

УДК 620.197.3

Адсорбция анионов 2-алкилмалоновых кислот на меди и защита ее от коррозии в хлоридных растворах

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

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

**E-mail: agafonkina@inbox.ru*

Аннотация

Адсорбция на окисленной поверхности меди из боратного буфера (рН 7,4), анионов солей алкилмалоновых кислот (АМК), с алкилами, содержащими разное число углеродных атомов, n , измеренная эллипсометрическим методом при $E = 0,0$ В адекватно описывается полным уравнением изотермы Темкина. Величина стандартной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) для их анионов составляет 47,7 кДж/моль для малоната и достигает 83,9 кДж/моль для нонилмалоната натрия. Это свидетельствует о химической природе адсорбции. Коррозионное поведение меди в водных растворах натриевых солей изучено методами поляризационных и коррозионных испытаний. Добавление 2 ммоль/л солей АМК в боратный буфер, содержащий 10 ммоль/л NaCl, замедляет анодное растворение меди, увеличивая ее потенциал локальной депассивации ($E_{пт}$). Чем длиннее алкил в ингибиторе, тем более выражены его пассивационные эффекты. Семидневные коррозионные испытания меди в 10 ммоль/л растворе NaCl, проведенные в присутствии солей алкилмалоновых кислот, показали, что защитный эффект возрастает с увеличением, как концентрации ингибитора $C_{ин}$, так и n . В диапазоне $C_{ин} = 0,5-3$ ммоль/л степень защиты меди анионами малоновой кислоты увеличивается с 26 до 76%, а нонилмалоновой кислоты с 66 до 95%, доказывает эффективность хемосорбции при защите от коррозии меди нонилмалоната натрия.

Ключевые слова: адсорбция, алкилмалоновые кислоты, коррозия меди, ингибиторы, свободная энергия адсорбции, эллипсометрия.

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.; После доработки 25.01.2024 г.; Принята к публикации 29.01.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94)

Введение

Несмотря на хорошую коррозионную стойкость во многих средах, изделия из меди и ее сплавов подвергаются коррозии под воздействием влажной атмосферы или

солевых растворов, например, природные или охлаждающие воды. Органические ингибиторы коррозии (ИК) меди и её сплавов [1–4] играют важную роль в защите металлов от разрушения. Среди них выделяются два больших класса химических соединений: первый – различные азолы, главным образом, триазолы. Ингибирующие свойства азолов широко обсуждаются в многочисленных обзорах [5–9]. Их высокое защитное действие во многом связано с их способностью образовывать с Cu(I) устойчивые комплексные соединения. Такие комплексы во многих случаях создают на поверхности металлов или сплавов нерастворимые пленки, препятствующие его контакту с агрессивными компонентами среды и приводящие к пассивации поверхности.

Наиболее изученным и применяемым ИК для защиты меди и ее сплавов в нейтральных средах является 1,2,3-бензотриазол $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ (БТА), особенности защитного действия которого исследуются с 1960-х годов [10]. Неудивительно, что на сегодняшний день это наиболее изученный ИК меди. Возможность его адсорбции на металлических поверхностях рассчитана квантово-химическими методами, что подтверждается также результатами экспериментов на монокристаллах меди [11–14]. Хотя БТА и другие триазолы обладают рядом преимуществ, обусловивших их широкое применение в нейтральных и слабощелочных средах, они устойчивы к биоразложению, из-за чего современные методы очистки сточных вод затрудняют их удаление. По данным сайта Европейского химического агентства (echa.europa.eu), в отличие от карбоновых кислот и их производных, по санитарно-гигиеническому сертификату БТА отнесен к химическим веществам, опасным для окружающей среды.

В связи с этим продолжаются исследования по их замене менее токсичными и более экологически чистыми ИК [2, 15–20]. Среди них видное место занимают соли карбоновых кислот, которым посвящена монография [2]. В последние годы большой интерес представляют сами высшие монокарбоновые кислоты, используемые для защиты меди от коррозии путем супергидрофобизации ее поверхности [21–26]. Соли дикарбоновых кислот, обнаруженные в некоторых растениях или в клеточном соке, также являются нетоксичными соединениями. В связи с этим можно предположить, что при их использовании в качестве ИК они не нанесут вреда окружающей среде.

