

УДК 620.197.3

Защита меди и сплава МНЖ5-1 натриевой солью метилениантарной кислоты в водном хлоридном растворе

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

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им.А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071

*E-mail: anarenen@gmail.com

Аннотация

Изучено защитное и пассивирующее действие натриевой соли метилениантарной кислоты (итаконовой) и её композиции с 2-меркаптобензотиазолом на окисленной поверхности меди и медного сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с добавлением 0,01 М NaCl. Измерения адсорбции итаконата натрия при $E = 0,0$ В показали более высокие величины свободной энергии адсорбции на меди ($-\Delta G_a^0 = 65,4$ кДж/моль, чем на сплаве МНЖ5-1 ($-\Delta G_a^0 = 58,3$ кДж/моль. Такие значения ($-\Delta G_a^0$) предполагают хемосорбционное взаимодействие этого органического аниона с окисленной поверхностью электрода. Коррозионные испытания меди и сплава в 0,01 М хлоридном растворе в течение 7 суток показали, что максимальная степень защиты ($Z = 90-100\%$) наблюдается для 3 ммоль/л композиции исследуемого дикарбоксилата с натриевой солью 2-меркаптобензотиазола.

Ключевые слова: медный сплав, дикарбоксилаты, адсорбция, эллисометрия, изотерма Темкина, степень защиты.

Поступила в редакцию 17.07.24 г.; После доработки 23.07.2024 г.; Принята к публикации 25.07.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-68-81](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-68-81)

Введение

Медь и медные сплавы относятся к конструкционным материалам и активно используются во многих сферах промышленности: электротехнической, авиа-, машино-, приборо- и судостроении, при изготовлении пароводяной арматуры, художественных изделий, посуды. Высокая тепло- и электропроводность меди активно применяется в возобновляемых источниках энергии. Широкое применение медные сплавы находят в производстве ювелирных изделий, памятников и теплообменных аппаратах. Несмотря на относительно высокую коррозионную

стойкость меди и ее сплавов во многих средах и во влажной атмосфере, они корродируют, покрываясь патиной.

Поэтому разработка методов совершенствования защиты меди и ее сплавов от коррозии остается в настоящее время весьма актуальной. Одним из простых и доступных способов защиты любого металла от коррозии является внесение в среду, в которой он находится, органических ингибиторов коррозии (ОИК). Традиционно применяются на практике более полувека азолы – в частности, 1,2,3-бензотриазол (БТА), 5-толил-БТА или 5-галоген-БТА [1–4] или имидазолов 2-меркаптобензимидазол (2-МБТ).

Альтернативой азолам и их разнообразным производным, в качестве ОИК меди и её сплавов могут служить соли карбоновых кислот – монокарбоксилаты [5–10]. В экологическом плане последние более экономически выгодны и не оказывают сильного токсического воздействия на природу и живые организмы.

Ранее в работе [6] мы изучали натриевые соли олеиновой (ОЛН) и олеилсаркозиновой (ОЛС) кислот в качестве ОИК. Эти два соединения – ПАВы, активно используются в косметической и фармацевтической промышленности. Изучение адсорбции этих ОИК на меди при $E=0,0$ В показало, что величины свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) составляют 62 и 57 кДж/моль, соответственно для ОЛН и ОЛС. Эти энергии адсорбции в обоих случаях выше, чем у самого известного ОИК меди – БТА ($-\Delta G_a^0$) = 51 кДж/моль. Высокие значения ($-\Delta G_a^0$) говорят о достоверно доказанной хемосорбции анионов этих солей на электроде.

В последнее время появился интерес к исследованию ингибирующих свойств солей дикарбоновых кислот, как ОИК различных металлов в средах с рН близкому к нейтральному и при защите от атмосферной коррозии [11–18]. Наличие двух реакционноспособных карбоксильных групп в их молекулярных структурах и величина ($-\Delta G_a^0$) у дикарбоксилатов выше, чем у монокарбоксилатов. Исходя из этого, они способны к более высоким защитным и пассивирующим свойствам. В работе [16] исследовали 2,3-пирозиндикарбоновую кислоту (ПКК) отдельно и в смеси с йодидом калия как ОИК медных сплавов (90Cu–10Ni) и (70Cu–30Ni) в 2% растворе HCl. ПКК представляет собой ОИК смешанного типа с сильным анодным действием на сплаве (70Cu–30Ni) и катодным на сплаве (90Cu–10Ni). На основании гравиметрических измерений, электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации выявлена оптимальная концентрация ПКК (1,5 г/л). Для этой концентрации защита сплава (90Cu–10Ni) составляет 39%, а для сплава (70Cu–30Ni)–55%. Добавление 5 ммоль/л KI значительно повышает эффективность ПКК, для сплава (90Cu–10Ni) до 73% и для сплава (70Cu–30Ni) до 92%. Смесь ПКК+KI обладает синергетическим действием. Добавление KI к ПКК значительно усиливает адсорбцию органического иона. Синергетическое действие смеси также способствует компактности пассивных пленок на этих сплавах. Смесь

