

УДК 620.197.3

## О защите меди дикарбоновыми кислотами

И.А. Кузнецов\* и Д.Б. Вершок

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

*\*E-mail: [anarenen@gmail.com](mailto:anarenen@gmail.com)*

### Аннотация

В качестве ингибиторов коррозии (ИК) меди в нейтральных хлоридсодержащих растворах исследованы дикарбоновые кислоты и их соли. Одна из них, сукцинат натрия, в боратном буферном растворе (рН 7,4), содержащем 10 ммоль NaCl, уменьшает величину тока пассивации  $i_{\text{п}}$  и увеличивает потенциал локальной депассивации  $E_{\text{лд}}$ . Натриевые соли смеси алкенилянтарных кислот (НСАЯК) с числом углеродных атомов в алкениле  $n_{\text{с}}=12-15$  (КАП-25) являются более гидрофобными и за счет этого показывают лучшие защитные свойства. В том же растворе они при меньших концентрациях  $C_{\text{ин}}$  уменьшают  $i_{\text{п}}$  и существенно повышают  $E_{\text{лд}}$ . Другой гидрофобный ИК, тридеcanoат натрия с  $n_{\text{с}}=12$ , показал лучшую эффективность при стабилизации пассивного состояния меди по сравнению с сукцинатом натрия. Показано, что пассивационные свойства известного ИК олеата натрия, также имеющего двойную связь, и НСАЯК близки. Для сравнения эффективности этих ИК проведены ускоренные коррозионные испытания в условиях влажной атмосферы с ежесуточной конденсацией влаги на образцах меди, запассивированной в водных растворах НСАЯК, олеата или тридеcanoата натрия. Показано, что в отсутствие хлоридов лучшие защитные свойства показал раствор НСАЯК, но, если после пассивации медных образцов их на 10 секунд погружали в воду, содержащую 1 г/л NaCl, защитные свойства НСАЯК становились слабее, чем у тридеcanoата натрия. Для усиления защиты меди анионами НСАЯК в присутствии хлоридов использовали добавки 2-меркаптобензотиазола (2-МБТ), способного образовывать труднорастворимые комплексы с Cu(I). Исследования проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и с помощью коррозионных испытаний. Показано, что в растворе 3,5% NaCl, содержащем только НСАЯК, полученные годографы описывались эквивалентной электрической схемой Рэндлса-Эршлера, а в присутствии 2-МБТ добавлялась  $R_{\text{с}}-C_{\text{с}}$  цепочка, характеризующая свойства слоя сформированного комплекса. Сравнение рассчитанных значений  $R_{\text{с}}$  позволило выявить наилучшие композиции ИК. Показано, что малые добавки 2-МБТ значительно усиливают защитное действие НСАЯК, причем наблюдается синергетический эффект: композиция этих ИК может быть эффективнее самого 2-МБТ, который в нейтральных средах малорастворим. Вывод о взаимном усилении защиты меди этими ИК был подтвержден коррозионными испытаниями.

**Ключевые слова:** защита меди, двухосновные кислоты, карбоновые кислоты, СЭИ, ингибиторы коррозии меди, 2-МБТ.

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.; После доработки 07.05.2024 г.; Принята к публикации 08.05.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-122-136](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-122-136)

## Введение

Медь и её сплавы являются важными конструкционными материалами и применяются во многих областях промышленности. Из них изготавливают трубы для транспортировки жидкостей и газов, теплообменники, провода и другие составляющие электрооборудования, радиотехнической аппаратуры и микроэлектроники. Благодаря высокой тепло- и электропроводности медь в настоящее время находит применение в системах возобновляемой энергии. Применяются медь и ее некоторые сплавы в искусстве, например, в ювелирном деле, и в качестве материала для памятников. Несмотря на то, что во многих средах медь обладает неплохой стойкостью, во влажной атмосфере она подвергается коррозии, что ухудшает внешний вид и свойства изготовленных из неё изделий.

В связи с этим актуальной остаётся задача надёжно защитить медь и её сплавы от коррозии. Для этого широко используются органические ингибиторы коррозии (ИК) на основе азолов, такие как бензотриазол (БТА) и 2-меркаптобензотриазол (МБТ) [1–7]. В ряде работ показано, что эффективными ИК для меди могут быть соли карбоновых кислот и их композиции с силанами [7–11]. По сравнению с азолами эти вещества отличаются меньшей стоимостью и большей экологической безопасностью. Особенно эффективны олеат и олеилсаркозинат натрия (ОЛН и ОСН, соответственно) [11]. В то же время дикарбоновые кислоты и их соли изучены сравнительно мало, хотя интерес к ним как ИК разных металлов в нейтральных средах периодически возникает [12–21]. Возможно, это обусловлено предположением, что благодаря наличию в молекулах дикарбоксилатов двух реакционно активных карбоксильных групп их адсорбция будет выше, чем в случае монокарбоксилатов, а, следовательно, они будут проявлять более высокие защитные свойства.