В обзоре отмечено, что подавляющее большинство исследований карбоксилатов посвящено пассивирующему действию ИК по отношению к железу и различным сталям [27]. Предполагается, что отсутствие доказательств эффективности пассивации дикарбоксилатов по отношению к сталям (по сравнению с монокарбоксилатами) было одной из причин отсутствия внимания к ним со стороны исследователей. Так, авторы [28], сравнивая данные анодного растворения мягкой стали и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в водных растворах алкилмонокарбоксилатов (пеларгонат, $n=7$ и капринат, $n=8$) и дикарбоксилатов (азелат и себацинат, в которых карбоксильные группы разделены алкильной цепью с $n_{\text{C}}=6$ и 8, соответственно) при pH 7,5 не обнаружено преимуществ дикарбоксилатов.

Анализ результатов ЭИС показал, что значение сопротивления переносу заряда R_p в растворе монокарбоксилата значительно выше, чем измеренное в растворах дикарбоксилата. Адсорбция азелата и себагината носит физический характер и образованный ими слой имеет низкое диффузионное сопротивление. Причиной этого, по-видимому, является наблюдавшееся ранее К. Арамаки и Т. Шимурой [29] адсорбционное поведение α,ω -дикарбоксилатов, при котором взаимодействие с поверхностью пассивного железа происходит через две карбоксильные группы, отделенные друг от друга алкильной цепью. Это придает адсорбированному дикарбоксилат-аниону «петлеобразную форму», что препятствует плотной упаковке защитной пленки. В связи с этим добавление каприната к себагинату повышает защиту, что создает возможность замены более токсичного БТА в смесях его с дикарбоксилатом.

Защитные свойства α,ω -дикарбоксилатов и алкилкарбоксилатов по отношению к меди впервые сравнивали в слабоминерализованных нейтральных растворах еще в [30]. Установлено, что значение R_p медного электрода в растворе α,ω -дикарбоксилатов имеет тенденцию к увеличению до $n=14$ (в отличие от алкилкарбоксилатов, резко снижающих эффективность защиты меди при $n>10$), хотя даже наиболее эффективен в защите меди α,ω -дикарбоксилат немного уступает деканоату натрия.

Другими эффективными ИК меди являются динатриевые соли производных порфирина: димегин [31] и депоколин [32]. Исследования этих веществ, проведенные в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 ммоль/л NaCl показали, что оба ИК легко пассивируют медь и эффективно предотвращают ее локальную депассивацию хлорид-ионом.

В последние годы возник интерес к изучению ингибирующих свойств меди натриевыми солями дикарбоновых кислот (малоновая, янтарная, этилмалоновая или адипиновая кислоты) [33], но и более гидрофобными алкенил-янтарными кислотами [34]. Пространственная близость двух карбоксильных групп в этих соединениях и введением в их молекулу алкила увеличивает экранирующий эффект и гидрофобность молекулы и, как следствие, ее поверхностную активность, что создает предпосылки для создания более эффективных, чем α,ω -дикарбоксилатов, ИК меди.

На сегодняшний день адсорбционные и антикоррозионные свойства алкилмалонатов изучены только для их низших гомологов [33], но логично ожидать, что увеличение длины алкила у этих соединений может значительно улучшить их ингибирующие и адсорбционные свойства по отношению к меди.

Методика эксперимента

В электрохимических и адсорбционных исследованиях в качестве фонового использовали боратный буфер (pH 7,4). Его готовили смешиванием растворов в бидистиллированной воде: 0,45 дм³ 0,1 М H₃BO₃+0,05 дм³ 0,1 М Na₂B₄O₇·10H₂O+

+1,5 дм³ воды. Исследования проводились на электроде, изготовленном из медного стержня М1 (Fe: 0,005 %, Ni: 0,002 %, S: 0,004 %, As: 0,004 %, Pb: 0,005 %, Zn: 0,004 %; остальное – медь), установленном в тефлоновый держатель так, чтобы его рабочая поверхность составляла $S=0,78 \text{ см}^2$. Перед исследованием его шлифовали наждачной бумагой различной зернистости от Р1000 до Р2500 до зеркального блеска, а перед эллипсометрическими испытаниями дополнительно полировали на войлоке с суспензией оксида алюминия, промывали дистиллированной водой и обезжиривали ацетоном. Во всех экспериментах электродные потенциалы E в растворах измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и переводили их значения относительно стандартного водородного электрода.

