

УДК 620.197.3

Влияние добавок бензоата натрия на защитные свойства медного сплава МНЖ 5-1 в водных хлоридных растворах

М.О. Агафонкина* и Н.П. Андреева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

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

Абстракт

В работе рассмотрено влияние добавок бензоата натрия (БН) к известным ингибиторам коррозии меди – 1,2,3-бензотриазолу (БТА) и лаурату натрия (ЛН) в нейтральных хлоридных растворах. Показано, что добавление БН к этим соединениям повышает защитные свойства БТА и ЛН на медном сплаве МНЖ5-1. Из результатов поляризационных измерений следует резкое смещение потенциала локальной депассивации в положительную сторону при совместном применении БТА с БН при их эквимольарном соотношении. По результатам коррозионных испытаний обе изучаемые эквимольарные композиции с БН защищают медный сплав от коррозии в 3%-ном растворе хлорида натрия.

Ключевые слова: *коррозия, ингибирование, локальная депассивация, медный сплав, бензотриазол, бензоат натрия, лаурат натрия, свободная энергия адсорбции, степень защиты.*

Поступила в редакцию 07.06.2025 г.; После доработки 09.06.2025 г.; Принята к публикации 24.06.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-70-79](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-70-79)

Введение

Медь и медные сплавы относятся к конструкционным материалам и активно используются во многих отраслях промышленности. Благодаря высокой тепло- и электропроводимости медь применяется в системах возобновляемых источников энергии. Широкое применение сплавов меди можно отметить в производстве труб, судостроении, электротехнических изделиях и теплообменных аппаратах. Несмотря на высокую коррозионную стойкость меди во многих средах, в том числе во влажной атмосфере, она корродирует, покрываясь патиной.

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

В работе [11] изучена эффективность и адсорбционное поведение 4-амино-3-метил-1,2,4-триазол-5-тион (АМТТ) и 3-метил-1,2,4-триазол-5-тион (МТТ) в качестве ИК для Cu-30Ni в 3% растворе NaCl. Оба триазола можно считать ИК смешанного типа с анодным контролем для процесса ингибирования коррозии медно-никелевого сплава. Эффективность ингибирования этих ИК увеличивалась с концентрацией, достигая максимума 96,8% для АМТТ и 94,9% для МТТ при 1 ммоль/л. Было обнаружено, что АМТТ более эффективен в качестве ИК, чем МТТ, из-за наличия аминогруппы внутри его молекулы. Оба соединения адсорбируются на медно-никелевой поверхности, полученный результат можно описать изотермой Ленгмюра. Эти результаты доказывают, что триазолы способны предотвращать коррозионное разрушение в нейтральных средах.

Кроме азолов и их производных, в качестве ИК меди и её сплавов широко известны соли карбоновых кислот [11–14]. В сравнении с азолами эти соединения более экономически выгодны и менее токсичны. В работе [15] изучена соль фолиевой кислоты (фолат натрия) как экологически чистый и нетоксичный ИК меди в 3,5% растворе NaCl. Электрохимическая импедансная спектроскопия, поляризационное сопротивление и измерения потери веса показывают, что эффективность ИК увеличивается с ростом концентрации (наивысшее значение – 96% было зарегистрировано для 16 ммоль/л раствора фолата натрия через 24 часа). Стандартная свободная энергия адсорбции, полученная с использованием модели Ленгмюра (–27,5 кДж/моль), предполагает, что может иметь место физическая адсорбция. Поверхность меди после погружения в присутствии и в отсутствии ИК была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и микроскопических фотографий. Защита меди с помощью фолата натрия оказалась перспективным методом, который заслуживает дальнейшего развития.

Известно, что нитриты и бензоаты обладают свойством замедлять анодные реакции. Определённые соединения – соли аминов и защищённые бензойной кислотой эфиры хромовой кислоты – способны значительно замедлить кинетику катодных реакций. Исследования подтверждают существенное понижение скорости анодных реакций при нахождении с ними аминов и их солей. Стоит отметить, что эффект от применения чистых аминов значительно выше, чем от применения их солей [16].

Наиболее известным ИК среди ароматических карбоновых кислот является бензоат натрия (БН), способный замедлять коррозию железа, меди и алюминия [17].

БН хотя и стимулирует растворение железа из активного состояния, способен адсорбироваться на окисленной поверхности, замедляя коррозию. При этом толщина адсорбированного БН может не превышать 0,1 молекулярного слоя.

Усилить защитную способность ИК, например, силана можно небольшими добавками БН, созданная композиция способна пассивировать низкоуглеродистую сталь и усилить ингибирование депассивации её хлоридом [18].

