

ИНГИБИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2007 Е.А. Скрыпникова, И.С. Бочарова, С.А. Калужина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Изучено влияние бензотриазола (БТАН) на локальную анодную депассивацию меди в щелочных (рН=12) и слабощелочных гидрокарбонатных (рН=8,4) средах, содержащих в качестве активатора хлорид ионы. Показано, что БТАН проявляет защитные свойства в отношении питтинговой коррозии меди при $C_{\text{инг}}, 4.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л в щелочно-хлоридной системе; и $C_{\text{инг}}, 8.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л в гидрокарбонатно-хлоридном растворе. Высказаны предположения о механизме ингибирующего действия БТАН и его зависимости от величины рН.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование меди в технологическом оборудовании обычно связывают с её высокой общей коррозионной стойкостью [1,2]. Вместе с тем не следует забывать, что для нее характерны локальные типы коррозии, возникающей при контакте твердой фазы с жидкой средой в виде природных вод [3,4]. Среди последних важная роль отводится питтинговой коррозии (ПК), которая развивается на меди и ее сплавах в щелочных и мягких карбонатных водах в присутствии Cl^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} – ионов [4].

Известно, что для подавления ПК в системах замкнутого цикла, наряду с электрохимической защитой, часто применяют органические и неорганические ингибиторы, механизмы действия которых существенно различны [1]. Наибольшее практическое применение среди органических ингибиторов коррозии меди нашли гетероциклические соединения ряда азолов, благодаря серии их полезных свойств – хорошей растворимости в воде, высокой термической стабильности, экологичности, экономичности и т.д. [5].

В настоящей работе было проанализировано влияние одного из представителей ряда азолов (бензотриазола) на локальную анодную депассивацию меди в щелочных растворах и слабощелочных гидрокарбонатных средах, содержащих хлорид-ионы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в стандартной стеклянной трехэлектродной электролитической ячейке

в форме стакана ($V=0.250$ л) с неразделенными катодным и анодным пространствами. В качестве исследуемого электрода применяли армированный в эпоксидную смолу медный образец (марки М1, 99.9 масс.% Cu), имеющий рабочую поверхность $S = 7.85 \cdot 10^{-5}$ м². Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ($E = 0.200$ В), находящийся в электролитическом ключе, заполненном рабочим раствором при 20 °С, и заканчивающимся капилляром Габера – Луггина. Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод.

Фоновыми электролитами были: I - 0.01 М NaOH + 0.01 М NaCl (рН=12) и II - 0.1 М NaHCO₃ + 0.01 М NaCl (рН=8.4). Концентрацию добавки (БТАН) в обеих системах варьировали в пределах от $8.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л до $8.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Рабочие растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов марки х.ч. Все эксперименты осуществляли в естественно аэрируемых растворах при 20 ± 2 °С.

Основными методами исследования были выбраны инверсионная (ИВА) и циклическая (ЦВА) вольтамперометрия, хроноамперометрия, микроскопия. Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5827М при скорости развертки потенциала 4мВ/с. Контроль за состоянием поверхности меди после эксперимента осуществляли на микроскопе МБС-2 (при увеличении „7) и МИМ-7 (при увеличении „500).

Перед каждым опытом поверхность электрода зачищали наждачной бумагой с постоянно уменьшающимся радиусом зерна, обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После погруже-

ИНГИБИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

ния в электролит электрод катодно поляризовали при $E = -1.000$ В в течение 10 минут и затем снимали анодные потенциодинамические кривые (АПК) или цикловольтамперограммы (ЦВА) в диапазоне потенциалов $(-1.000) \text{ до } (+0.800)$ В. Все значения потенциалов даны в пересчете на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

В качестве основных количественных показателей ПК меди были выбраны следующие величины: потенциал питтингообразования ($E_{\text{ПО}}$), стойкость к ПК ($GE_{\text{ПО}} = E_{\text{ПО}} - E_{i=0}$) и индукционный период ПК ($w_{\text{инд}}$), которые определяли по традиционным методикам, описанным в [6,7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [8], что ответственными за сложную форму анодных участков поляризационной кривой меди в щелочно-хлоридном фоновом растворе (I система) являются: Cu_2O , CuCl , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Одновременно было показано, что медь в исследуемой системе подвергается питтинговой коррозии при $E_{\text{ПО}} > E_{i=0}$. Об этом свидетельствуют 1) петля гистерезиса анодных токов; 2) результаты хроноамперометрических исследований ($E_{\text{ПО}} = 0.580$ В) (рис. 1). Полученные электрохимические данные подтверждены микроскопическими наблюдениями, согласно которым поверхность металла после снятия вольтамперограмм была покрыта черной рыхлой пленкой, под которой присутствовали скопления мелких питтингов. (рис. 2а).

