

ИНГИБИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МЕДИ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2008 г. Е. А. Скрыпникова, Л. Е. Агафонова, С. А. Калужина

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 20.05.2008 г.

Аннотация. С использованием комплекса физико-химических методов (вольтамперометрического, хроноамперометрического, оптического) исследован процесс ингибирования бензотриазолом (БТАН) локальной активации (ЛА) меди в интервале температур (20—60 °С) в щелочно-сульфатных средах. Установлено, что в фоновом (0.01M NaOH+0.01M Na₂SO₄ (pH = 12)) электролите с ростом температуры интенсивность ЛА меди усиливается, а введение ингибитора адсорбционного типа — БТАН увеличивает стойкость меди к ЛА при всех исследованных температурах и тем эффективнее, чем выше температура. Полное подавление ЛА происходит при концентрации С(БТАН) = 8×10⁻⁴М — 20 °С и С(БТАН) = 5×10⁻⁷М — 60 °С. Предложено объяснение обнаруженному эффекту с позиции современных теорий питтингообразования, явлений адсорбции и комплексообразования.

Ключевые слова: ингибирование, локальная активация, медь, бензотриазол

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование меди и ее сплавов в качестве конструкционных материалов обычно связывают с относительно высокой общей коррозионной стойкостью [1,2]. Вместе с тем при их эксплуатации в системах тепло- и водоснабжения возникают опасные локальные типы коррозии [3,4], среди которых особое место занимает питтинговая коррозия, возникающая в щелочных и мягких карбонатных водах в присутствии Cl⁻, SCN⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ — ионов [4].

Известно, что для подавления локальной коррозии в системах замкнутого цикла, наряду с электрохимической защитой, часто применяют неорганические и органические ингибиторы, механизмы действия которых существенно различны [1]. Наибольшее применение среди последних нашли гетероциклические соединения ряда азолов (благодаря серии их полезных свойств — высокой растворимости в воде, термической стабильности, экологичности, экономичности и т.д. [5]), которые хорошо изучены в практике защиты меди от общей коррозии. В то же время вопросы об их использовании в качестве ингибиторов локальной активации (ЛА) меди в литературе встречаются достаточно редко и не затрагивают условий повышенных тем-

ператур, реализуемых в теплообменном оборудовании систем водоснабжения.

В связи с этим в настоящей работе было проведено систематизированное исследование ингибирующего действия одного из представителей ряда азолов (бензотриазола — БТАН) на ЛА меди в щелочно-сульфатных средах при повышенных температурах.

МЕТОДИКА

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 $S = 7.85 \times 10^{-5}$ м². Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (E = 0.200 В), находящийся в электролитическом ключе, заполненном рабочим раствором, и заканчивающимся капилляром Габера-Луггина. Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод.

Фоновым электролитом был 0.01M NaOH + 0.01 M Na₂SO₄ (pH = 12). Концентрацию добавки (БТАН) в системе варьировали в пределах от

1×10^{-7} до 1×10^{-3} М. Рабочие растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов марки х.ч. Все эксперименты осуществляли в естественно аэрируемых растворах при $20 \div 60$ °С. В опытах при повышенных температурах ячейку помещали в термостат, роль которого выполняла водяная баня LW-4 (температура в последней поддерживалась с точностью ± 2 °С). Контроль температуры в рабочей ячейке осуществляли ртутным термометром.

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

Перед каждым опытом поверхность электрода зачищали наждачной бумагой с постоянно уменьшающимся радиусом зерна, обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После погружения 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 $(-1.000) \div (+0.800)$ В. Все значения потенциалов даны в пересчете на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

В качестве основных количественных показателей процесса ЛА использовали потенциал локальной активации $E_{\text{ЛА}}$ и индукционный период ЛА ($\tau_{\text{инд}}$) [6]. С учетом того обстоятельства, что в анализируемых условиях величина $1/\tau_{\text{инд}}$ служит критерием скорости ЛА, эффективность БТАН как ингибитора ЛА [7], рассчитывали в исследуемой системе по соотношению:

$$Z = \frac{\left(\frac{1}{\tau_{\text{инд}}}\right)_0 - \left(\frac{1}{\tau_{\text{инд}}}\right)_{\text{инг}}}{\left(\frac{1}{\tau_{\text{инд}}}\right)_0} \times 100\%$$

