофобности поверхности меди с помощью измерений контактного угла ( $\Theta_c$ ) без и в присутствии ИПК в этом растворе. Полированная поверхность медной пластины характеризуется  $\Theta_c = 69,8^\circ$ , что свидетельствует о гидрофильности. Обработка в растворе 0,8 ммоль/л ИПК увеличивает  $\Theta_c$  в зависимости от продолжительности погружения 24 и 48 ч до  $75,3^\circ$  и  $104,5^\circ$ , соответственно. Переход к гидрофобной поверхности благодаря вызванной адсорбцией ИПК на меди сопровождается снижением её шероховатости, что подтверждено методом СЭМ. Показано, что при  $C_{\text{ин}} = 0,64$  и 0,80 ммоль/л степень защиты ингибирования  $Z = 90,85$  и 92,79%, соответственно.

Возможность КФ замедлить коррозию металлов обусловлена его адсорбцией, связанной с особенностями молекулярной структуры, а, именно, наличием трех амино- и двух сульфогрупп [8]. Действительно, полимерные комплексы, полученные на поверхности стали в растворах кислот в присутствии КФ описаны в работах [9–11]. В растворе 2 М HCl защитная пленка состоит из смеси оксидов и гидроксидов железа, непосредственно примыкающих к металлу. Поверх этого слоя располагается связанный с ним химически слой полимерного комплекса молекул трифенилметана и катионов Fe(II). Выше располагаются слои органического ингибитора, соединенные между собой и с нижележащим слоем полимерного комплекса физическими силами.

В растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  защитный слой преимущественно состоит из химически связанного со стальной поверхностью (или покрывающей ее смесью оксидов и гидроксидов железа) полимерного комплекса, образованного молекулами трифенилметана, роданид анионами и катионами Fe(II). Вместе с тем, можно предположить, что КФ способен образовать защитные слои не только в кислотах, но и нейтральных средах.

Целью настоящей работы является изучение возможности красителя КФ эффективно ингибировать коррозию меди и ее сплава МНЖ5-1 в боратном буфере с рН 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl, а также и более агрессивном растворе с массовым содержанием 3,5% NaCl.

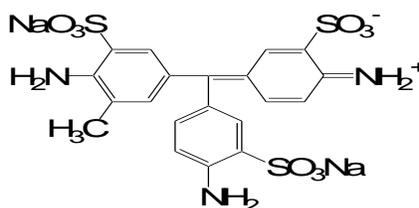
## 2. Методика эксперимента

Работа проводилась на меди М1 и сплаве МНЖ5-1, состав которого представлен ниже.

**Таблица 1.** Химический состав сплава МНЖ5-1 (в %).

Ni+Co	Fe	C	Si	S	P	Cu	Zn	Sb	Sn	Примесей
5–6,5	1–1,4	до 0,03	до 0,15	до 0,01	до 0,04	90,6– 93,7	до 0,5	до 0,005	до 0,1	всего 0,7

В исследованиях использовали коммерческий КФ (Рисунок1), с молекулярной массой 585,5 ед.



**Рисунок 1.** Структурная формула кислого фуксина.

Ранее нами [12] получены изотермы адсорбции КФ на поверхности меди и сплава МНЖ5-1 при  $E=0,0$  В из боратного буферного раствора рН 7,4. Адсорбция КФ адекватно описывается полным уравнением Темкина:

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

где  $B_{\max}$ ,  $B_{\min}$  адсорбционные постоянные,  $f$  – фактор энергетической неоднородности поверхности. Решение этого уравнения приведено в [13].

В Таблице 2 приведены адсорбционные характеристики для КФ на поверхности электродов из меди и её сплава. В ней для сравнения приведены аналогичные данные для адсорбции бензотриазола (БТА) [14, 15].

Можно заметить, что для обоих ингибиторов переход от меди к сплаву МНЖ5-1 существенно облегчает адсорбцию. Особенно ярко это проявляется в случае КФ величина  $-\Delta G_{a,\max}^0$  для которого возрастает на 30,9 кДж/моль.