Как уже отмечалось ранее [19], несмотря на то, что первые исследования солей дикарбоновых кислот в качестве ИК в нейтральных средах проводились уже более полувека назад, большого интереса они не вызвали. Одной из причин этого являлось, вероятно, то, что в этих работах изучали ИК общей формулы  $\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$ , которые часто не демонстрировали преимуществ перед солями монокарбоновых кислот типа  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$ . Дикарбоксилаты преимущественно исследовались для защиты низкоуглеродистой стали и намного реже для защиты других металлов. Здесь заслуживают внимания результаты работы А.Д. Мерсера [13], в которой были найдены не только негативные, но и позитивные отличия солей таких

дикарбоксилатов от алкилмонокарбоксилатов. Позднее Г.Т. Хэфтер и др. [14] сравнили эффективность ингибирования коррозии медного вращающегося дискового электрода в водном растворе, содержащем 500 мг/л NaCl и 100 мг/л NaHCO<sub>3</sub>, добавками  $\alpha,\omega$ -дикарбоксилатов и алкилмонокарбоксилатов (при  $C_{ин} \leq 5$  мМ). В качестве критерия защитных свойств карбоксилатов они использовали величины поляризационного сопротивления металла, вычисленные по уравнению Штерна-Гири. Оказалось, что при  $n < 3$   $\alpha,\omega$ -дикарбоксилаты являются более слабыми ИК для меди, чем аналогичные алкилкарбоксилаты. Оксалат же не является ИК, а ускоряет коррозию меди даже сильнее, чем железа. Авторы связали это с образованием растворимого прочного комплекса с Cu(II), которое, по-видимому, продолжает влиять на действие не только малоната ( $n = 1$ ), но и сукцината ( $n = 2$ ), хотя они уже проявляют ингибиторные свойства. Глутарат натрия ( $n = 3$ ) даже немного лучший ИК для меди, чем гексаноат натрия, но лишь тридекандиоат ( $n = 11$ ) и другие исследованные соли высших  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот ( $n = 12$  и  $14$ ) приобретают свойства высокоэффективных ИК ( $Z = 98\%$ ). Заметим, что эта величина немного больше, чем для высших алкилкарбоксилатов с  $n = 11, 13$  и  $17$ , для которых она составляет соответственно 96, 96 и 97%.

Был сделан вывод, что сложная зависимость величины  $Z$  от длины алкила в алифатических карбоксилатах связана не только с адсорбцией ИК, но и образованием ими мицелл, а также комплексов с защищаемым металлом. Ю. Раммельт и др. [16], исследовавшие разными электрохимическими методами, включая СЭИ, защиту низкоуглеродистой стали от коррозии в нейтральном растворе солями моно- и  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот, пришли к выводу, что азелат и себаиноат слабее адсорбируются, чем пеларгонат и капринат. Для объяснения этого они привлекли предположение К. Арамаки и Т. Шимура [15] о том, что адсорбированные двумя карбоксильными группами  $\alpha,\omega$ -дикарбоксилаты имеют “петлеобразную” форму и это препятствует их плотной упаковке на металле. В отличие от них моноалкилкарбоксилаты, по крайней мере, такие как пеларгонат и капринат лучше упорядочиваются в адсорбционном слое благодаря одной “якорной” группе и легко ориентированном гидрофобном алкиле. Они нашли, что смесь себаината с капринатом обеспечивают лучшую защиту стали, вероятно, благодаря формированию более плотной адсорбционной пленки.

В связи с этим интерес представляют соли дикарбоксилатов, в которых длинная углеводородная цепь расположена не между карбоксилами, а присоединена к одной из СН<sub>2</sub>-групп, связывающих их. Примером таких соединений являются алкенилянтарные кислоты. Недавно показано [21], что для защиты алюминиевых сплавов в водных растворах и во влажной атмосфере можно использовать натриевые соли алкенилянтарных кислот с 12–15 атомами углерода в алкенильном радикале, содержащихся в промышленной противокоррозионной присадке КАП-25 (содержание механических примесей не более 0,015%). Кроме того, смесь их с

олеатом натрия, показала лучшие защитные свойства, чем её компоненты в отдельности.

Целью настоящей работы является выявить возможность использования указанных выше солей дикарбоновых кислот в качестве ИК меди в нейтральных средах и сравнить их эффективности с другими карбоксилатными ИК, изученными ранее.

### Методика эксперимента

Все исследования проводили на образцах и электродах из меди марки М1 (99,9% Cu). Для приготовления раствора сукцината натрия янтарную кислоту нейтрализовали эквивалентным количеством NaOH. Аналогично готовили ИК из КАП-25 (ТУ 2499-080-05015207-2003), учитывая кислотное число, указанное в паспорте продукта. Фоновым раствором служил боратный буферный раствор (рН 7,4), содержащий 10 ммоль/л NaCl.

В качестве электрода для электрохимических исследований использовался цилиндрический образец меди, вмонтированный в тефлонный держатель. Рабочей поверхностью электрода являлось основание цилиндра с площадью  $0,75 \text{ см}^2$ . Электрод зачищали последовательно абразивной бумагой с зернистостью Р600 и Р1000, обезжиривая его после этого ацетоном.

Анодные поляризационные кривые меди снимали в стеклянной трехэлектродной ячейке с электродным пространством, разделенным стеклянным фильтром, с помощью потенциостата IPC-Pro MF. Электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – графитовый. Все потенциалы пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Рабочий электрод помещали в ячейку с 0,025 л фонового раствора и 15 мин выдерживали при  $E = -0,60 \text{ В}$  для того, чтобы восстановить первичный, образованный на воздухе оксид меди. После этого выключали ячейку, добавляли ИК и через 15 мин, за которые устанавливался квазистационарный потенциал, снова включали потенциостат и электрод анодно поляризовали со скоростью развертки потенциала  $0,2 \text{ мВ/с}$ .