Электрохимические исследования проводились на медном электроде в стеклянной ячейке с разделенными электродными пространствами. Поляризационные измерения проводились на потенциостате (РФ) IPC-PRO и заключались в регистрации катодных и анодных поляризационных кривых меди в боратном буферном растворе (рН 7,4), содержащем 0,01 М NaCl и исследуемые алкилмалонаты. Для улучшения воспроизводимости поляризационных кривых с поверхности меди удалялась пленка оксида, образующегося на воздухе. Для этого электрод выдерживали 15 мин при потенциале $E=-0,6 \text{ В}$, затем ячейку отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$, что также занимало 15 мин. После этого в раствор вводили исследуемый ИК и после установления нового значения $E_{\text{кор}}$, подключали потенциостат и включали анодную или катодную поляризацию со скоростью развертки потенциала 0,2 мВ/с. Потенциал локальной депассивации меди хлоридами ($E_{\text{лд}}$) определяли по резкому увеличению тока на поляризационной кривой с последующим визуальным осмотром питтинга на поверхности электрода. Погрешность измерения $E_{\text{лд}}$ составляет 0,02 В.

Адсорбцию алкилмалонат-анионов на медном электроде в настоящей работе изучали методом эллипсометрии, которая, по мнению Д.Э. Аспнес [35] является одним из основных неразрушающих методов определения свойств поверхности твердых тел на границе раздела. Ее применение широко изучено при исследовании адсорбции различных солей и анионов на поверхности таких материалов, как кремнезем [36], кальцит [37] и особенно различных металлов [2, 27, 38], в том числе меди. Ценной особенностью этого метода *in situ* является возможность ее применения для изучения формирования сверхтонких слоев (еще меньших, чем монослой) и свойств полимерных пленок, в частности, для определения дефектов в них [39].

Исследования адсорбции были проведены на поверхности меди из нейтрального боратного буферного раствора на эллипсометре Rudolf Research с HeNe-лазером с длиной волны $\lambda=640 \text{ нм}$. В ходе эксперимента определялись эллипсометрические углы – фазовый сдвиг Δ и угол Ψ . Для исследования была использована специальная цилиндрическая тефлоновая ячейка с кварцевыми окнами для входа и выхода света,

которая позволяет проводить одновременно электрохимические и эллипсометрические измерения. Электрод, как и в поляризационных исследованиях, представлял собой медный стержень, закрепленный в тефлоновом корпусе.

В растворе потенциал на электроде поддерживали с помощью потенциостата (модель RAP 173). Образовавшийся на воздухе оксид удаляли с поверхности восстановлением при $E = -0,60$ В в течение 15 мин. При переключении потенциала на $E = 0,0$ В на поверхности меди образуется оксид Cu(I) . Через 30–40 мин рост оксида прекращается, и его толщина составляет ≈ 1 нм. Это состояние поверхности соответствует Δ_0 . Концентрат ингибитора вводили в ячейку и регистрировали во времени угол Δ . Обычно во время адсорбции угол Δ увеличивается, т.е. $d\Delta = (\Delta - \Delta_0) < 0$. Точность определения Δ составляла $\pm 0,05^\circ$. Из зависимости $\delta\Delta$ от $C_{\text{ин}}$ мы получаем изотерму изменения угла Δ . Когда угол Δ перестает изменяться при добавлении еще одной $C_{\text{ин}}$, это считается достижением предельно упакованного слоя и степени заполнения $\theta \rightarrow 1$.

Полученные изотермы адсорбции соединений адекватно описывали полным уравнением Темкина, решение которого приведено в [40]:

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

где f – фактор энергетической 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:

$$B_{\max, \min} = \exp \left[\left(-\Delta G_{a, \max(\min)}^0 \right) / RT \right] \quad (2)$$

При определении ($-\Delta G_{a, \max}^0$), ($-\Delta G_{a, \min}^0$), коэффициента f , B_{\max} и B_{\min} использовали методику, описанную ранее в [40]. Вспомогательным электродом являлся пирографитовый электрод. Потенциалы электрода E измерялись относительно хлорсеребряного электрода; в статье эти значения даны относительно стандартного водородного электрода.