ПКК+КІ существенно снижает микроструктурную деградацию поверхности сплавов Cu–Ni, усиливая это воздействие в большей степени на сплав (70Cu–30Ni), чем на (90Cu–10Ni).

В этой работе мы исследуем итаконат натрия. В своем составе эта соль содержит кратную связь, метиленовый заместитель $=\text{CH}_2$ и две карбоксильные группы, за счет которых происходит процесс связывания с поверхностью электрода. Ранее К. Арамаки выявлял петлевой вид дикарбоксилат-иона при его адсорбции за счет двух атомов кислорода карбоксигрупп на поверхности оксида железа [9]. Такая конфигурация в адсорбционном слое не позволяет сформировать плотно упакованный слой. Однако монокарбоксилаты способны формировать плотноупакованные слои при расположении своих алкилов почти перпендикулярно к поверхности. В результате этот адслой выступает в роли эффективного барьера для агрессивных компонентов среды.

Целью работы является изучение адсорбционных, пассивирующих и защитных свойств итаконата натрия $\text{NaOOC}-\text{CH}_2(\text{C}=\text{CH}_2)\text{COONa}$ на меди и медном сплаве МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с добавлением 0,01 М NaCl. Была составлена композиция итаконата натрия с 2-МБТ в соотношении компонентов 4:1, соответственно, и исследована при поляризационных и коррозионных испытаниях в 0,01 М растворах хлорида натрия.

Материалы и методы

Рабочие электроды изготовлены из меди М1 и сплава МНЖ5-1, содержащего в %: 90,6–93,7 Cu; 5,0–6,5 Ni+Co; 1,0–1,4 Fe; 0,3–0,8 Mn; $\leq 0,5$ Zn; $\leq 0,15$ Si; $\leq 0,1$ Sn; $\leq 0,04$ P; $\leq 0,01$ S [19].

В исследованиях использовали метиленацетилную кислоту (CAS Number 97-65-4, Acros Organics). Натриевую соль готовили реакцией нейтрализации её раствором гидроксида натрия. Для эллипсометрических измерений применяли растворы с $C_{\text{инг}} = 10^{-8} - 10^{-10}$ М, для электрохимических и коррозионных исследований – концентраты 0,05 М.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности меди и сплава проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный от потенциостата потенциал электрода E и измерять эллипсометрический угол сдвиг 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.

При толщине однородной пленки d менее 10 нм справедливо уравнение, которое позволяет перейти от изменений Δ к степени заполнения поверхности θ [20, 21]:

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

где α – коэффициент пропорциональности, Δ_0 – значение угла для исходной поверхности, Δ – значение угла во время эксперимента.

Чтобы получить изотерму адсорбции соединения, в ячейку с боратным буфером pH 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого ОИК. Для каждой $C_{\text{инг}}$ угол Δ уменьшается во времени и через 60–80 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу углов ($-\delta\Delta$) для построения его зависимости от логарифма $C_{\text{инг}}$. Экспериментальная зависимость изменения угла Δ от $\log C_{\text{инг}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\theta = f(\ln C)$ и рассчитывается свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0$).

Адсорбция изученных соединений адекватно описывается полным уравнением Темкина:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + C \cdot B_{\text{max}}}{1 + C \cdot B_{\text{min}}} \quad (2)$$

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:

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

При определении ($-\Delta G_{a, \text{max}}^0$) и ($-\Delta G_{a, \text{min}}^0$), коэффициента f , B_{max} , и B_{min} использовали методику, описанную ранее в [22].

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с добавлением 0,01 М NaCl и определенных концентраций ОИК. Их получали на электродах из меди и сплава МНЖ5-1 в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 180–1000 и обезжиривали ацетоном.