**Таблица 2.** Свободная энергия адсорбции КФ и БТА на поверхности меди и сплава МНЖ5-1 из боратного буферного раствора рН 7,4.

Ингибиторы на электроде при $E = 0,0$ В	$-\Delta G_{a,max}^0$ , кДж/моль
БТА на меди [13]	52,5
БТА на МНЖ5-1 [14, 15]	73,1
КФ на меди	55,4
КФ на МНЖ5-1	86,3

Анодные поляризационные кривые снимали в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl, на электродах из меди М1 (99,9% Cu) (площадь 0,785 см<sup>2</sup>) и МНЖ5-1 (площадь 0,50 см<sup>2</sup>) в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-Pro (ИФХЭ РАН, Москва). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости и обезжиривали ацетоном. Потенциалы  $E$  электрода в растворе измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения, пересчитанные в статье на стандартный водородный электрод.

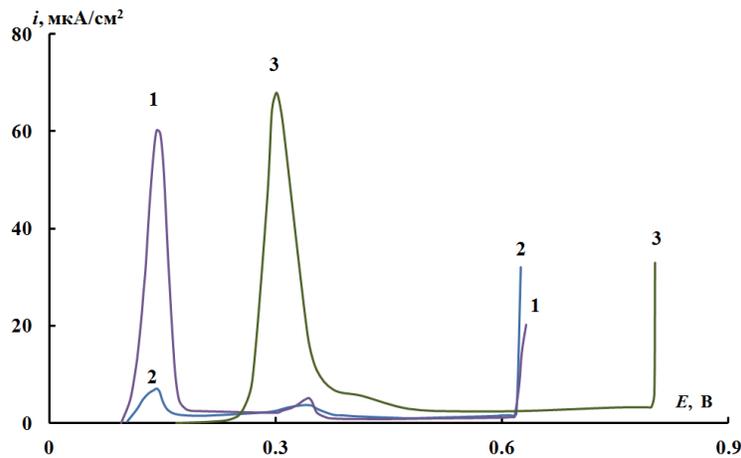
После удаления воздушнообразованной плёнки оксида меди (выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере рН 7,4 с 0,01 М NaCl при  $E = -0,65$  В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии  $E_{кор}$ . После установления новой величины  $E_{кор}$ , формирующегося после адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор ИК, снимали поляризационные кривые со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с. Потенциал локальной депассивации меди ( $E_{пт}$ ) хлоридами определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении  $E_{пт}$  составляет 0,02 В.

На Рисунках 2, 3 представлены анодные поляризационные кривые меди и её сплава МНЖ5-1 в хлоридно-буферном растворе рН 7,4.

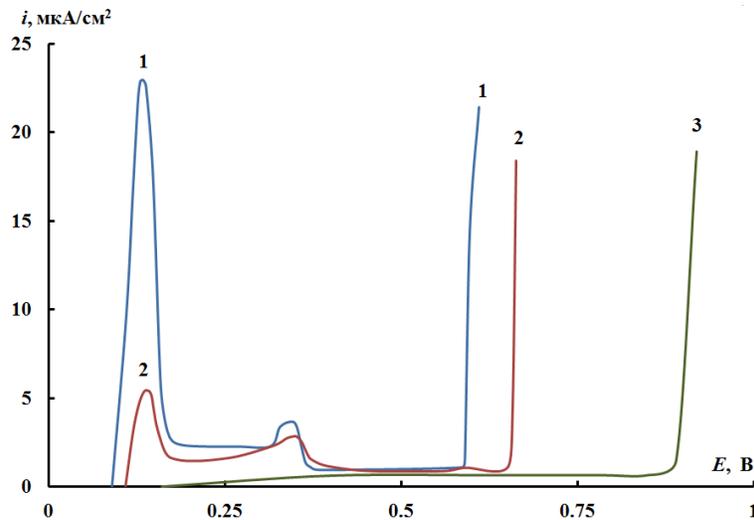
На медном электроде КФ во всем исследованном интервале  $C_{ин}$  не способен подавлять второй пик плотности анодного тока (при  $E = 0,30$  В). Согласно диаграмме состояний Пурбэ для меди [16] при  $E = 0,30$  В происходит окисление  $Cu^+$  до  $Cu^{2+}$