Коррозионные исследования проводились в 0,01 М растворе NaCl в дистиллированной воде. В качестве образцов для исследований использовались медные пластины размерами $30 \times 50 \times 3$ мм. Образцы зачищали на наждачной бумаге зернистостью от P360 до P1000, обезжиривали ацетоном и сушили на воздухе в течение 5 мин. Затем образцы взвешивались на электронных весах с погрешностью измерения 0,00005 г. Пластины помещали в коррозионную камеру с хлоридным раствором с определенной концентрацией ИК в нем. В ячейке содержалось 100 мл раствора. Были взяты два образца, которые погружались полностью в каждую ячейку

так, чтобы они не касались друг друга. Эксперимент проводился в условиях естественной аэрации и при комнатной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Через 7 дней, образцы вынимали, погружали на 3 секунды в раствор HCl , после чего остатки продуктов коррозии убирали, затем образцы сушили и снова взвешивали. Из разницы в массах образцов до и после эксперимента рассчитывали скорость коррозии для ингибированного раствора $K_{\text{ин}}$ и для неингибированного K_0 (K [г/м²·сут]). Согласно этому степень защиты Z определялась по формуле:

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

Экспериментальные результаты и обсуждение

Введение солей алкилмалоновой кислоты в боратный буферный раствор с pH 7,4, содержащий 0,01 моль/л NaCl при одинаковой $C_{\text{ин}} = 3$ ммоль/л, приводит к небольшому сдвигу $E_{\text{кор}}$ в положительную сторону, наиболее заметному в случае C_9 (рисунок 1, таблица 1). Для всех исследованных соединений наблюдается ингибирующий эффект в области активного растворения, который выражается в уменьшении плотности тока пассивации. В то же время наиболее гидрофильные C_0 и C_2 слабо препятствуют локальной депассивации меди и заметный сдвиг $E_{\text{лд}}$ наблюдается начиная с C_4 .

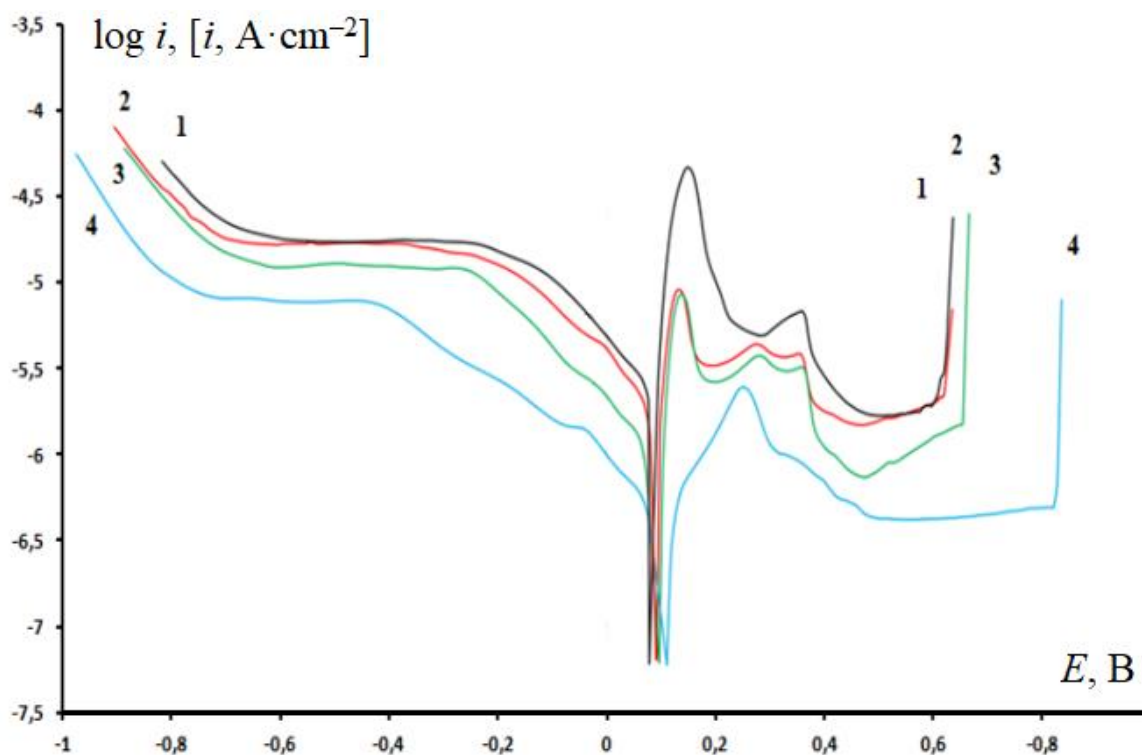


Рисунок 1. Поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе с добавкой 10 ммоль/л NaCl (1) и $C_{\text{ин}} = 3$ ммоль/л солей алкилмалонатов: C_0 (2), C_2 (3), C_9 (4).

Таблица 1. Сравнительные характеристики алкилмалонатов натрия.