В нашей работе изучались добавки БН к известным ИК меди и ее сплавов в нейтральных растворах. Исследования проводили гравиметрическими и поляризационными методами. В работе были созданы ингибирующие композиции БТА и БН, лаурата натрия (ЛН) и БН в разных соотношениях и изучена их защитная способность в 3%-ном растворе хлорида натрия на пластинах сплава МНЖ 5-1.

Материалы и методы

Работа проводилась на электродах из медно-никелевого сплава МНЖ5-1 состава 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 коммерческие соединения – лаурат натрия (додеканоат натрия) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$, толилбензотриазол $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$, бензотриазол $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, бензоат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.

Все соединения хорошо растворимы в водных растворах до 50 ммоль/л. Значения pH рабочих растворов находятся в пределах 6,1 – 7,2.

Электрохимические исследования заключались в записи анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с 0,01 М NaCl и определенных концентраций ИК. Эти кривые получали на электродах из МНЖ5-1 в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 400–1000 и обезжиривали ацетоном. После удаления воздушнообразованной плёнки оксидов металлов выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при $E = -0,65$ В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$. После установления новой величины $E_{\text{кор}}$, формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор органических молекул ИК, снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью развёртки потенциала 0,2 мВ/с.

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

Коррозионные исследования пластин металла проводили в дистиллированной воде, содержащей 3% NaCl и разные $C_{ин}$. Пластины медного сплава размерами 50×30×3 мм 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 хлоридный раствор с добавками ИК различной $C_{ин}$ при комнатной температуре $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ и естественной аэрации раствора. По истечении 10 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 ($K_{ин}$) и определяли степень защиты металла Z по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{ин}}{K_0} \cdot 100\%$$

Для проведения коррозионных испытаний металлов были приготовлены смеси БН с БТА и БН с ЛН в соотношении 1 : 1 и 1 : 3, соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Защита металла от разрушения в агрессивном растворе может быть предотвращена формированием на поверхности металла адсорбционных пленок. Этот процесс был нами рассмотрен с помощью оптического метода измерения адсорбции – эллипсометрии.

Ранее в работах было изучено адсорбционное поведение БТА и ЛН на окисленной поверхности медного сплава в нейтральном боратном буферном растворе [20]. Эти исследования проводили при постоянном наложении потенциала $E = 0,0$ В (Рисунок 1). Результаты адсорбционных измерений описаны по уравнению Темкина с величинами свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_a^0) = 72,3$ и 64 кДж/моль для ЛН и БТА, соответственно. Такие высокие значения свободных энергий адсорбции доказывают хемосорбционное взаимодействие аниона ИК с металлической поверхностью электрода [20].

На следующем этапе исследования проводились поляризационные измерения в нейтральном боратном буферном растворе рН 7,4 с 0,01 моль/л хлорида натрия. При введении 1 ммоль/л БТА на анодной поляризационной кривой сплава МНЖ5-1 отсутствуют оба анодных пика, характерные для фоновой поляризационной кривой (Рисунок 2). Токи активного растворения не превышают значения 2 мкА/см². При этом $E_{пт}$ на 50 мВ меньше, чем в случае отсутствия БТА. При 1 ммоль/л БН на анодной поляризационной кривой присутствуют оба пика активного растворения, но их значения плотности тока ниже, чем у фоновой кривой. Необходимо отметить, что $E_{пт}$ у БН практически сопоставим с $E_{пт}$ фона.