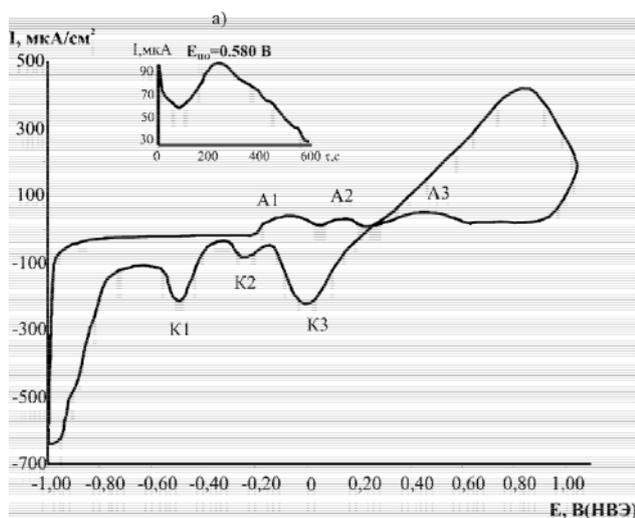


Рис. 1. Вольтамперограмма меди (при скорости разворота 4мВ/с) и хроноамперограмма (а) при $E_{\text{ПО}} = 0.580$ В в растворе $0.01\text{M NaOH} + 0.01\text{M NaCl}$, где А1/К1 – $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, А2/К2 – Cu/CuCl , А3/К3 – $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO .

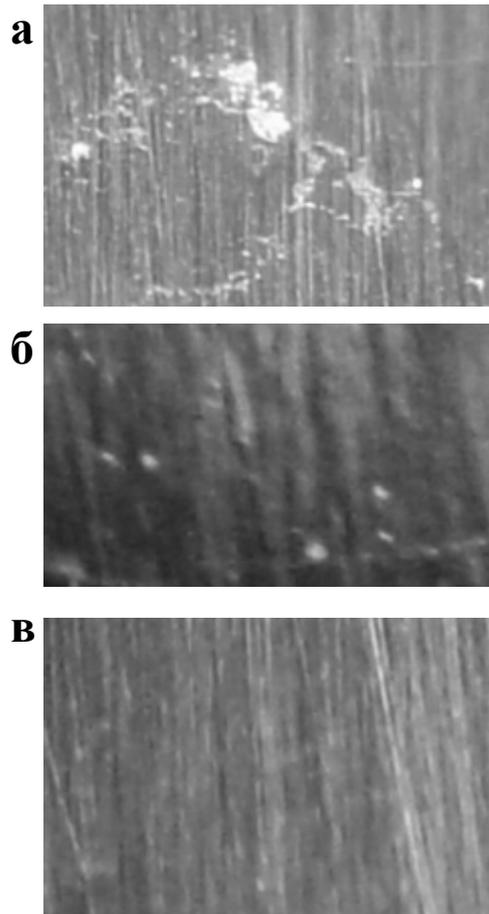


Рис. 2. Локальные поражения поверхности меди в (а), $0.01\text{M NaOH} + 0.01\text{M NaCl}$ (б) $0.01\text{M NaOH} + 0.01\text{M NaCl} + 8,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л БТАН, (в) $0.01\text{M NaOH} + 0.01\text{M NaCl} + 4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л БТАН (увеличение „7“).

Для более полной характеристики процесса ПК были использованы величины индукционного периода ПО ($w_{\text{инд}}$) и стойкости к ПК ($GE_{\text{ПО}} = E_{\text{ПО}} - E_{i=0}$), которые в исследуемой системе составили 80 с и 0.640 В соответственно.

Ранее [9] было доказано, что механизм процесса, развивающегося под действием хлорид-ионов на меди, соответствует модели галогенидных зародышей Т. Окада [10]. Согласно последней нарушение пассивного слоя является результатом адсорбции Cl^- -ионов на отдельных центрах, с моментальным прорастванием вглубь пассивного слоя до поверхности металла, затем происходит быстрое растворение металла через незащитный слой CuCl .