Вещество	$\log P$	$\log D$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$E_{\text{лд}}, \text{В}$	$(-\Delta G_a^0), \text{кДж/моль}$
Фон	–	–	0,079	0,62	–
C ₀ -малонат	–0,56	–5,26	0,092	0,63	47,7
C ₂ -малонат	0,32	–4,38	0,098	0,66	69,4
C ₄ -малонат	1,38	–3,27	0,094	0,73	77,7
C ₇ -малонат	2,98	–1,68	0,095	0,78	78,3
C ₉ -малонат	4,04	–0,62	0,112	0,82	83,9

Гидрофобность соединения характеризуется логарифмом коэффициента его распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей, обычно октанола и воды: $\log P$ для нейтральных молекул, $\log D$ для диссоциированных молекул. Рассчитанные значения этих констант (таблица 1) показывают, что гидрофобность молекул алкилмалонатов естественным образом возрастает с увеличением длины углеводородной цепи, хотя их анионы остаются гидрофильными. По мере увеличения гидрофобности растет и поверхностная активность алкилмалонатов и, как следствие, усиливается их ингибирующее действие. Аналогичная картина наблюдается и на катодных поляризационных кривых: плотность тока уменьшается с увеличением длины алкила в молекуле ИК. Максимальное ингибирование парциальных электродных реакций среди изученных соединений обеспечивает C₉-малонат натрия.

На рисунке 2 представлены анодные поляризационные кривые для различных концентраций C₉. Уже при C_{инн}=0,5 моль/л наблюдается снижение плотности тока пассивации более чем на порядок, а при C_{инн}=3 ммоль/л полностью подавляется первый пик на анодной поляризационной кривой, соответствующий переходу Cu⁰/Cu⁺. По мере увеличения концентрации добавки C₉ значения $E_{\text{кор}}$ и $E_{\text{лд}}$ также увеличиваются.

Влияние карбоксилатов на коррозионную стойкость меди напрямую связано с адсорбцией их анионов на поверхности меди, которую изучали *in situ* эллипсометрическим методом в боратном буфере с pH 7,4 на предварительно окисленной поверхности меди при $E = 0,0 \text{ В}$. Адсорбция малонат-анионов начинается при C_{инн}=10^{–7} моль/л. Для анионов, содержащих более длинные алкилы, она начинается с меньших C_{инн}: при переходе от малоната к этилмалонату наблюдается резкий скачок на 4 порядка, а затем меняется не так сильно, на 2,5 порядка ниже для нонилмалоната натрия. Это связано также с увеличением гидрофобности соответствующих кислот.

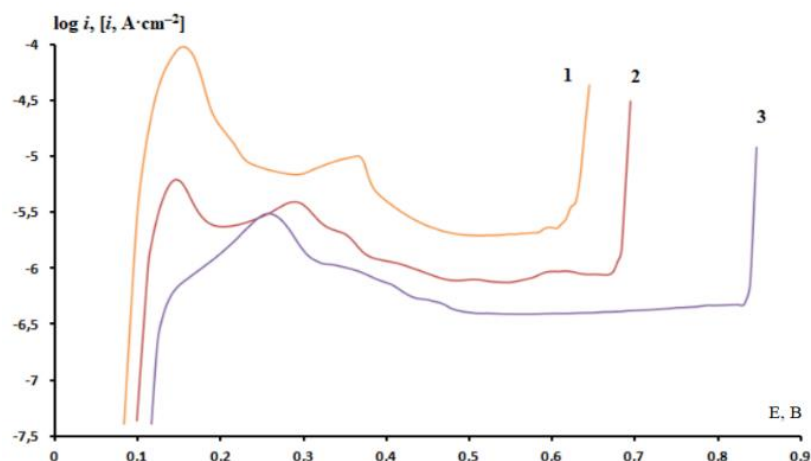


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе с добавлением 10 ммоль/л NaCl (1) и C₉-малоната натрия с C_{ин}: 2 – 0,5, 3 – 3 ммоль/л.

Построение графика зависимости $(-\delta\Delta)$ от $\lg C$ (рисунок 3) показало, что адсорбция всех изученных алкилмалонатов на меди адекватно описывается полным уравнением изотермы Темкина (1), из которого рассчитали величины $(-\Delta G_a^0)$, характеризующей прочность связи ИК с поверхностью электрода (таблица 1). Для малоната натрия $-\Delta G_a^0 = 47,7$ кДж/моль и монотонно возрастает с увеличением числа атомов углерода в углеводородной цепи молекулы, достигая максимума $-\Delta G_a^0 = 83,9$ кДж/моль для нонилмалоната натрия.