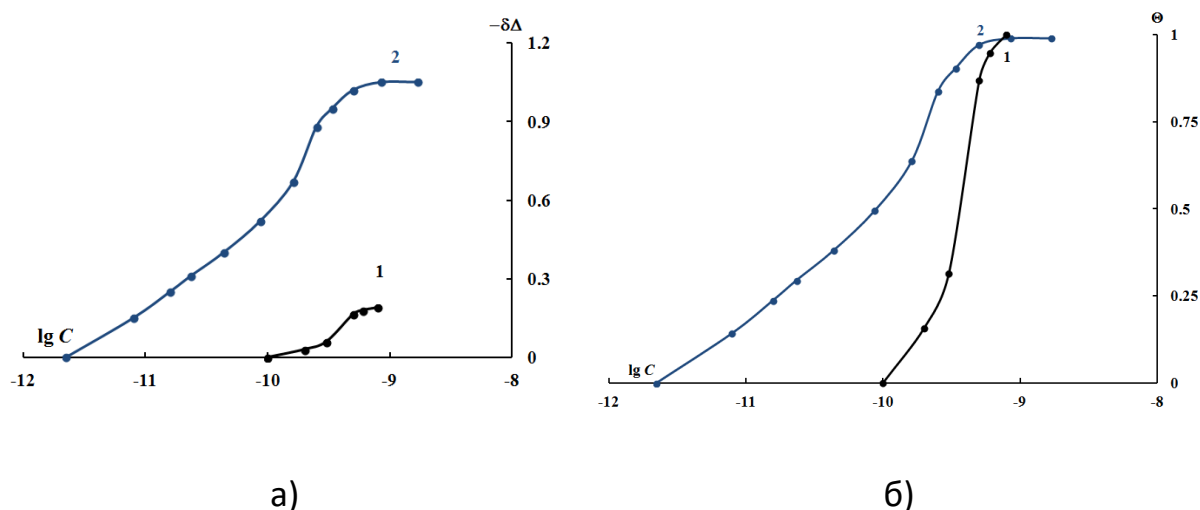


Рисунок 1. Зависимость изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) (а) и степени заполнения Θ (б) от логарифма концентрации БТА (1) и ЛН (2) на окисленной поверхности МНЖ5-1 при $E = 0,0$ В в боратном буферном растворе рН 7,4.

Совместное введение БТА и БН в эквимольном соотношении значительно облагораживает как $E_{\text{кор}}$, так и $E_{\text{пт}}$. Потенциал свободной коррозии в этом случае изменяется с 0,08 В (для БН), 0,11 В (для БТА) до 0,17 В (БТА+БН эквимольная смесь). В таком случае можно с уверенностью сказать о взаимном усилении одного компонента другим.

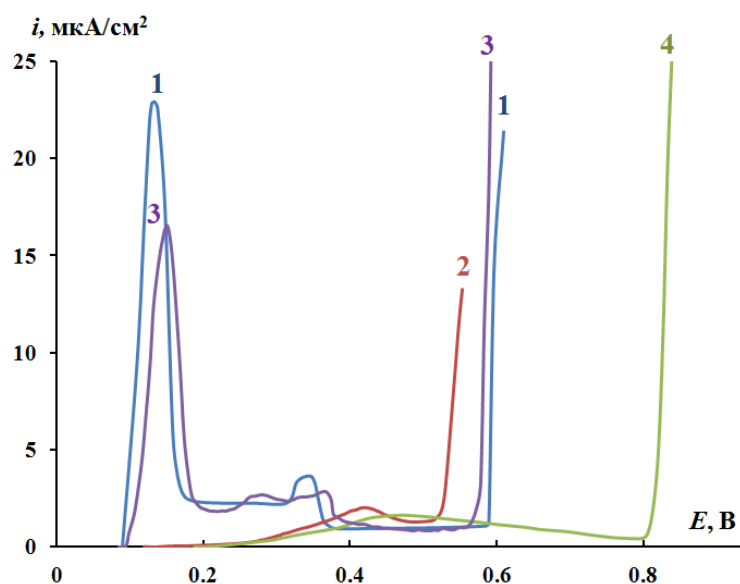


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые МНЖ5-1 в боратном буферном растворе рН 7,4 с 0,01 М хлорида натрия (1), 1 ммоль/л БТА (2), 1 ммоль/л БН (3) и 1 ммоль/л БТА + БН (1 : 1) (4).

В присутствии 1 ммоль/л ЛН сплав МНЖ5-1 самопроизвольно пассивируется, отсутствуют оба анодных пика, характерные для поляризационной кривой в отсутствие ИК (Рисунок 3). Токи активного растворения в этом случае не превышают $1,1 \text{ мкА/см}^2$. При этом $E_{\text{пт}}$ на 20 мВ меньше, чем в случае фона. Совместное применение ЛН и БН в эквимольном соотношении значительно облагораживает как $E_{\text{кор}}$ без сдвига $E_{\text{пт}}$. Потенциал свободной коррозии в этом случае изменяется с 0,10 В (для ЛН) до 0,16 В для эквимольной композиции ЛН + БН.