Для импедансометрических исследований использовали цилиндрический образец диаметром ( $\varnothing = 0,6 \text{ см}$ ) из меди М1 (Cu+Ag – 99,9%, ГОСТ 859-2014), который с помощью эпоксидной смолы монтировали в обойму из полипропилена так, чтобы его рабочей поверхностью являлось лишь основание цилиндра ( $S_{\text{Cu}} = 0,28 \text{ см}^2$ ). Электрод зачищали на наждачных бумагах с конечным использованием бумаги Р1000; затем его обезжиривали ацетоном. Все эксперименты выполнялись с использованием компьютеризированного электрохимического комплекса “Solartron Schlumberger” (United Kingdom), представляющего собой потенциостат 1286 и анализатор частотного отклика FRA 1250.

Для снятия спектра использовали стеклянную ячейку объемом ( $V = 0,05 \text{ л}$ ) с разделённым катодным и анодным пространством. Спектры электрохимического

импеданса получали в диапазоне частот  $f$  от 10 кГц до 0,1 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ. Рабочий и вспомогательный электрод, которым служила платиновая сетка, площадью  $S_{Pt}=20 \text{ см}^2$ , располагали в электрохимической ячейке коаксиально. Потенциалы медного электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Исследования проводили в 3,5% растворе NaCl, аэрация естественная.

Подготовленный образец погружали в раствор без или с ИК, выдерживали 1 ч и снимали спектр при потенциале коррозии. Для определения значений элементов эквивалентных электрических схем (ЭЭС) полученные результаты обрабатывали с помощью программы ZView.

Коррозионные испытания проводили в ячейках объёмом 0,5 л, на дно которых наливали 50 мл воды с температурой 60°C. Предварительно пластины из меди (размером 30×70 мм) шлифовали на наждачной бумаге зернистостью P1000 до зеркального блеска и обезжиривали ацетоном. Затем их 5 мин выдерживали в водном растворе ИК при  $t=60^\circ\text{C}$ . После этого ячейку закрывали крышкой, на которой подвешивали образцы так, чтобы они не касались друг друга и стенок ячейки. В результате естественного охлаждения ячейки пары воды конденсировались на образцах. Остывшую воду ежедневно меняли на горячую, при этом осматривали образцы, фиксируя время до появления первых признаков коррозии меди.

Для ужесточения условий испытаний в нескольких опытах медные образцы после пассивационной обработки в растворе ИК погружали сначала на 10 с в водный раствор 0,1 или 1 г/л NaCl. Обработанные образцы, после предварительного удаления с их поверхности капель раствора хлорида, помещали в ячейку, в которой проводили описанные выше испытания.

## Результаты и их обсуждение

Анионы янтарной кислоты, т.е. сукцината натрия, являются очень гидрофильными частицами, о чем свидетельствует отрицательная величина  $\log D = -5,47$  (Таблица 1)<sup>1</sup>.

Несмотря на это, они проявляют поверхностную активность уже при очень низкой концентрации сукцината натрия  $C_{\text{сн}} \geq 0,01$  ммоль/л (Рисунок 1). Сначала они агрессивны по отношению к меди, что выражается в небольшом увеличении плотности тока пассивации  $i_{\text{п}}$  и уменьшают величину потенциала локальной

<sup>1</sup>Величина  $\log D$  характеризует гидрофобные/гидрофильные свойства анионов или катионов, т.е. учитывает влияние заряда, появляющегося вследствие диссоциации или протонирования соответствующих органических молекул. Она вычисляется из уравнения  $\log D = \log P - \log [1 + 10^{(\text{pH} - \text{pKa})}]$ , где  $P$  – коэффициент распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей вода–октанол [22],  $\log D$  является положительной в случае гидрофобности аниона и отрицательна, если он гидрофилен.

депассивации электрода,  $E_{\text{лд}}$ . Однако при увеличении  $C_{\text{сн}}$  до 0,05 ммоль/л сукцинат становится ингибитором анодного растворения меди: уменьшается величина  $i_{\text{п}}$  и увеличивается  $E_{\text{лд}}$  (на 0,25 В по сравнению с фоновым раствором).

**Таблица 1.** Константы гидрофобности и диссоциации одно- и двухосновных карбоновых кислот рассчитанных через программу ACD/Labs 6.00<sup>2</sup>.

Кислота	Log $P$	Log $D$	$pK_{\text{a}}$
Янтарная	$-0,59 \pm 0,23$	$-5,14$	$5,52 \pm 0,17$ $4,24 \pm 0,17$
Тридекановая	$5,56 \pm 0,18$	$2,97$	$4,78 \pm 0,1$
Стеариновая	$8,22 \pm 0,19$	$5,62$	$4,78 \pm 0,1$
Олеиновая	$7,7 \pm 0,2$	$5,1$	$4,78 \pm 0,1$
КАП (приблизит.)	$\sim 5,08$	$\sim 0,53$	$\sim 4,78$