Учитывая такие высокие $-\Delta G_a^0$, можно заключить, что все алкилмалонаты в этих условиях хемосорбируются на медном электроде.

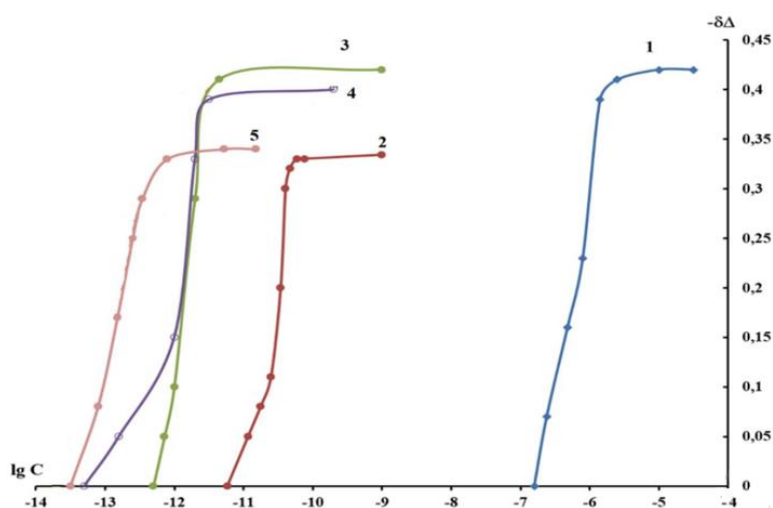


Рисунок 3. Зависимость изменения эллипсометрического угла $(-\delta\Delta)$ от концентрации натриевых солей дикарбоновых кислот: 1 – малоновой, 2 – этилмалоновой (C₂), 3 – бутилмалоновой (C₄), 4 – гептилмалоновой (C₇), 5 – нонилмалоновой (C₉) в боратном буферном растворе pH 7,40 на поверхности окисленной меди при E = 0,0 В.

Интересно сравнить эти данные с результатами измерений адсорбции на меди, полученными ранее в том же растворе карбоксилатных ИК, способных ингибировать коррозию этого металла [42]. Так, для олеата и олеилсаркозината натрия значения ($-\Delta G_a^0$) составляют 39,6 и 54,8 кДж/моль соответственно. Уже при длине алкила $n = 2$, т.е. этилмалонат, $-\Delta G_a^0 = 69,4$ кДж/моль, что превышает значение ($-\Delta G_a^0$) для олеилсаркозината. Этот факт, можно объяснить тем, что изученные алкилмалонаты, в отличие от олеата и олеилсаркозината, имеют две карбоксильные группы, которые непосредственно участвуют в образовании связи с поверхностью электрода. Это обеспечивает более прочную связь анионов алкилмалонатов с металлом.

Результаты коррозионных испытаний подтверждают выводы о защитной способности изученных ИК (таблица 2). Количество алкилмалонатов увеличивается с увеличением длины алкила. Таким образом, при концентрации 0,5 ммоль/л, защитный эффект Z составляет для малоната натрия 26% и монотонно увеличивался с ростом числа углеродных атомов в алкиле, достигая значения 66% для $n = 9$. Раствор нонилмалоната натрия с $C_{ин} = 3$ ммоль/л показал наибольшую эффективность, при этом защитный эффект составил 95%, что согласуется с данными электрохимических исследований. pH растворов при проведении коррозионных испытаний находился в интервале значений 6–7.

Таблица 2. Результаты 7-дневных коррозионных испытаний меди в 0,01 М NaCl и степень защиты солями алкилмалонатов.

$C_{ин}, \text{ммоль/л}$	$Z, \%$				
	Малонат	C ₂ -малонат	C ₄ -малонат	C ₇ -малонат	C ₉ -малонат
0,5	26	46	55	55	66
1,0	57	68	72	68	86
1,5	65	71	75	70	89
2,0	74	76	–	–	–
3,0	76	77	79	82	95

Выводы

1. Нонилмалонат натрия лучше ингибирует анодное растворение меди, чем его низшие гомологи, и стабилизирует ее пассивное состояние за счет повышения потенциала локальной депассивации в боратном буферном растворе с pH 7,4, содержащем 0,01 моль/л NaCl. Он также сильнее замедляет катодную реакцию восстановления кислорода на меди, проявляя ярко выраженные свойства ИК смешанного типа.