После удаления воздушнообразованной плёнки оксидов металлов на образце (выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E = -0,6$ 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 ОИК, снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0,2 мВ/с.

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

Коррозионные исследования меди и сплава проводили в дистиллированной воде, содержащей 0,01 М NaCl и разной $C_{\text{инг}}$. Пластины металлов размерами 50×30×3 см перед опытом зачищали на абразивной бумаге различной зернистости (от 180 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Погрешность при взвешивании составляла 0,0005 г. Затем образцы помещали в хлоридные растворы с добавками дикарбоксилата различной $E_{\text{пт}}$ при комнатной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 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 ($K_{\text{инг}}$) и определяли степень защиты металла Z по формуле:

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

Результаты и их обсуждение

Адсорбционные исследования

Самопроизвольная пассивация меди и сплава МНЖ5-1 вызвана адсорбцией анионов ОИК на их поверхности. Оценка адсорбции нами была ранее проведена эллипсометрическим методом в чистом боратном буфере рН 7,4 при постоянном потенциале электрода $E = 0,0$ В [23]. В этих опытах при окислении электрода в течение 40–50 минут эллипсометрический угол сдвига фаз Δ перестает изменяться. Это позволяет при последующем введении в раствор итуконата натрия относить изменения Δ только к адсорбции его анионов на электроде.

На окисленной поверхности металла адсорбция итуконата натрия ($\log D = -6,25$), несмотря на их высокую гидрофильность (Таблица 1), протекает в области очень низких $C_{\text{инг}}$ (Рисунок 1, 1 и 2). На меди она начинается в области концентраций $C_{\text{инг}} = 0,1$ нмоль/л, а уже при 1 нмоль/л выходит на предельное заполнение поверхности. Значение свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) рассчитанное по ур. (2) составляет 65,4 кДж/моль (Таблица 2). На сплаве МНЖ5-1 адсорбция итуконата натрия снижается на порядок по сравнению с окисленной медью. Условное монослойное заполнение поверхности наступает при $C_{\text{инг}} = 10$ нмоль/л. Для адсорбции на окисленном сплаве в случае итуконата натрия

характерно полислоистое заполнение поверхности, показанное пунктирными линиями на Рисунке 1.

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 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	-0,40	-5,47	3,55; 5,69
Метиленянтарная кислота (итаконная) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	0,053	-6,25	3,56 4,37

Если в структуре метиленянтарной кислоты будет отсутствовать метиленовая группа, то получится янтарная кислота (Таблица 1). У последней коэффициент гидрофобности $\log P = -5,47$, отличается от метиленянтарной кислоты на 0,8. И уже этот фактор и отсутствие кратной связи с метиленовым радикалом сказывается на лучшей адсорбции сукцината натрия на меди и сплаве МНЖ5-1 при постоянном контролируемом потенциале $E = 0,0$ В.

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

Ингибитор	Металл	$-\Delta G_{a,\min}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{a,\max}^0$, кДж/моль	f
Сукцинат натрия	Медь	73,7	77,4	1,49
	МНЖ5-1	86,1	89,3	1,26
Итаконат натрия	Медь	61,0	65,4	1,76
	МНЖ5-1	54,7	58,3	1,43

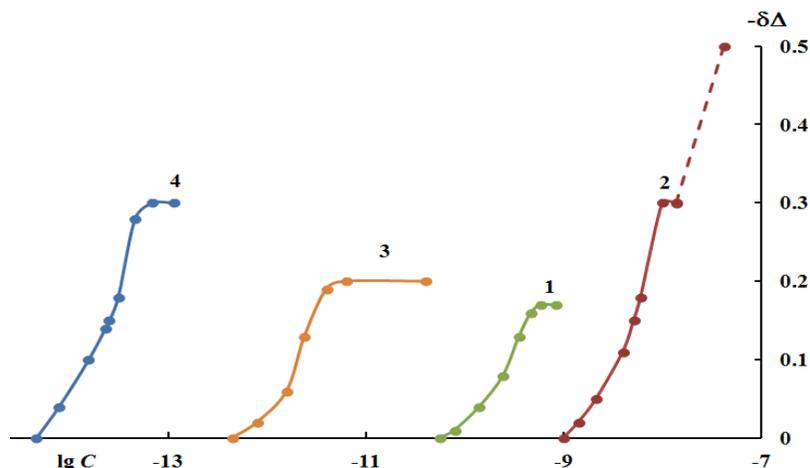


Рисунок 1. Зависимость изменения эллипсометрического угла (Δ) от логарифма $C_{\text{инг}}$ итаконата натрия на меди (1) и МНЖ5-1 (2), сукцината натрия на меди (3) и МНЖ5-1 (4) при $E=0,0$ В в боратном буфере pH 7,4. Рост комплексных соединений показан пунктиром.