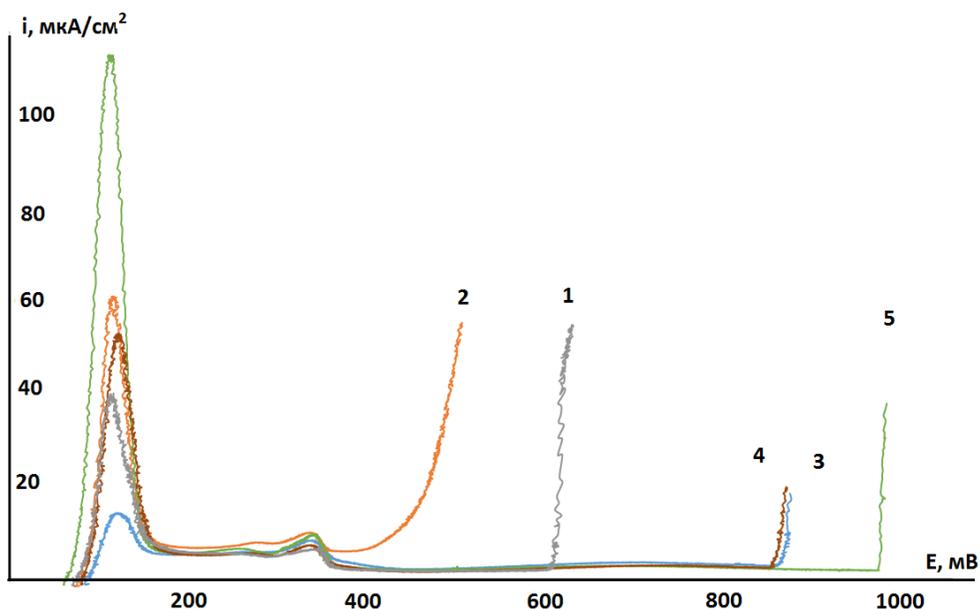
К сожалению, повышение  $C_{\text{сн}}$  до 0,10 ммоль/л практически не изменяет величину  $E_{\text{лд}}$  (Рисунок 1). Дальнейшее её увеличение наблюдается при  $C_{\text{сн}} = 4$  ммоль/л, которое сопровождается значительным ростом  $i_{\text{п}}$ , что свидетельствует об образовании растворимых комплексов Cu(I) с анионами сукцината.

В отличие от сукцината, соли алкенилянтарных кислот, которые входят в состав КАП-25 (НСАЯК), из-за наличия в структуре углеродной цепочки гидрофобны ( $\log D$  около 0,5). В связи с этим уже при их концентрациях 0,17 ммоль они начинают заметно защищать медную поверхность (Рисунок 2), замедляя при этой  $C_{\text{ин}}$  активное растворение металла, а также увеличивая  $E_{\text{лд}}$ .

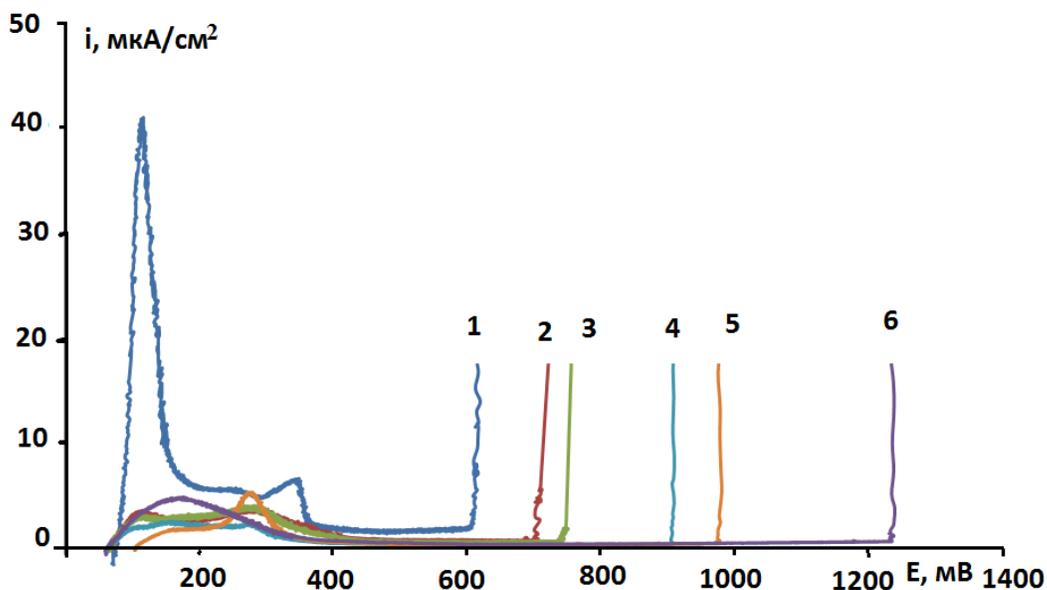
Однако при сравнении с поляризационными кривыми, полученными для тридеканоата натрия – соли алкилкарбоновой кислоты с длиной алкила  $n_{\text{c}} = 12$  (для КАП-25 алкиленовая цепь имеет  $n_{\text{c}} = 12-15$ ) видно, что соль одноосновной кислоты здесь показывают лучший результат: для сдвига  $E_{\text{лд}}$  до 1,0 В добавкой НСАЯК нужна  $C_{\text{ин}} = 3,5$  ммоль/л, а тридеканоатом – 0,70 ммоль [23]. По-видимому, это связано с тем, что одноосновная кислота обладают большей гидрофобностью  $\log D = 2,97$ , чем кислоты КАП-25, имеющие еще одну карбоксильную группу, диссоциирующую в растворе  $\log D = -0,25..1,61$  (Таблица 1).

При увеличении  $C_{\text{ин}}$  заметно улучшение защитных свойств:  $E_{\text{лд}}$  монотонно возрастает и достигает значения потенциала выделения кислорода при 7 ммоль/л.