$$E = 0,747 - 0,0591 \text{ рН}$$



**Рисунок 2.** Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl без (1) и с добавкой КФ (в ммоль/л): 2 – 0,008; 3 – 0,85.



**Рисунок 3.** Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl без (1) и с добавкой КФ (в ммоль/л): 2 – 0,004; 3 – 1,0.

При достижении  $C_{\text{ин}} = 0,85$  ммоль/л увеличивается плотность тока второго пика до  $68 \text{ мкА/см}^2$ . Как мы показали ранее [17] рост анодных пленок на меди происходит нелинейно с потенциалом. Если после удаления оксидной пленки при  $E = -0,65 \text{ В}$  переключить потенциал к  $E = 0,3 \pm 0,1 \text{ В}$ , то через 3 часа оксидная пленка начинает растворяться. Видимо, при  $C_{\text{ин}} \geq 0,85$  ммоль/л происходит образование растворимых комплексов КФ с катионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

На сплаве МНЖ5-1 (Рисунок 3) в том же диапазоне  $C_{\text{ин}}$  КФ происходит подавление сначала первого пика плотности анодного тока ( $C_{\text{ин}} = 0,008$  ммоль/л), а затем второго пика ( $C_{\text{ин}} = 0,014$  ммоль/л). Для существенного ингибирования

депассивации сплава требуется присутствие меньшей добавки КФ, чем в случае меди. Например, для достижения  $E_{\text{пт}}=0,8$  В на меди необходимо 0,85 ммоль/л КФ, а на сплаве – лишь  $C_{\text{ин}}=0,40$  ммоль/л.

Коррозионные исследования меди и сплава МНЖ5-1 проводили в дистиллированной воде с добавлением 10 ммоль/л NaCl и с массовым содержанием последнего 3,5%. Пластины металлов перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 360 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Погрешность при взвешивании составляла 0,0005 г. Затем образцы помещали в раствор хлорида с добавками КФ различной концентрации, которые стояли при комнатной температуре  $t=(22\pm 2)^\circ\text{C}$  и естественной аэрации раствора. Все хлоридные растворы, в которых проводили коррозионные испытания, нейтрализовали до pH 7 с помощью введения гидроксида натрия.

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 ( $K_{\text{ин}}$ ) определяли степень защиты металла по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{ин}}}{K_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

Коррозионные испытания меди (Таблица 3) в 3,5%-ном хлоридном растворе с добавкой 1 ммоль/л КФ дает степень защиты  $Z$ , рассчитанную по Уравнению 3, около 60%. При увеличении добавки до 2 ммоль/л степень защиты возрастает до 68%.

При переходе к раствору с 10 ммоль/л хлорида натрия введение 1 ммоль/л КФ обеспечивает степень защиты  $Z=97,7\%$ , введение 1,5 ммоль/л КФ полностью защищает медь от коррозионных поражений (Таблица 4).

Коррозионные испытания сплава (Таблица 5) в 10 ммоль/л хлоридном растворе с добавкой 1 ммоль/л КФ дает степень защиты  $Z$  около 48%. При увеличении добавки до 1,5 ммоль/л степень защиты не изменяется. В более агрессивном растворе (3,5%-ный раствор хлорида натрия) испытания не проводили, так как в более мягких условиях нет достижения высоких степеней защиты. Сплав МНЖ5-1 по своим адсорбционным и защитным свойствам намного превосходит медь, но уступает меди по степени защиты. Объяснение этого факта заключается в том, что при потенциале коррозии поверхность медного сплава, как показано методом РФЭС в [18], обогащена оксидами и гидроксидами железа. Анализируя результаты элементного анализа при потенциале коррозии и потенциале окисления  $E=0,2$  В пришли к выводу, что входящий в состав сплава МНЖ5-1 компонент железо снижает устойчивость сплава к агрессивному действию хлорид-ионов и образует растворимые комплексы с КФ.