На сплаве МНЖ5-1 адсорбция сукцинат-анионов начинается при $C_{\text{инг}}$ на 2,5 порядка меньших, чем на меди. Высокие значения $(-\Delta G_a^0)$ у сукцината натрия с окисленной поверхностью меди и сплава указывают на хемосорбцию этих соединений. Величины $(-\Delta G_a^0)$ исследованных анионов, рассчитанные по полной изотерме Темкина (уравнение 2) для сукцината натрия составляют, соответственно, 77,4 и 89,3 кДж/моль на меди и сплаве, соответственно. (Таблица 2). В этой таблице приведены свободные энергии адсорбции и для итаконата натрия.

Электрохимические исследования

Поляризационные измерения на меди показали, что с содержанием в рабочем растворе 0,25 ммоль/л итаконата натрия не происходит подавления пика анодного растворения меди i_p и $E_{\text{пт}}$ смещается в более отрицательную область [23]. Но при повышении $C_{\text{инг}}$ до 2 ммоль/л увеличивается $E_{\text{пт}}$ и i_p . Отсюда уже можно сделать вывод о формировании растворимых комплексов итаконат-анионов с Cu(I) .

Последующее увеличение $C_{\text{инг}}$ итаконата натрия приводило практически к подавлению пика анодного растворения и небольшому увеличению как $E_{\text{кор}}$ и $E_{\text{пт}}$ в сравнении с $C_{\text{инг}}=2$ ммоль/л.

Итаконат натрия при низкой $C_{\text{инг}}=0,13$ ммоль/л на сплаве повышает i_p первого пика в 2,5 раза по сравнению с фоновой кривой без облагораживания $E_{\text{пт}}$. Увеличение до $C_{\text{инг}}=0,25$ ммоль/л приводит к самопроизвольной пассивации электрода. Все последующие изучаемые $C_{\text{инг}}$ вплоть до 5 ммоль/л приводят к облагораживанию $E_{\text{пт}}$. Итаконат натрия в области концентраций $C_{\text{инг}}=0,13...2$ ммоль/л подавляет первый и второй пики анодного растворения, но

при $C_{\text{инг}} = 5$ ммоль/л присутствуют оба пика, аналогично тому, как это происходит при введении сукцината натрия той же концентрации. Этот факт снова подтверждает, что на сплаве итаконат анионы также формируют водорастворимые комплексы с катионами Cu(I) и Cu(II).

Поляризационные измерения на меди и медном сплаве, проведенные нами ранее в работе [23] показали, что при $C_{\text{инг}} = 0,5$ ммоль/л сукцината натрия снижается плотность тока анодной пассивации меди i_p и увеличивается $E_{\text{пт}}$ меди почти на 0,3 В. При возрастании $C_{\text{инг}}$ до 1,0 ммоль/л повышается i_p , а дальнейший рост $C_{\text{инг}}$ до 5,0 ммоль/л, хотя и улучшает способность сукцината натрия стабилизировать пассивное состояние меди, но i_p достигает 120 мкА/см². Это свидетельствует об образовании его анионами растворимых комплексов с Cu(I), препятствующих пассивации электрода. В отличие от меди, на сплаве МНЖ5-1 при $C_{\text{инг}} = 0,25$ ммоль/л происходит его самопроизвольная пассивация в области первого пика в присутствии сукцината натрия. При увеличении $C_{\text{инг}}$ до 1,5 ммоль/л величина $E_{\text{пт}}$ достигает 0,91 В. Но при $C_{\text{инг}} = 2$ ммоль/л она уменьшается до 0,69 В.

Можно предположить, что при повышении $C_{\text{инг}}$ сукцинат-анионы начинают образовывать водорастворимые комплексы с катионами металла, входящего в состав сплава. Это снижает их способность стабилизировать пассивное состояние МНЖ5-1. При этом самопроизвольная пассивация сплава не нарушается, второй пик плотности анодного тока немного увеличивается. Это говорит о том, что растворимые комплексы образуются не с катионами Cu(I). При возрастании до 5 ммоль/л не происходит уменьшения $E_{\text{пт}}$ в отличие от 2 ммоль/л, но существенно возрастает i_p первого пика анодного растворения, что подтверждает образование комплексов сукцинат-ионов с Cu(I).