<sup>2</sup>Приведены результаты расчёта гидрофобности и констант диссоциации изучаемых кислот,  $pK_{\text{a}}$  с помощью программы ACD/Labs 6.00. Поскольку КАП-25 представляет собой смесь, в таблице представлены усредненные константы алкенилянтарных кислот с длинами углеродных хвостов 12 и 15 и двойной связью в 7 положении. В связи с этим для КАП-25 представлены две величины  $\log P$  и величины  $pK_{\text{a}}$  для соответствующих им  $\log D$ . Значения  $\log D$  были взяты для pH 7,4.



**Рисунок 1.** Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе (рН 7,4), содержащем 10 ммоль/л NaCl без (1) и с добавкой сукцината натрия (ммоль/л): 2 – 0,01, 3 – 0,05, 4 – 0,10, 5 – 4,0.



**Рисунок 2.** Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе при рН 7,4, содержащем 10 ммоль/л NaCl без (1) и с добавкой натриевых солей КАП-25 (в ммоль): 2- 0,17; 3 – 0,48; 4 – 1,7; 5 – 3,5; 6 – 7,0.

Наличие в этих дикарбоновых кислотах двойной связи также снижает их гидрофобность, на что косвенно указывает сравнение стеариновой и олеиновой кислот (Таблица 1). Согласно полученным в [23] результатам поляризационных измерений на меди в таком же боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л NaCl,

сдвиг  $E_{\text{лд}}$  до 0,96 В для олеата натрия происходит при  $C_{\text{ин}} = 3,1$  ммоль/л. Следовательно, несмотря на существенно более высокую гидрофобность аниона олеиновой кислоты, чем алкенилянтарных кислот, содержащихся в КАП-25, эффективность этих ИК близки. Можно предположить, что наличие двух реакционно активных  $\text{COO}^-$ -групп и их удачное расположение в анионах алкенилянтарных кислот, по крайней мере, отчасти компенсирует их меньшую гидрофобность.

Недавно в [21] отмечена близость эффективностей НСАЯК и одного из лучших ингибиторов локальной депассивации алюминиевого сплава АД-31 – олеата натрия. В связи с этим были проведены испытания защитной способности натриевых солей НСАЯК в условиях влажной атмосферы, не содержащей агрессивные соли хлоридов. Результаты таких испытаний, в которых агрессивность среды создавалась лишь ежесуточной конденсацией влаги на образцах, предварительно обработанных погружением их на 5 мин в горячие ( $60^\circ\text{C}$ ) растворы ИК при  $C_{\text{ин}} = 8$  или 16 ммоль/л, представлены в Таблице 2. Для сравнения в ней также представлены результаты аналогичных испытаний таких известных ИК карбоксилатного типа, как тридеканат [23] и олеат натрия [11].

**Таблица 2.** Результаты испытаний образцов меди, предварительно запассивированных в водных растворах ИК, во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на образцах.

Ингибитор коррозии (ИК)	$C_{\text{ин}}$ , мМ	Время до появления первого коррозионного поражения, сутки		
		Без NaCl	После обработки в 0,1 г/л NaCl	После обработки в 1,0 г/л NaCl
Тридеканат натрия ( $n_c = 12$ )	8	19±0,5 [23]	–	–
	16	24±0,5 [23]	21±0,5	14±0,5
Натриевые соли кислот КАП-25 ( $n_c = 12-15$ )	8	40±0,5	12±0,5	5±0,5
	16	72±0,5	18±0,5	6±0,5
Олеат натрия ( $n_c = 17$ )	2	18±0,5 [10]	15±0,5	11±0,5
	16	>41	22±0,5	16±0,5

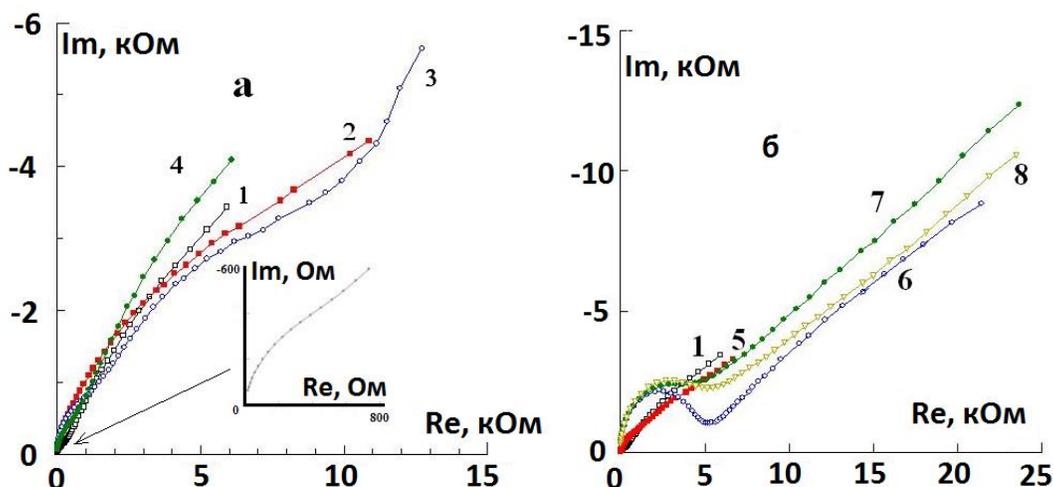
Нетрудно заметить, что в испытаниях пассивной меди во влажной атмосфере предварительная пассивация в растворе НСАЯК эффективней, чем аналогичная обработка в растворе тридеканата натрия. Это не согласуется с выводами, сделанными из результатов электрохимических измерений на меди в растворах этих ИК. Возможно, что обсуждавшиеся анодные поляризационные кривые меди были получены в хлоридсодержащем буферном растворе, а в коррозионных испытаниях хлориды на поверхности пассивной пленки, сформированной ИК, отсутствовали. В связи с этим нами проведены дополнительные ускоренные испытания, которые