При введении в фоновый щелочно-хлоридный электролит $\text{C}(\text{БТАН}) = 8.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л происходит изменение формы анодной поляризационной кривой, (пики ответственные за формирование Cu_2O , CuCl , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ уменьшаются и сливаются в

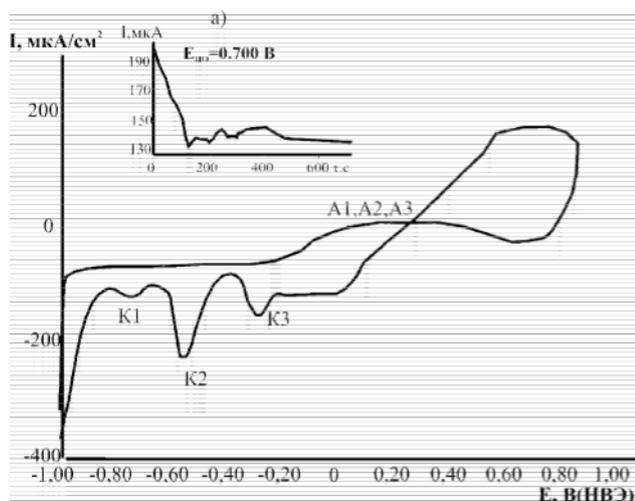


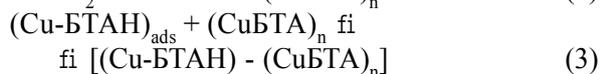
Рис. 3. Вольтамперограмма меди (при скорости раз-
вертки 4мВ/с) и хроноамперограмма (а) при $E_{\text{ПО}} = 0.700$ В
в растворе 0.01М NaOH + 0.01М NaCl + $8.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л БТАН, где
A1/K1 – Cu/Cu₂O, A2/K2 – Cu/CuCl, A3/K3 – Cu/Cu(OH)₂, CuO.

один) (рис.3), что свидетельствует о варьировании механизма анодного окисления меди. При этом $E_{\text{ПО}}$ металла смещается в положительную область до +0.700 В, питтингостойкость и индукционный период возрастают соответственно до $GE_{\text{ПО}} = 0.720$ В и $w_{\text{инд}} = 100$ с (рис. 3), однако на поверхности меди все еще присутствуют ПТ, хотя их размер и количество существенно уменьшаются (рис. 2б).

Дальнейшее увеличение концентрации БТАН до $C_{\text{инг}}, 4.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л усиливает ингибирующее действие добавки, что проявляется в расширении области пассивности, и отсутствии поражений на поверхности электрода после эксперимента (рис. 2в).

Согласно литературным данным [11] защитное действие БТАН обусловлено его повышенной способностью к адсорбции с образованием на поверхности меди плотной плохо растворимой пленки бензотриазолата. Эта пленка механически блокирует поверхность металла и препятствует проникновению к ней Cl⁻ ионов, в связи с чем резко уменьшаются число и размеры питтингов вплоть до полного их исчезновения.

Взаимодействие БТАН с поверхностью меди описывается следующей схемой [11]:



где реакция 1 соответствует первичной адсорбции БТАН на неокисленной поверхности меди, а далее следует образование CuБТА в диффузионном

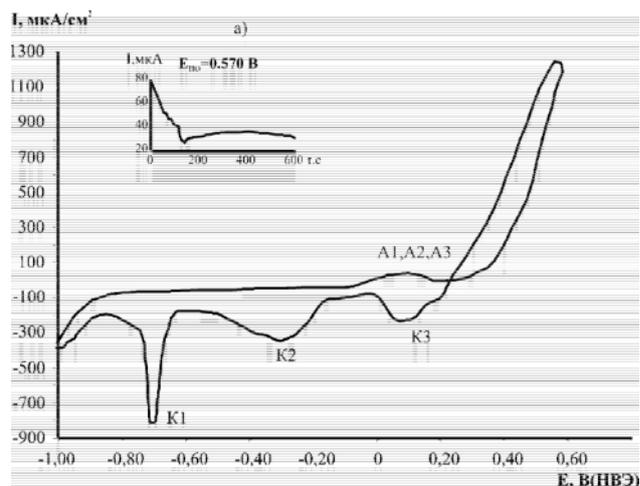


Рис. 4. Вольтамперограмма меди (при скорости раз-
вертки 4мВ/с) и хроноамперограмма (а) при $E_{\text{ПО}} = 0.450$ В
в растворе 0.1М NaHCO₃ + 0.01М NaCl, где A1/K1 – Cu/
Cu₂O, A2/K2 – Cu/CuCl, A3/K3 – Cu₂O/CuCO₃, Cu(OH)₂, CuO.