При изучении композиции итаконата натрия с 2-МБТ на меди и сплаве в хлоридном буферном растворе проводили сравнение защитных и пассивирующих свойств смеси и индивидуального соединения.

При содержании итаконата натрия $C_{\text{инг}} = 0,25$ ммоль/л на меди не происходит подавления пика ее анодного растворения и $E_{\text{пт}}$ смещается в более отрицательную область. При повышении $C_{\text{инг}}$ до 2 ммоль/л $E_{\text{пт}}$ увеличивается, но при этом растет и i_p , из чего можно сделать вывод об образовании растворимых комплексов с Cu(I). Похожая ситуация наблюдалась и при увеличении $C_{\text{инг}}$ сукцината натрия до 5 ммоль/л.

Однако дальнейшее увеличение $C_{\text{инг}}$ 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 $C_{\text{инг}} = 2$ ммоль/л. Защитный эффект при $C_{\text{инг}} = 2$ ммоль/л составляет 0,08 В [23].

На Рисунке 2 приведены анодные поляризационные кривые меди для композиции итаконата натрия с 2-МБТ (4:1) на меди. При 0,5 ммоль/л подавляются

оба пика активного растворения и $E_{пт}$ смещается к 0,68 В. Дальнейшее увеличение $C_{инг}$ до 2 ммоль/л наблюдается защитный эффект.

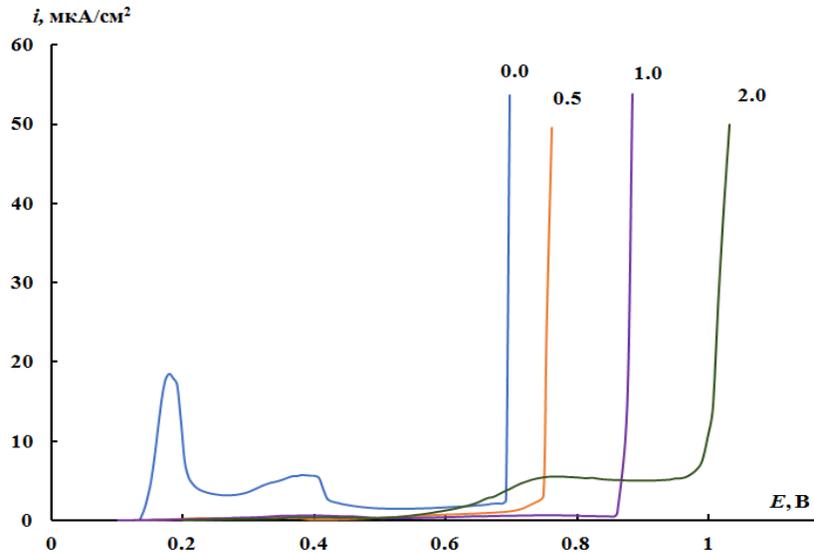


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе рН 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl без (1) и с добавкой при $C_{инг}$ композиции итаконата натрия + 2-МБТ (4:1) (указаны значения около кривых в ммоль/л).

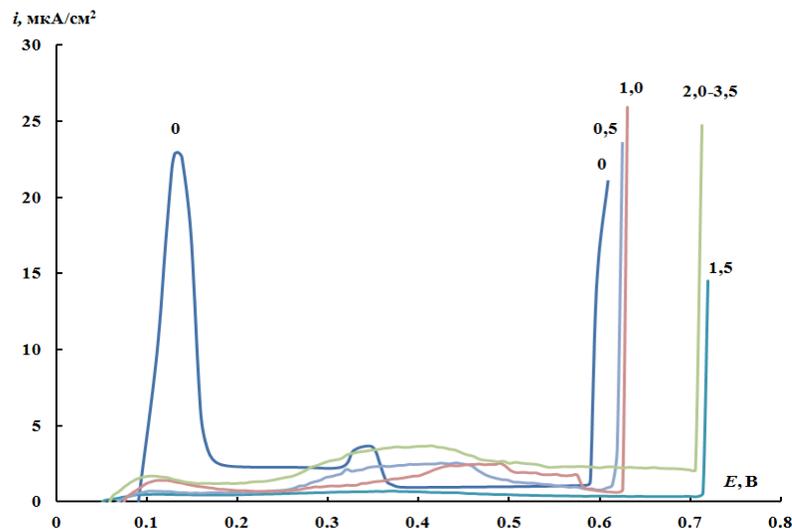


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ5-1 в боратном буферном растворе рН 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl без (1) и с добавкой при $C_{инг}$ композиции итаконата натрия + 2-МБТ (4:1) (указаны значения около кривых в ммоль/л).