проводили с окунанием образцов в 0,1% раствор NaCl после их пассивации растворами ИК. Как и следовало ожидать, такие образцы подвергаются коррозии быстрее, что и было показано недавно в [24]. Если при испытаниях во влажной атмосфере преимущество исследуемых солей дикарбоновых кислот перед тридеканатом натрия не вызывает сомнения, то в более жестких испытаниях НСАЯК показывает значительно более слабый защитный эффект, чем соль одноосновной кислоты с близкой длиной цепи. Можно предположить, что НСАЯК весьма чувствителен к агрессивному действию хлоридов, поэтому следует найти возможность усиления его защитных свойств в таких средах.

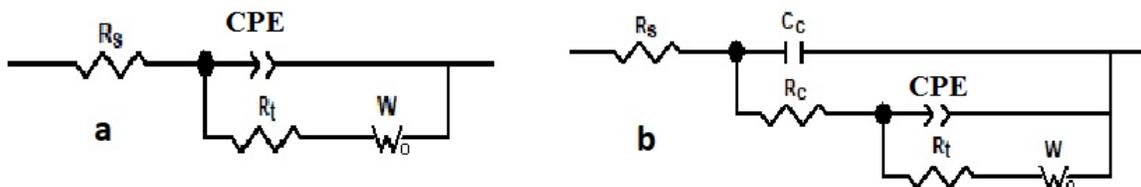
С этой целью нами проведены исследования ингибиторного действия НСАЯК и смесового ИК на его основе методом СЭИ в концентрированном растворе хлорида. Импедансометрические исследования НСАЯК в 3,5% NaCl (Рисунок 3а) показали, что при всех исследованных  $C_{ик}$ , он адекватно описывается ЭЭС Рэндлса-Эршлера (Рисунок 4а) для которой  $CPE$  – элемент постоянной фазы, характеризующий емкость двойного электрического слоя,  $R_t$  – сопротивление переноса заряда,  $W$  – диффузионный импеданс Варбурга.  $CPE$  связан с истинной емкостью ДЭС уравнением:  $C_{dl} = (CPE \cdot R_t)^{(1/n)} / R_t$ , где  $n$  – степенной коэффициент. При этом типичный годограф (см. выноску на Рисунок 3а) представляет собой часть полуокружности, быстро переходящей в наклонную линию (импеданс диффузии) уже в области высоких частот. Увеличение  $C_{НСАЯК}$  практически не сказывается на виде кривых.

Для улучшения ингибиторных свойств натриевых солей алкенилянтарных кислот в присутствие хлоридов использовали натриевую соль 2-меркаптобензотиазола (МБТ), который известен своей способностью образовывать защитный комплекс с одновалентной медью [25]. Сначала рассмотрим поведение меди в 3,5% NaCl в присутствии этого ИК (Рисунок 3б). При  $C_{МБТ} = 1,0$  мМ импеданс также описывается ЭЭС Рэндлса-Эршлера, но по мере роста  $C_{МБТ}$  вид годографа меняется и, начиная с 1,5 мМ МБТ, наблюдается ярко выраженный высокочастотный полукруг. Это указывает на формирование покрытия (комплекса) и описывается соответствующей ЭЭС (Рисунок 4б): к импедансу Рэндлса-Эршлера добавляется цепочка  $R_c - C_c$ , характеризующая свойства этого слоя.

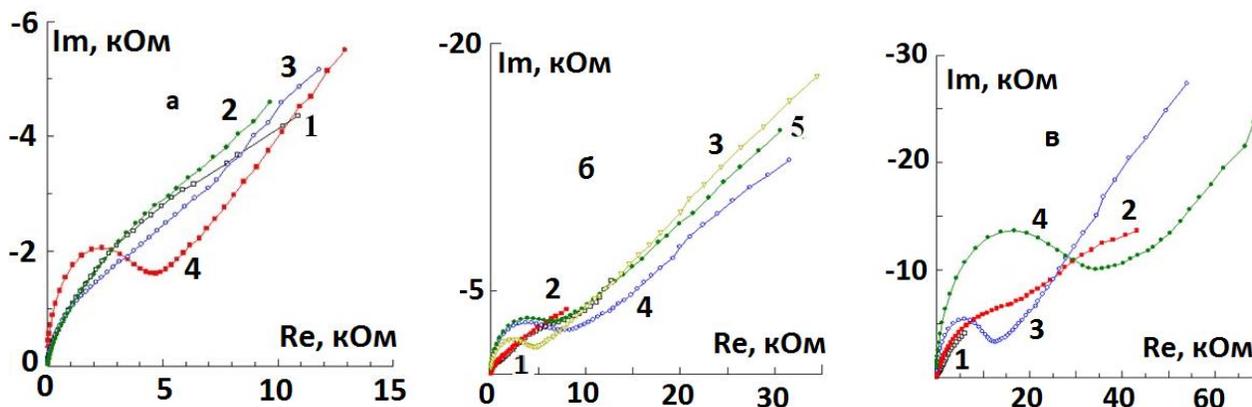
Аналогичным образом ведут себя смеси НСАЯК и МБТ (Рисунок 5). При малых  $C_{МБТ}$  наблюдается импеданс Рэндлса-Эршлера, а по мере увеличения концентрации МБТ и формирования покрытия, на диаграмме вырисовывается полукруг. Расчет значения сопротивления покрытия  $R_c$ , которое в этой системе может характеризовать степень защиты металла от коррозии, показывает, что в общем случае происходит взаимное усиление ингибирующих свойств компонентов смеси. Как добавки МБТ при фиксированной  $C_{НСАЯК}$ , так и НСАЯК при фиксированной  $C_{МБТ}$  способствуют росту  $R_c$  (Таблица 3). Это прослеживается при  $C_{МБТ} = 1,5$  мМ (Рисунок 6а), но особенно четко выражено при  $C_{МБТ} = 2,0$  мМ (Рисунок 6б).