2. По эллипсометрическим результатам, адсорбция алкилмалонатов натрия на окисленной поверхности меди (при $E=0,0$ В) адекватно описывается полной изотермой Темкина. Рассчитанные стандартные свободные энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) возрастают от малоната (47,7 кДж/моль) до нонилмалоната натрия (83,9 кДж/моль). Это увеличение коррелирует с возрастанием числа атомов углерода в алкиле и, следовательно, с увеличением гидрофобности молекул или анионов ИК.
3. Семидневные коррозионные испытания в 0,01 моль/л растворе NaCl показали, что нонилмалонат натрия обладает наибольшей степенью защиты от коррозии меди среди изученных гомологов, достигая $Z=95\%$ при концентрации 3 ммоль/л. При этом защитный эффект возрастает как с увеличением концентрации вещества, так и с переходом от низших гомологов к высшим.

Список литературы

1. Corrosion Inhibitors, A Working Party Report of European Federation of Corrosion Inhibitors, 1994, London, The Institute of Materials, 163 pp.
2. Yu.I. Kuznetsov, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals, New York, Plenum Press, 1996, 283 pp.
3. G. Schmitt, Corrosion Inhibitors in the Mirror of the Ferrara Conferences, In Proceedings of 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, 2005, Ferrara (Italy), University of Ferrara, **2**, 1075–1116.
4. M.B. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, Int. J. Electrochem. Sci., 2015, **10**, 1027–1053. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)
5. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects of metal protection by azoles, Russ. Chem. Rev., 2008, **77**, 219–232. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)
6. Z. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qui and X. Guo, Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers, Corros. Sci., 2012, **65**, 214–222. doi: [10.1016/j.corsci.2012.08.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.019)
7. 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)
8. 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)
9. D. Gopi, K.M. Govindaraju, V.C.A. Prakash, D.M.A Sakila and L. Kavitha, A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water, Corros. Sci., 2009, **51**, 2259–2265. doi: [10.1016/j.corsci.2009.06.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.008)

-
10. I. Dugdale and J.B. Cotton, An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole, *Corros. Sci.*, 1963, **3**, 69–74. doi: [10.1016/S0010-938X\(63\)80001-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(63)80001-3)
 11. 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)
 12. F. Grillo, D.W. Tee, S.M. Francis, H.A. Früchtl and N.V. Richardson, Passivation of Copper: Benzotriazole Films on Cu(111), *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 8667–8675. doi: [10.1021/jp411482e](https://doi.org/10.1021/jp411482e)
 13. 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)
 14. A. Kokalj, *Ab initio* modeling of the bonding of benzotriazole corrosion inhibitor to reduced and oxidized copper surfaces, *Faraday Discuss.*, 2015, **180**, 415–438. doi: [10.1039/C4FD00257A](https://doi.org/10.1039/C4FD00257A)
 15. B. Lin and Y. Zuo, Corrosion inhibition of carboxylate inhibitors with different alkylene chain lengths on carbon steel in an alkaline solution, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 7065–7077. doi: [10.1039/c8ra10083g](https://doi.org/10.1039/c8ra10083g)
 16. 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)
 17. 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)
 18. S. Ramesh and S. Rajeswari, Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 151–169. doi: [10.1016/j.corsci.2004.05.013](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.013)
 19. A. Fateh, M. Aliofkhazraei and A.R. Rezvanian, Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors, *Arabian J. Chem.*, 2017, **13**, 481–544. doi: [10.1016/j.arabjc.2017.05.021](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021)
 20. H. Tian, W. Li, K. Cao and B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Corros. Sci.*, 2013, **73**, 281–291. doi: [10.1016/j.corsci.2013.04.017](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.017)
 21. T. Liu, Y. Yin, S. Chen, X. Chang and S. Cheng, Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 3709–3713. doi: [10.1016/j.electacta.2006.10.059](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.059)
 22. T. Liu, S. Chen, S. Cheng, J. Tian, X. Chang and Y. Yin, Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 8003–8007. doi: [10.1016/j.electacta.2007.06.072](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.072)