Поляризационные исследования композиции итаконата натрия и 2-МБТ (4:1) на сплаве в хлоридном буферном растворе представлены на Рисунке 3. При введении $C_{инг} = 0,5$ ммоль/л смеси происходит самопроизвольный переход в пассивное состояние в области первого пика активного растворения с одновременным

облагораживанием $E_{пт}$ на 0,02 В. При этой же $C_{инг}$ итаконата натрия сплав также пассивен, но $E_{пт}$ не меняется в сравнении с фоновой кривой. При увеличении $C_{инг}$ до 1,5 ммоль/л приводит к смещению $E_{пт}$ к 0,72 В, с величиной защитного эффекта $\Delta E=0,14$ В. Это в 2 раза выше, чем для самого итаконата натрия. При переходе к $C_{инг}>1,5$ ммоль/л облагораживания $E_{пт}$ не наблюдается, но при высоких $C_{инг}$ происходит незначительное возрастание плотности тока в области второго пика активного растворения. Этот факт снова подтверждает, что итаконат-ионы также формируют водорастворимые комплексы с катионами Cu(II).

Анализируя результаты электрохимических исследований, можно отметить, что наблюдается взаимоусиление защитных свойств между итаконатом натрия и 2-МБТ в их смеси.

Возникает задача оценить защитную способность натриевой соли метилентартарной кислоты, а также ее композиции с 2-МБТ (4:1) по отношению к меди и сплаву МНЖ5-1 при коррозионных испытаниях в 0,01 М водном растворе хлорида натрия.

Рассмотрим ингибирующие свойства добавок итаконата натрия для защиты меди и ее сплава в растворе с содержанием 0,01 М NaCl (Таблица 3). Уже при введении 0,2 ммоль/л итаконата натрия в агрессивный раствор с пластинами меди, наблюдается ее защита $Z=34\%$. Однако, при дальнейшем увеличении $C_{инг}$ до 3 ммоль/л улучшения защиты, не происходит. На сплаве МНЖ5-1 во всем исследованном диапазоне концентраций (0,5–3,0 ммоль/л) не удалось получить защиту металла. Во всех случаях массовые потери выше, чем в отсутствии ингибитора.

Таблица 3. Коррозионные испытания меди и сплава МНЖ5-1 в растворе 0,01 М NaCl в течение 7 суток при естественной аэрации раствора при указанных $C_{инг}$.

$C_{инг}$, ммоль/л	Медь, Z, % Итаконат натрия	Медь, Z, % Итаконат натрия + 2-МБТ(4:1)	МНЖ5-1, Z, % Итаконат натрия + 2-МБТ(4:1)
0,20	34	–	–
0,50	27	34	65
1,0	21	52	74
1,5	22	68	89
2,0	22	78	90
3,0	–	90	96
4,0	–	94	100

Для композиции итаконата натрия с 2-МБТ (4:1) степени защиты исследуемых металлов уже выше, чем для самого индивидуального вещества. На меди при введении 0,5 ммоль/л композиции наблюдается $Z=34\%$, а при повышении $C_{\text{инг}}$ в 2 раза Z возрастает до 52%. Дальнейшее увеличение $C_{\text{инг}}$ монотонно повышает степень защиты Z до 90% для $C_{\text{инг}}=3$ ммоль/л.

В случае сплава МНЖ5-1, находящегося в 0,01 М растворе хлорида натрия (Таблица 3), использование композиции итаконата натрия с 2-МБТ (4:1) обеспечивает высокую степень защиты: она достигает 74% для $C_{\text{инг}}=1$ ммоль/л. При возрастании $C_{\text{инг}}=3$ ммоль/л степень защиты составляет 96%. Это максимальное значение степени защиты сплава, которое удалось получить для исследуемой композиции.