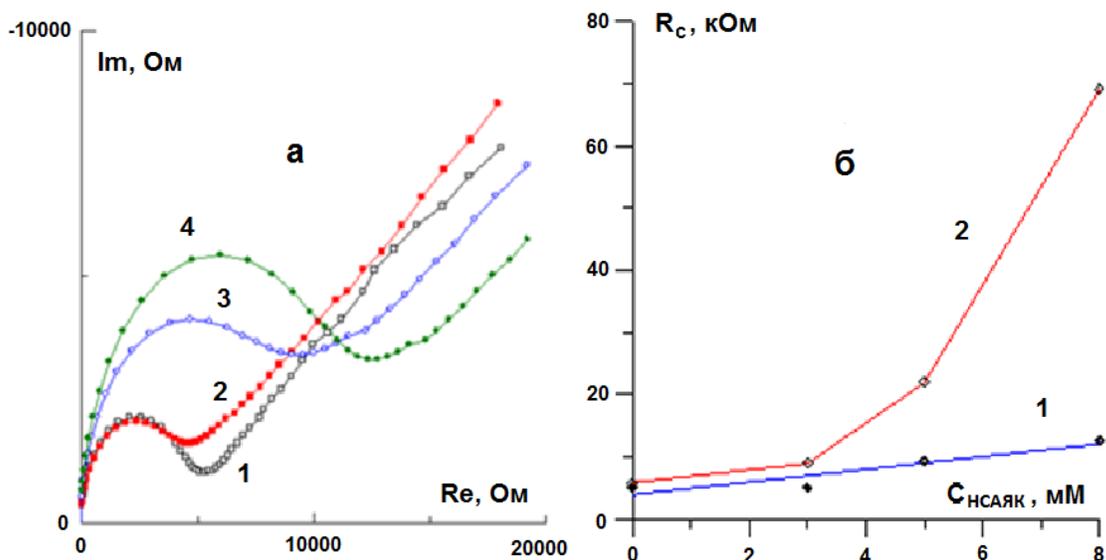
**Рисунок 3.** Импеданс М1 в 3,5% NaCl с добавками (в мМ) HCAЯK (а) или МБТ (б). 1 – без добавок, 2 – 3 HCAЯK, 3 – 5 HCAЯK, 4 – 8 HCAЯK, 5 – 1 МБТ, 6 – 1,5 МБТ, 7 – 2 МБТ, 8 – 4 МБТ



**Рисунок 4.** ЭЭС М1 в 3,5% NaCl: а – Рэндлса-Эршлера, б – электрод с покрытием.



**Рисунок 5.** Диаграмма Найквиста для М1 в 3,5% NaCl с добавками: а – 3 мМ HCAЯK + МБТ (мМ): 1 – 0,0; 2 – 0,6; 3 – 1,0; 4 – 1,5; б – 5 мМ HCAЯK + МБТ (мМ): 1 – 0,0; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5; в – 8 мМ HCAЯK + МБТ (мМ): 1 – 0,0; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 4,0



**Рисунок 6.** (а) Диаграмма Найквиста, полученная на меди в водном растворе, содержащем 3,5% NaCl+1,5 ммМ МБТ без (1) и с добавкой НСАЯК (в ммМ): 2 – 3; 3 – 5; 4 – 8. (б) Зависимость значений  $R_c$  от  $C_{НСАЯК}$  при фиксированной  $C_{МБТ}$ , ммМ: 1 – 1,5; 2 – 2,0.

**Таблица 3.** Влияние состава ИК на значение  $R_c$ , полученное путем расчета импеданса меди М1 в 3,5% NaCl.

НСАЯК (ммМ)+МБТ (ммМ)	$R_c$ , кОм
3,0..8,0+0,0	0,0
0,0+1,5	5,10
0,0+2,0	5,91
0,0+4,0	6,18
3,0+1,5	5,03
3,0+2,0	9,03
5,0+1,5	9,36
5,0+2,0	10,32
5,0+2,5	8,02
8,0+1,5	12,66
8,0+2,0	69,15
8,0+4,0	33,92

## Выводы

1. Сукцинат натрия способен ингибировать анодное растворение меди в нейтральных водных растворах при  $C_{\text{ин}} \geq 0,05$  мМ.
2. Более гидрофобные натриевые соли алкенилянтарных кислот (НСАЯК), содержащихся в антикоррозионной присадке КАП-25, эффективней сукцината натрия подавляет растворение меди, но в стабилизации пассивного состояния НСАЯК менее эффективна, чем анионы тридекановой или олеиновой кислот.
3. Пассивация меди в водных растворах карбоксилатов способна предотвратить её атмосферную коррозию на весьма длительный период, но в присутствии хлоридов защитные свойства НСАЯК заметно снижаются.
4. Методом СЭИ и с помощью прямых коррозионных испытаний показано, что добавки 2-МБТ, способного образовывать с медью труднорастворимые комплексные соединения, значительно улучшают защитные свойства НСАЯК в хлоридсодержащих средах, давая синергетический эффект.