где Z — коэффициент защиты [7], $\left(\frac{1}{\tau_{\text{инд}}}\right)_0$ и $\left(\frac{1}{\tau_{\text{инд}}}\right)_{\text{инг}}$ — скорость ЛА меди в отсутствие и в присутствии ингибитора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных результатов показывает, что медь в фоновом электролите 0.01 М NaOH + 0.01 М Na₂SO₄ подвергается ЛА при $E_{\text{ЛА}} > E_{i=0}$. Об

этом свидетельствуют: 1) петля гистерезиса анодных токов на циклической вольтамперной кривой (ЦВА) (рис. 1а) и 2) результаты хроноамперометрических исследований, согласно которым $E_{\text{ЛА}} = 0.390$ В и $\tau_{\text{инд}} = 60$ с. (рис. 1б). Электрохимические данные подтверждены микроскопическими наблюдениями, согласно которым поверхность меди после снятия поляризационных кривых была покрыта многочисленными мелкими питтингами (ПТ) (рис. 1в). Известно [8], что ответственными за сложную форму анодных участков поляризационной кривой меди в щелочно-сульфатном растворе при 20 °С являются: CuOH, Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂.

При введении в фоновый электролит БТАН в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-4}$ М происходит незначительное снижение высоты пиков на анодном участке циклической вольтамперограммы (рис. 2). Добавка ингибитора вызывает стабилизацию исследуемой системы: $E_{\text{ЛА}}$ смещается в область более положительных значений, уменьшается количество локальных поражений (хотя их глубина остается неизменной), на поверхности появляются рыхлые прозрачно-голубые образования, которые, согласно [9], связаны с формирова-

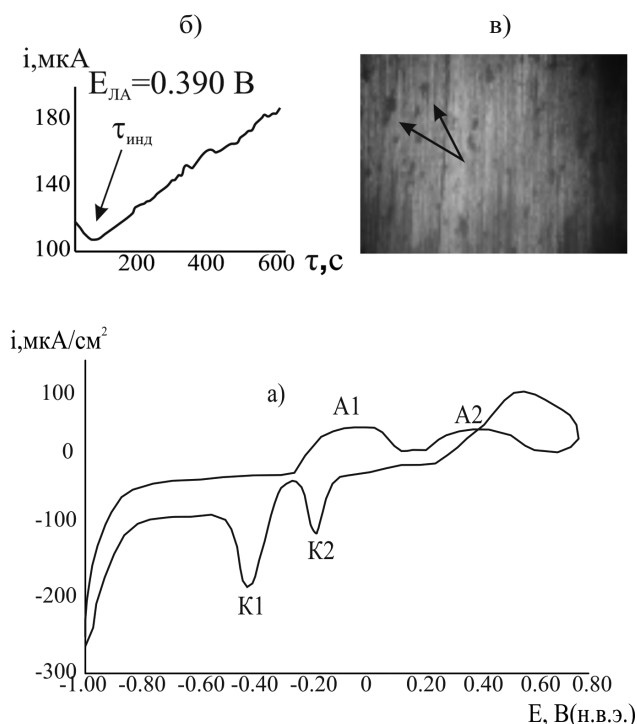


Рис. 1. (а) ЦВА меди (при скорости развертки 4мВ/с) в растворе 0.01М NaOH + 0.01М Na₂SO₄, при 20 °С, где А1/К1 — Cu/CuOH, Cu₂O, А2/К2 — Cu₂O/CuO, Cu(OH)₂, (б) хроноамперограмма при $E_{\text{ЛА}} = 0.390$ В и (в) микрофотография локальных поражений поверхности меди (показано стрелками) ($\times 500$) МИМ-7).