Выводы

1. Адсорбция натриевой соли метилентартарной кислоты на окисленной поверхности меди и сплава МНЖ5-1 в нейтральном буферном растворе pH 7,4 описывается полным уравнением Темкина со значениями свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$), превышающей 58 кДж/моль. Это свидетельствует о химической природе адсорбционного процесса итаконата натрия с поверхностью металла.
2. Анионы итаконата натрия и его композиция с 2-МБТ (4:1) способны пассивировать медь и ее сплав МНЖ5-1 в хлоридном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl и повышать 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 в течение 7 суток показали, что можно повысить защитные свойства итаконата натрия, используя его совместно с 2-МБТ. Эта ингибирующая смесь способна почти полностью подавить коррозию меди в 0,01 М растворе NaCl при $C_{\text{инг}}=4$ ммоль/л $Z=94\%$ и обеспечить полную степень защиты сплава МНЖ5-1 $Z=100\%$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. 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.corosci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corosci.2010.05.002)
2. M. Petrović Mihajlović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, no. 2, 1027–1053. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)

3. M.M. Antonijević and M.B. Petrović, Copper corrosion inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, **3**, no. 1, 1–28. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
4. I. Merimi, A. Bitari, Y. Kaddouri, N. Rezki, M. Mounir, R. Touzani and B. Hammouti, Metal Corrosion Inhibition by Triazoles: A Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 524–540. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-4)
5. 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)
6. 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**, no. 6, 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)
7. 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**, no. 22, 11281–11288. doi: [10.1021/la701434e](https://doi.org/10.1021/la701434e)
8. 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**, no. 8, 657–667. doi: [10.5006/1.3290298](https://doi.org/10.5006/1.3290298)
9. K. Aramaki and T. Shimura, Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, no. 2, 313–328. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00156-2)
10. 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**, no. 5, 2696–2715. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)07957-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07957-9)
11. 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)
12. 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)
13. 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**, no. 6, 463–471. doi: [10.1179/1743278212Y.0000000030](https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000030)
14. R.C. Pemberton, A.D. Mercer, E.J. Wright and J.G.N. Thomas, Sodium sebacate-benzotriazole mixtures as inhibitors in neutral solutions, in: *Proceedings of the Sixth European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 1985, 1241–1254.
15. 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**, no. 4, 1022–1034. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-13)

-
16. I.C. Ukaga, P.C. Okafor, I.B. Onyeachu, A.I. Ikeuba and D.I. Njoku, The inhibitive performance of 2,3-pyrazine dicarboxylic acid and synergistic impact of KI during acid corrosion of 70/30 and 90/10 copper-nickel alloys, *Mater. Chem. Phys.*, 2023, **296**, 127313. doi: [10.1016/j.matchemphys.2023.127313](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127313)
 17. U. Rammelt, S. Koehler and G. Reinhard, Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 11, 3515–3520. doi: [10.1016/j.corsci.2011.06.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.023)
 18. V.N. Esenin and L.I. Denisovich, Comparative assessment of the effect of dicarboxylic acid salts on the contact corrosion of metals in an aqueous-glycolic solution, *Rus. J. Appl. Chem.*, 2009, **82**, no. 9, 1558–1564. doi: [10.1134/s1070427209090109](https://doi.org/10.1134/s1070427209090109)
 19. ГОСТ 492–2006, Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.
 20. R.M. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977, 529 p.
 21. 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)
 22. 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)
 23. Ю.И. Кузнецов, И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина, Защита меди и сплава МНЖ5-1 от коррозии солями янтарной и алкенилянтарных кислот в хлоридном растворе, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, no. 4, 114–130. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-114-130)

Protection of copper and MNZh5-1 alloy by sodium salt of methylenesuccinic acid in an aqueous chloride solution

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

The adsorption, protective and passivating effect of the sodium salt of methylenesuccinic acid and its composition with 2-mercaptobenzothiazole on the oxidized surface of copper and copper alloy MNZh5-1 in a neutral solution has been studied. Adsorption measurements show a higher free energy of adsorption ($-\Delta G_a^0$) = 65,4 kJ/mol on copper than on the MNZh5-1 alloy ($-\Delta G_a^0$) = 58,3 kJ/mol at $E=0,0$ V. These values ($-\Delta G_a^0$) indicate the chemisorption interaction of the organic anion with the oxidized electrode surface. Corrosion tests in a chloride solution of copper and its alloy for 7 days showed that the maximum degree of protection ($Z=90-100\%$) is observed for a 3 mmol/L composition of the investigated dicarboxylate with the sodium salt of 2-mercaptobenzothiazole.

Keywords: *copper alloy, dicarboxylates, adsorption, ellipsometry, Temkin isotherm, degree of protection.*