## Список литературы

1. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects of metal protection by azoles, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, no. 3, 219–232. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)
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 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, 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)
6. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, N.N. Andreev, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Protection of copper by treatment with hot vaporous of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and their mixture, *Mater. Corros.*, 2018, **70**, no. 1, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366)
7. 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, **3**, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)

8. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin and J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFМ study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **503**, no. 1–2, 133–140. doi: [10.1016/S0022-0728\(01\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00384-9)
9. P. Wang, R. Qiu, D. Zhanga, Z. Lina 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)
10. Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов и Н.П. Андреева, Формирование адсорбционных слоев на меди из водных растворов лаурата натрия и их защитное действие во влажной атмосфере, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **4**, 26–32.
11. 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.*, 2015, **89**, no. 6, 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)
12. J.E.O. Mayne, The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron in the pH range 5–13, *In Proceed. of the 4th Europ. Symp. on Corros. Inhib. Ferrara (Italy)*, 1975, **1**, 1–5.
13. A.D. Mercer, The properties of carboxilates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions, *In Proceed. of the 5th Europ. Symp. on Corros. Inhib. Ferrara (Italy)*, 1980, **2**, 563–581.
14. 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)
15. 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)
16. P. Taheri, J. Wielant, T. Hauffman, J.R. Flores, F. Hannour, J.H.W. Dewit, J.M.C. Mol and H. Terryn, A comparison of the interfacial bonding properties of carboxylic acid functional groups on zinc and iron substrates, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, no. 4, 1904–1911. doi: [10.1016/j.electacta.2010.10.079](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.079)
17. 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)
18. 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)
19. 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**, 282–318. doi [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)

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. А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов и А.А. Колесникова, О защите от атмосферной коррозии алюминиевого сплава АД31 антикоррозионной присадкой КАП-25, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, **12**, 17–22.
22. R.A. Scherrer and S.M. Howard, Use of distribution coefficients in quantitative structure-activity relationships, *J. Med. Chem.*, 1977, **20**, no. 1, 53–58. doi: [10.1021/jm00211a010](https://doi.org/10.1021/jm00211a010)
23. Yu.I. Kuznetsov, I.A. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Adsorption of sodium tridecanoate on copper from aqueous solutions and copper protection from atmospheric corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 648–656. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-11](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-11)
24. А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов и Ю.И.Кузнецов, Влияние винилтриметоксисилана на эффективность пассивирующих пленок на модифицированной фосфонатами поверхности стали, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, **9**, 14–18.
25. L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on copper surface from phosphate solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 6807–6813. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.03.097](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.097).

## About the corrosion protection of copper by dicarboxylic acids

I.A. Kuznetsov\* and D.B. Vershok

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

\*E-mail: [anarenen@gmail.com](mailto:anarenen@gmail.com)

### Abstract

Some salts of dicarboxylic acids were investigated as corrosion inhibitors (CI) for copper in neutral chloride-containing solutions. One of them, sodium succinate, in borate buffer solution (pH 7.4) containing 10 mmol NaCl, decreases the value of passivation current density  $i_p$  and increases the local depassivation potential  $E_{ld}$ . Mixture of alkenylsuccinic acids sodium salts (SAS) with the number of carbon atoms in the alkenyl  $n_C=12-15$  (KAP-25) are more hydrophobic than sodium succinate and due to this show better protective properties. In the same solution, they decrease  $i_p$  at lower concentrations of  $C_{inh}$  and significantly increase  $E_{ld}$ . Another hydrophobic CI, sodium tridecanoate with  $n_C=12$ , showed better efficiency in stabilizing the passive state of copper. The passivation properties of the sodium oleate, well-known CI, also having a double bond, and SAS were shown to be close. In order to compare the efficiency of these CIs, accelerated corrosion tests were carried out in a humid atmosphere with daily condensation of moisture on copper samples passivated in aqueous solutions of SAS, sodium oleate or sodium tridecanoate. It was shown that in the absence of chlorides, the best protective properties were shown by the SAS solution, but if after passivation of copper samples they were immersed for 10 seconds in water containing 1 g/L NaCl, the protective properties of the SAS became weaker than those of sodium tridecanoate. To enhance the protection of copper by AS anions in the presence of chlorides, additives of 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT), capable of forming hard-soluble complexes with Cu(I), were used. Studies were carried out by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by corrosion tests. It was shown that in the 3.5% NaCl solution containing only SAS, the obtained hodographs were described by the equivalent electrical scheme of Randles-Erschler, and in the presence of 2-MBT the  $R_c-C_c$  chain characterizing the properties of the formed complex layer was added. Comparison of the calculated  $R_c$  values made it possible to identify the best CI compositions. It was shown that small additions of 2-MBT significantly enhance the protective effect of SAS, and a synergistic effect is observed: the composition of these CIs can be more effective than 2-MBT itself, which is little soluble in neutral media. The conclusion about mutual strengthening of copper protection by these CIs was confirmed by corrosion tests.

**Keywords:** protection of copper, dicarboxylic acids, EIS, corrosion inhibitors, 2-mercaptobenzothiazole.