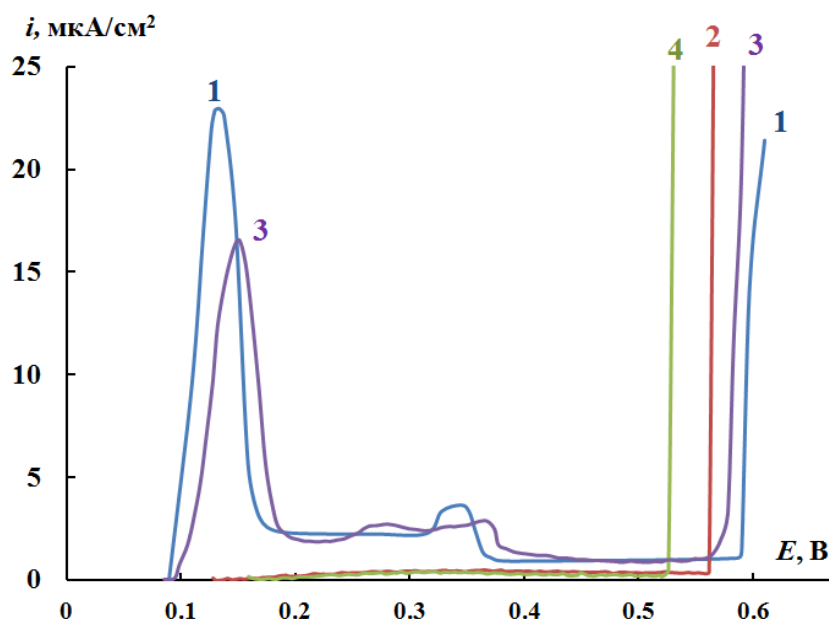


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые МНЖ5-1 в боратном буферном растворе pH 7,4 с 0,01 М хлорида натрия (1), 1 ммоль/л ЛН (2), 1 ммоль/л БН (3) и 1 ммоль/л ЛН + БН (1:1) (4).

Из сравнения анодных поляризационных кривых сплава с БТА и ЛН, можно прийти к выводу, что ИК комплексообразующего типа – БТА обладает лучшим защитным действием при использовании с БН, чем более гидрофобный ЛН. Вероятно, это вызвано тем, что образующиеся поверхностные комплексы катионов меди с бензотриазолят-анионами имеют более прочную связь с поверхностью, чем в случае ЛН.

Завершающим этапом работы явилось проведение коррозионных испытаний в 3%-ном водном хлоридном растворе в течение 10 суток. Как видно из таблицы введение 5 ммоль/л БТА приводит к степени защиты МНЖ5-1 57%, а увеличение $C_{\text{ин}}$ вдвое приводит к незначительному улучшению защиты $Z = 63\%$. Применение толилБТА сопоставимо с применением самого БТА, их степени защиты при аналогичных концентрациях практически равны. Создание ингибирующей композиции БТА с БН при разных соотношениях компонентов показало в обоих случаях гораздо более высокую защиту медного сплава, чем самим БТА. Так, при

введении 10 ммоль/л эквимольной смеси БТА+БН степень защиты сплава составляет 97%. Присутствие БТА в большем количестве в композиции повышает степень защиты до 98%.

Изучение более гидрофобного соединения ЛН показало, как и ожидалось в условиях более длительного проведения эксперимента, более высокий защитный эффект, чем у БТА. При $C_{\text{ин}} = 5$ ммоль/л степень защиты $Z = 85\%$, при повышении до 10 ммоль/л Z увеличивается до 91%. При ингибировании ЛН совместно с БН в эквимольном соотношении степень защиты сплава вырастает до 97% при 10 ммоль/л.

Таблица. Значения коэффициента гидрофобности $\lg P$, потеря массы образца, скорость коррозии и степень защиты МНЖ 5-1 в 3 %-ном растворе хлорида натрия с различными концентрациями ИК при продолжительности эксперимента 10 суток.

Ингибитор	$\lg P$	$C_{\text{ин}}, \text{ммоль/л}$	$\Delta m, \text{г}$	$K, \text{г/м}^2 \cdot \text{сут}$	$Z, \%$
Фон	–	0	–0,0142	0,68	–
БТА	1,34	5	–0,0060	0,29	57
		10	–0,0053	0,25	63
ТолилБТА		5	–0,0065	0,31	54
		10	–0,0054	0,26	62
БТА + БН (1:1)		10	–0,0005	0,02	97
БТА + БН (3:1)		10	–0,0003	0,015	98
ЛН	5,03	5	–0,0022	0,10	85
		10	–0,0012	0,06	91
ЛН + БН (1:1)		5	–0,0011	0,05	93
		10	–0,0005	0,02	97
ЛН + БН (3:1)		10	–0,0011	0,05	93

Выводы

1. Введение бензоата натрия к бензотриазолу и лаурату натрия повышает пассивирующую и защитную способность последних на медном сплаве МНЖ 5-1 в нейтральном хлоридном буферном растворе. Изменяется не только потенциал локальной депассивации, но и потенциал свободной коррозии.
2. Практически полной защиты сплава от коррозионного разрушения можно добиться введением эквимольной композиции бензотриазола с бензоатом