**Таблица 3.** Коррозионные испытания меди в 3,5% растворе хлорида натрия в течение 7 суток при естественной аэрации раствора с нейтрализацией раствора до pH 7.

<i>C</i> , ммоль/л	Исходный pH раствора	Скорость коррозии <i>K</i> , г/м <sup>2</sup> ·сут	Степень защиты, <i>Z</i> , %
0	6,20	0,88	–
0,25	6,28	0,86	2,1
0,50	6,13	0,44	50,0
0,75	5,90	0,39	55,6
1,0	5,40	0,35	60,5
1,5	3,75	0,32	63,2
2,0	3,62	0,28	68,1

**Таблица 4.** Коррозионные испытания меди в 10 ммоль/л растворе хлорида натрия в течение 7 суток при естественной аэрации раствора с нейтрализацией раствора до pH 7.

<i>C</i> , ммоль/л	Исходный pH раствора	Скорость коррозии <i>K</i> , г/м <sup>2</sup> ·сут	Степень защиты, <i>Z</i> , %
0	6,2	0,87	–
0,25	4,86	0,07	91,5
0,50	4,02	0,063	92,7
0,75	3,90	0,04	95,1
1,0	3,66	0,02	97,7
1,5	3,41	0,0	100

**Таблица 5.** Коррозионные испытания сплава МНЖ5-1 в 10 ммоль/л растворе хлорида натрия в течение 7 суток при естественной аэрации раствора с нейтрализацией раствора до pH 7.

<i>C</i> , ммоль/л	Исходный pH раствора	Скорость коррозии <i>K</i> , г/м <sup>2</sup> ·сут	Степень защиты, <i>Z</i> , %
0	6,2	0,73	–
0,25	4,86	0,43	41
0,50	4,02	0,40	45
0,75	3,90	0,38	48
1,0	3,66	0,38	48
1,5	3,41	0,37	49

## Выводы

1. Коррозионные испытания меди в хлоридсодержащих растворах показали, что в растворе с 10 ммоль/л хлорида натрия введение 1 ммоль/л КФ обеспечивает степень защиты  $Z=97,7\%$ , увеличение  $C_{ин}$  до 1,5 ммоль/л КФ полностью защищает медь от коррозионных поражений. В растворе с 3,5% хлорида натрия степень защиты КФ для тех же концентраций снижается до  $Z=63,2\%$ .
2. Коррозионные испытания сплава МНЖ5-1 в 10 ммоль/л растворе NaCl с добавкой 1 ммоль/л КФ дает  $Z$  около 48%, которая остается неизменной при дальнейшем увеличении концентрации КФ.

## Список литературы

1. К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, Т. 2, Перевод с англ., под ред. Вульфсона Н.С., Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1957, 805–846.
2. М.А. Чекалин, Б.В. Пассет и Б.А. Иоффе, *Технология органических красителей и промежуточных продуктов: Учебное пособие для техникумов*, 2-е изд. перераб., Л.: Химия, 1980, 338–352.
3. C. Gese, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 3873–3898. doi: [10.1016/j.corsci.2011.08.006](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.006)
4. А.В. де Векки, *Прикладная химия синтетических красителей*, Спб.: ЛА “Профессионал”, 2015, 584.
5. E.E. Ebenso and E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by some organic dyes, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 2163–2165. doi: [10.1016/j.matlet.2005.02.055](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.055)
6. E.E. Oguzie, Influence of halide ions on the inhibitive effect of congo red dye on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **87**, 212–217. doi: [10.1016/j.matchemphys.2004.06.006](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.06.006)
7. Sh. Pareek, D. Jain, Sh. Hussain, A. Biswas, R. Shrivastava, S.K. Parida, H.K. Kisan, H. Lgaz, I. Chung and D. Behera, A new insight into corrosion inhibition mechanism of copper in aerated 3.5 wt.% NaCl solution by eco-friendly Imidazopyrimidine Dye: experimental and theoretical approach, *Chem. Eng. J.*, 2019, **358**, 725–742. doi: [10.1016/j.cej.2018.08.079](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.079)
8. Б.И. Степанов, *Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. для вузов*, 3-е изд., перераб. и доп., М.: Химия, 1984, 162–200.
9. Я.Г. Авдеев, Ю.Б. Макарычев и Е.Н. Юрасова, Особенности защиты низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот триаминаотрифенилметановыми красителями, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, **3**, 23–32. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-3-23-31](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-3-23-31)