слое, который формирует полимерную пленку, адсорбируясь на начальном монослое (Cu-БТАН)_{ads}.

На основе полученных данных можно заключить, что БТАН в щелочных электролитах (pH=12) полностью защищает медь от ПК, возникающей под действием Cl⁻-ионов при C(БТАН) , $4.2 \cdot 10^{-5}$ Моль/л, вследствие образования нерастворимой защитной пленки $[(\text{Cu-БТАН}) - (\text{CuБТА})_n]$, непроницаемой для агрессивных ионов (Cl⁻).

Экспериментальные результаты, полученные в гидрокарбонатно-хлоридном фоновом растворе показали, что в данной системе состав пассивирующего слоя на меди усложняется и, кроме оксидно-гидроксидных соединений Cu(I) и Cu(II), он включает малахит CuCO₃·Cu(OH)₂ [12] (рис. 4). В то же время на поверхности меди фиксируется множественный мелкий питтинг (рис. 5а), наличие которого подтверждается хроноамперометрическими измерениями. Согласно последним, $E_{\text{ПО}} = 0.450$ В, $w_{\text{инд}} = 10$ с (рис. 4), $GE_{\text{ПО}} = 0.390$ В.

Введение малых добавок БТАН ($8.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $4.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) несколько стабилизируют систему (рис.5б,6), о чем свидетельствует увеличение $w_{\text{инд}}$ до 130 и 140 с, а стойкости меди к ПК $GE_{\text{ПО}}$ до 0.570 В и 0.600 В соответственно, однако, процесс ПК при этом полностью не подавляется. Лишь увеличение концентрации БТАН до $C_{\text{инг}}, 8.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л приводит к полной защите меди от ПК, что выражается в отсутствии питтинга на поверхности металла после эксперимента (рис. 5в) и переходу системы в устойчивое пассивное состояние. Данное

ИНГИБИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

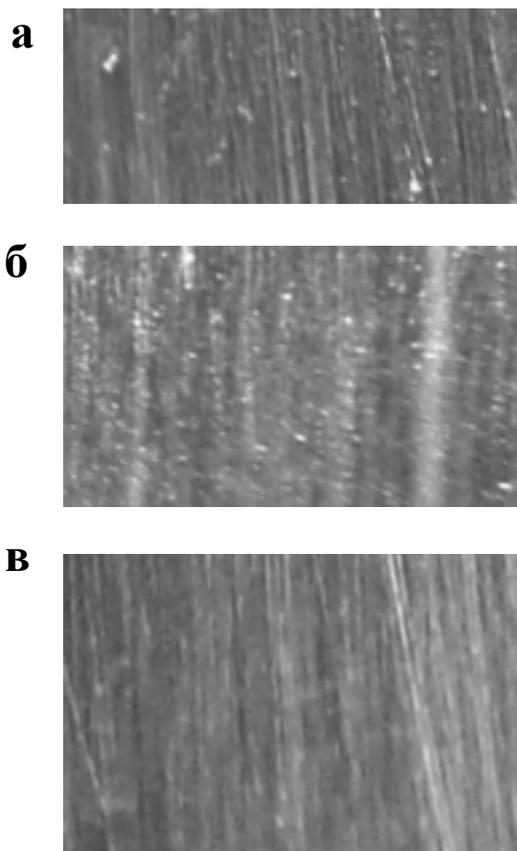


Рис. 5. Локальные поражения поверхности меди в (а) 0,1М NaHCO₃ + 0,01М NaCl, (б) 0,1М NaHCO₃ + 0,01М NaCl + 8,4 \cdot 10⁻⁶ моль/л БТАН, (в) 0,1М NaHCO₃ + 0,01М NaCl + 8,4 \cdot 10⁻⁵ моль/л БТАН (увеличение „7)