натрия или лаурата натрия с бензоатом натрия при $C_{\text{ин}} = 10$ ммоль/л в 3%-ном водном растворе хлорида натрия в течение 10 суток.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Список литературы

1. N. Kovačević, I. Milošev and A. Kokalj, How relevant is the adsorption bonding of imidazoles and triazoles for their corrosion inhibition of copper, *Corros. Sci.*, 2017, **124**, 25–34. doi: [10.1016/j.corsci.2017.04.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.021)
2. N.K. Allam, A.A. Nazeer and E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 961–969. doi: [10.1007/s10800-009-9779-4](https://doi.org/10.1007/s10800-009-9779-4)
3. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
4. M. Petrović Mihajlović 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. S.M. Milić, M.M. Antonijević and M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 1228–1237. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
6. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)
7. H. Huang, Z. Wang, Y. Gong, F. Gao, Z. Luo, S. Zhang and H. Li, Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3.5wt% sodium chloride solution, *Corros. Sci.*, 2017, **123**, 339–350. doi: [10.1016/j.corsci.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.009)
8. H. Otmacic Curkovic, E. Stupnisek-Lisac and H. Takenouti, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 2, 398–405, doi: [10.1016/j.corsci.2009.09.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.026)
9. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin and J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **503**, 133–140. doi: [10.1016/S0022-0728\(01\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00384-9)
10. M. Ohsawaa and W. Suetaka, Spectro-electrochemical studies of the corrosion inhibition of copper by mercaptobenzothiazole, *Corros. Sci.*, 1979; **19**, no 10, 709–722. doi: [10.1016/S0010-938X\(79\)80142-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80142-0)
11. G. Rajkumar and M.G. Sethuraman, Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode, *Thin Solid Films*, 2014, **562**, 32–36. doi: [10.1016/j.tsf.2014.03.074](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.074)

-
12. G. Chan-Rosado and M.A. Pech-Canul, Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid, *Corros. Sci.*, 2019, **153**, 19–31. doi: [10.1016/j.corsci.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.033)
 13. F. Capriolim, A. Martinellim, V. DiCastrom and F. Decker, Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **693**, 86–94. doi: [10.1016/j.jelechem.2013.01.025](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.025)
 14. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Inhibitor Properties of Carboxylates and Their Adsorption on Copper from Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, **89**, no. 6, 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)
 15. H. Kwiatkowski, S. Krakowiak и Ł. Gawel, Vitamin B9 as a new eco-friendly corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution, *Ind. Eng. Chem.*, 2025, **142**, 282–292. doi: [10.1016/j.jiec.2024.07.035](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.07.035)
 16. Н.В. Данякин и А.А. Сигида, Способы и механизмы применения ингибиторов коррозии металлов и сплавов, Auditorium, 2017
 17. Yu.I. Kuznetsov, Organic inhibitors of Corrosion of Metals, New York and London: Plenum Press, 1996, 283P.
 18. А.М. Семилетов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов и Н.П. Андреева, Об усилении пассивации стали водными растворами [3–(2-аминоэтиламино)пропил]триметоксисилана, *Журнал физической химии*, 2015, **89**, no 12, 1915–1922. doi: [10.7868/S0044453715120262](https://doi.org/10.7868/S0044453715120262)
 19. ГОСТ 492–2006 Никель, сплавы никелевые и медно–никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.
 20. М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов и Н.П. Андреева, Адсорбция анионов карбоновых кислот на сплаве МНЖ5–1 из нейтральных водных растворов, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, no. 8, 29–35. doi: [10.31044/1813-7016-2019-0-8-29-34](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-8-29-34)

The effect of sodium benzoate additives on the protective properties of MNZh-5-1 copper alloy in aqueous chloride solutions

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

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect, 31-4, 119071 Moscow, Russia

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

Abstract

The effect of sodium benzoate (BS) additives on known copper corrosion inhibitors 1,2,3-benzotriazole (BTA) and sodium laurate (LS) in neutral chloride solutions is considered. It has been shown that the addition of BTA to these compounds increases the protective properties of BTA and LS on the MNZh-5-1 copper alloy. According to polarization measurements, there is a sharp shift in the potential of local depassivation in the case of combined use of BTA with BS at their equimolar ratio. According to the results of corrosion tests, both studied equimolar compositions with BS protect the copper alloy from corrosion in a 3% NaCl solution.

Keywords: corrosion, inhibition, local depassivation, copper alloy, benzotriazole, sodium benzoate, sodium laurate, free energy of adsorption, degree of protection.