10. М.В. Тюрина, Е.Н. Юрасова, Я.Г. Авдеев и Ю.И. Кузнецов, Защита низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот медицинскими препаратами трифенилметанового ряда, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **9**, 37–46.
11. Я.Г. Авдеев, Е.Н. Юрасова и Т.А. Ваграмян, Защита низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот кислотными красителями, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, **10**, 29–37. doi: [10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37)
12. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina and N.P. Andreeva, Adsorption of Acid Fuchsin and Its Effects on Anodic Dissolution of Copper and MNZh-5-1 Alloy in Neutral Aqueous Solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, **87**, no. 7, 1328–1335. doi: [10.1134/S2070205121070091](https://doi.org/10.1134/S2070205121070091)
13. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 8, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
14. Н.П. Андреева, Ю.И. Кузнецов и М.О. Агафонкина, Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на меди из боратного буферного раствора, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, no. 9, 7–11.
15. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina, Adsorption and Protecting Properties of 1,2,3-Benzotriazole on MNZh5-1 Alloy in Neutral Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, **50**, no. 10, 989–993. doi: [10.1134/S1023193514100048](https://doi.org/10.1134/S1023193514100048)
16. Б.П. Никольский, *Справочник химика, второе издание, Том третий, Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы*, Издательство “Химия”, Москва, Ленинград, 1964, 789.
17. Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина, И.А. Кузнецов и Ю.И. Кузнецов, Анодные окисные пленки на меди в нейтральном боратном буферном растворе и адсорбция на них малоната натрия, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, no. 10, 36–42, doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-10-36-41](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-10-36-41)
18. O.Yu. Grafov, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina, Adsorption and passivation of a copper alloy by teraphthal in neutral chloride solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 4, 1787–1801. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-24](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-24)

---

## Protection of copper and MNZH5-1 alloy in a neutral solution with an acid dye

M.O. Agafonkina\* and N.P. Andreeva

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

\*E-mail: [agafonkina@inbox.ru](mailto:agafonkina@inbox.ru)

### Abstract

The ability of the acid fuchsin (AF) dye to effectively inhibit the corrosion of copper and its alloy MNZh5-1 in a borate buffer with pH 7,4 containing 10 mmol/L NaCl, as well as in a more aggressive solution of 3,5% NaCl, was studied. Corrosion tests of copper in chloride-containing solutions showed that in a solution with 10 mmol/L sodium chloride, the introduction of 1 mmol/L AF provides a degree of protection  $Z=97,7\%$ , the introduction of 1,5 mmol/L AF completely protects copper from corrosion damage. In a solution with 3,5% sodium chloride, the degree of AF protection for the same concentrations is reduced to  $Z=63,2\%$ . Corrosion tests of the MNZh5-1 alloy in a 10 mmol/L NaCl solution with the addition of 1 mmol/L AF gives  $Z$  about 48%, which remains unchanged with a further increase in the concentration of acid fuchsin.

**Keywords:** *copper, MNZh5-1 alloy, free energy of adsorption, triphenylmethane dyes, passivity, ellipsometry, corrosion, chloride solution.*