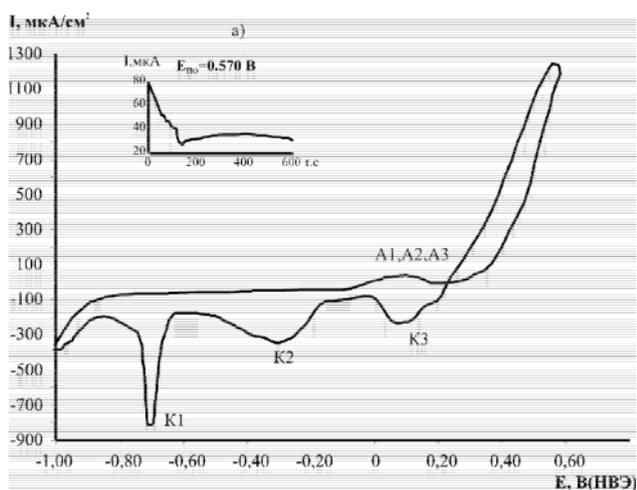


Рис. 6. Вольтамперограмма меди (при скорости развертки 4мВ/с) и хроноамперограмма (а) при $E_{по} = -0.570$ В в растворе 0,1М NaHCO₃ + 0,01М NaCl + 4,2 \cdot 10⁻⁵ моль/л БТАН, где А1/К1 – Cu/Cu₂O, А2/К2 – Cu/CuCl, А3/К3 – Cu₂O/CuCO₃„Cu(OH)₂, CuO.

различие в концентрациях БТАН по сравнению с щелочно-хлоридной системой можно объяснить тем, что с ростом рН раствора эффективность БТАН увеличивается и потенциал перехода от молекулярной адсорбции к образованию комплекса сдвигается в отрицательном направлении [13,14]. Предположительно в щелочно-хлоридной системе раньше происходит ингибирование благодаря тому, что БТАН связывается с Cu (I), в то время как в гидрокарбонатно-хлоридной системе на внешней части пассивного слоя присутствуют соединения Cu (II), с которыми БТАН хуже взаимодействует.

Проведенное исследование позволяет сделать следующее заключение: ингибитор хелатообразующего типа БТАН обеспечивает полную защиту меди от ПК, вызванной действием Cl⁻ -ионов в щелочных (рН=12) и гидрокарбонатных (рН=8.4) изученных системах. Однако данный процесс требует различных концентраций БТАН ($C_{инг}$, 4,2 \cdot 10⁻⁵ моль/л в щелочно-хлоридной системе; и $C_{инг}$, 8,4 \cdot 10⁻⁵ моль/л в гидрокарбонатно-хлоридной системе).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием комплекса физико-химических методов (вольтамперометрического, хроноамперометрического, оптического) изучено анодное поведение меди в двух системах I - 0.01М NaOH + 0.01 М NaCl (рН=12) и II - 0.1 М NaHCO₃ + 0.01 М NaCl (рН=8.4) с добавками бензотриазола в интервале концентраций $C = 8.4 \cdot 10^{-6} - 8.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2. Показано, что БТАН вызывает полную защиту меди от ПК при $C_{инг}$, 4,2 \cdot 10⁻⁵ моль/л в щелочно-хлоридной системе и $C_{инг}$, 8,4 \cdot 10⁻⁵ моль/л в гидрокарбонатно-хлоридной системе. Высказаны предположения о механизме ингибирующего действия БТАН и его зависимости от величины рН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии // М.: Химия. 1966. С. 238-299.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. // М.: Наука. 1965. С. 203.
3. Сухотин А.Н., Беренблит В.М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. // Л.: Химия 1988. С. 209.
4. Zusev V.F. // J. Br. Corros. 1967. V. 2. № 9. P. 175-185.

5. *Алцыбеева А.И., Левин С.З.* Ингибиторы коррозии металлов. // М.: Химия. 1968. С. 262.
6. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии: Справ. изд./ Под ред. Сухотина А.М., Строкана Б.В. // Л.: Химия. 1988. С. 18.
7. *Фрейман Л.И.* Итоги науки и техники. / Сер. Коррозия и защита от коррозии. // М.: ВИНТИ. 1985. Т. 11.С. 3-71.
8. *Pourbaix M.* // J. Electrochem Soc. Reviews and News. 1976 V. 123. № 2. P. 25-35.
9. *Калужина С.А., Кобаненко И.В.* // Защита металлов 2001. Т. 37. № 3. С. 266-273.
10. *T. Okada* // J. Electrochem. Soc. 1984 V. 131. № 2. P. 241-247.
11. *D. Tromans and Ru-hong Sun* //J. Electrochem Soc. 1991. V. 138. № 11. P. 3235-3244.
12. *Калужина С.А., Зибер И.В.* // Электрохимия 2006. Т. 42. № 11. С.1-6.
13. *K. Mansikkamäki, P. Ahonen, G. Fabricius, L. Mutromäki, K. Kontturi* //J. Electrochem Soc.2005. V. 152. № 1. P. 12-16.
14. *R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki* //J. Electrochim. Acta. 1990. V. 35. Issue 6. P. 1011-1017.