-
23. P. Wang, R. Qiu, D. Zhang, Z. Lin and B. Hou, Fabricated super-hydrophobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection, *Electrochim. Acta*, 2010, **56**, 517–522. doi: [10.1016/j.electacta.2010.09.017](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.017)
 24. Y. Huang, D.K. Sarkar and X.-G. Chen, A one-step process to engineer super-hydrophobic copper surfaces, *Mater. Lett.*, 2010, **64**, 2722–2724 doi: [10.1016/j.matlet.2010.09.010](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.010)
 25. Y. Huang, D.K. Sarkar, D. Gallant and X-G. Chen, Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **282**, 689–694. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.06.034](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.034)
 26. P. Wang, D. Zhang and Z. Lu, Advantage of Super-hydrophobic Surface as a Barrier against Atmospheric Corrosion Induced by Salt Deliquescence, *Corros. Sci.*, 2015, **90**, 23–32. doi: [10.1016/j.corsci.2014.09.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.09.001)
 27. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
 28. 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)
 29. 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)
 30. 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)
 31. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and L.P. Kazansky, Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2015, **100**, 535–543. doi: [10.1016/j.corsci.2015.08.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.028)
 32. O.Yu. Grafov, L.P. Kazansky, S.V. Dubinskaya and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of depocolin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 3, 549–559. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-6)
 33. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, N.P. Andreeva and Yu.I. Kuznetsov, Copper protection with sodium salts of lower dicarboxylic acids in aqueous neutral solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 3, 1000–10013. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-13)
 34. Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov and D.B. Vershok, Protection of copper against corrosion in neutral media by dicarboxylic acid salts, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 1022–1034. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-13)
 35. D.E. Aspnes, Spectroscopic ellipsometry – Past, present, and future, *Thin Solid Films*, 2014, **571**, 334–344. doi: [10.1016/j.tsf.2014.03.056](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.056)

-
36. 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)
 37. R. Longtin, L. Mureşan, M. Porus, P. Maroni, S. Rentsch, M. Buri, P. Gane and M. Borkovec, Probing adsorption of sodium poly(acrylate) at the calcite–water interface by ellipsometry, *Colloids Surf., A*, 2011, **384**, 17–22. doi: [10.1016/j.colsurfa.2011.02.041](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.02.041)
 38. M. Levin, P. Wiklund and C. Leygraf, Bioorganic compounds as copper corrosion inhibitors in hydrocarbon media, *Corros. Sci.*, 2012, **58**, 104–114. doi: [10.1016/j.corsci.2012.01.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.009)
 39. W. Ogieglo, H. Wormeester, K.-J. Eichhorn, M. Wessling and N.E. Benes, In situ ellipsometry studies on swelling of thin polymer films: A review, *Prog. Polym. Sci.*, 2015, **42**, 42–78. doi: [10.1016/j.progpolymsci.2014.09.004](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.09.004)
 40. 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**, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 41. F.L. McCrackin, A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements, NBS, Technical note 479, 1969.
 42. N.P. Andreeva, M.O. Agafonkina and Yu.I. Kuznetsov, *Features of the carboxylates adsorption on copper*, A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry. 90th Anniversary. Collection of scientific works, 2019, 246–248 (in Russian).

Possibility of protecting copper from corrosion in chloride solutions with salts of 2-alkylmalonic acids

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

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*

Abstract

The electrochemical and corrosion behavior of copper in aqueous solutions of sodium salts of alkylmalonic acids with alkyl lengths of $n_C=0, 2, 4, 7$ and 9 was studied by ellipsometry, potentiodynamic polarization and corrosion tests. Addition of alkylmalonic acid salts at a concentration of $C_{inh}=0.002$ mol/L to borate buffer solution (pH 7.4) containing 0.01 mol/L NaCl slows down the anodic dissolution of copper, increases its local depassivation potential and inhibits the cathodic oxygen reduction. The greater the alkyl length of the inhibitor, the more expressed these effects are. It has been shown that the adsorption strength of alkylmalonate increases with increasing alkyl length and is adequately described by the full Temkin isotherm equation. The standard free energy of adsorption ($-\Delta G_a^0$) of these anions on the oxidized copper surface at $E=0.0$ V is 47.7 kJ/mol for malonic acid and 83.9 kJ/mol for nonylmalonic acid, which suggests a chemical nature of adsorption. Seven-day corrosion tests of copper in 0.01 mol/L NaCl solution performed in the presence of alkylmalonic acid salts with $n=0, 2, 4, 7$ and 9 have shown that the protective effect increases both with increasing C_{inh} and with increasing alkyl length. In the C_{inh} range of 0.5 – 3 mmol/L the degree of copper protection by malonic acid anion increases from 26 to 76% and by nonylmalonic acid from 66 to 95% which confirms the highest efficiency of sodium nonylmalonate among the studied dicarboxylates at copper and its alloy corrosion inhibition.

Keywords: *corrosion inhibitors, copper, neutral borate buffer, sodium salts of alkylmalonic acids, adsorption, ellipsometry, free energy of adsorption.*