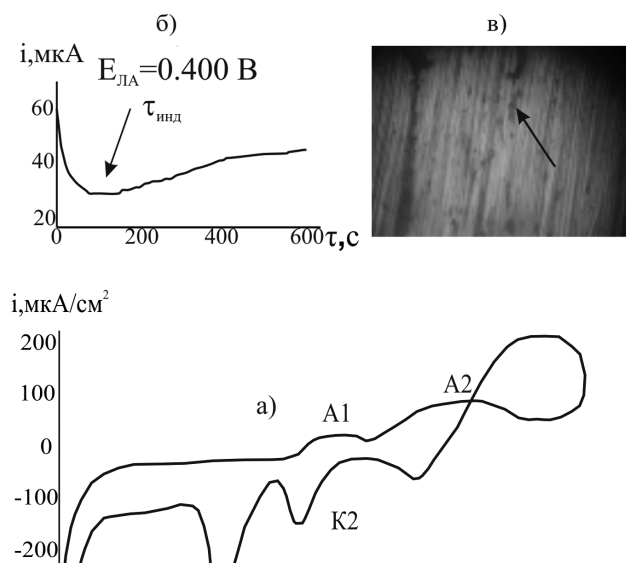


Рис. 2. (а) ЦВА меди (при скорости развертки 4 мВ/с) в растворе 0.01М NaOH + 0.01М Na₂SO₄ + 1×10⁻⁶ М БТАН при 20 °С, где А1/К1 — Cu/CuOH, Cu₂O, А2/К2 — Cu₂O/CuO, Cu(OH)₂, (б) хроноамперограмма меди при $E_{\text{ЛА}} = 0.400$ В и (в) микрофотография локальных поражений поверхности меди (показано стрелками) ((×500) МИМ-7).

нием медно-бензотриазолатного гидратного комплекса. Вместе с тем эффективность БТАН, как ингибитора локальной коррозии меди, определяемая коэффициентом Z , увеличивается с ростом его концентрации в указанных выше пределах от 25% до 70% (табл. 1).

При повышении концентрации БТАН в фоновом растворе до $C \geq 8 \times 10^{-4}$ моль/л наблюдается полная защита меди от локальных разрушений (табл. 1), что подтверждается отсутствием ПТ на поверхности электрода после эксперимента и переходом металла в устойчивое пассивное состояние.

Для оценки влияния БТАН на ЛА меди в щелочно-сульфатном растворе при повышенных температурах было проведено предварительное исследование электрохимического поведения металла в диапазоне температур 20—60 °С в фоновом растворе в отсутствие ингибитора. Полученные данные показали, что повышение температуры от 20 до 60 °С вызывает усиление ЛА меди, что подтверждается увеличением скорости процесса ($1/\tau_{\text{инд}}$) (в соответствии с аррениусовской зависи-

Таблица 1

Влияние концентрации БТАН на процесс ЛА меди в 0.01М NaOH + 0.01М Na₂SO₄ + ХМ БТАН ($X = 1 \times 10^{-6} \div 8 \times 10^{-4}$) при 20 °С

Раствор	$\tau_{\text{инд}}, \text{с}$	Средняя глубина питтингов, мкм	Вид поверхности	$E(\text{ЛА}), \text{В}$	$Z, \%$
0.01М NaOH + 0.01М Na ₂ SO ₄ (фоновый)	60	3		0,390	—
Фоновый + 1×10 ⁻⁶ М БТАН	80	<3		0,400	25
Фоновый + 1×10 ⁻⁵ М БТАН	95	<3		0,430	37
Фоновый + 1×10 ⁻⁴ М БТАН	100	<3		0,440	40
Фоновый + 5×10 ⁻⁴ М БТАН	200	<3		0,440	70
Фоновый + 8×10 ⁻⁴ М БТАН	-	-		—	100

Таблица 2

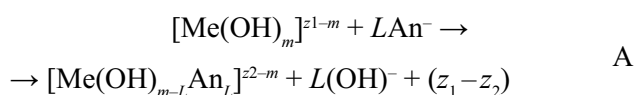
Влияние температуры на процесс ЛА меди в 0.01 М NaOH + 0.01М Na₂SO₄

Раствор	t, °C	Глубина питтингов, мкм	τ _{инд} , с	E(ЛА), В
Фоновый	20	3	60	0,390
Фоновый	40	9	50	0,390
Фоновый	50	15	30	0,390
Фоновый	60	21	20	0,390

мостью), коррелирующем с ростом средней глубины ПТ (табл. 2). Интересно отметить, что E_{ЛА} при этом оказался индифферентным к температуре в изученном диапазоне (табл. 2).

В рамках дополнительных исследований было установлено, что с ростом температуры происходит повышение эффективности БТАН, как ингибитора ЛА (табл. 3).

Для интерпретации наблюдаемых эффектов обратимся к рассмотрению механизмов исследуемых процессов. Как было показано ранее [10], ЛА в фоновом электролите (0.01 М NaOH + 0.01 М Na₂SO₄) развивается по адсорбционно-пенетрационному механизму. Согласно последнему, процесс ЛА можно представить в виде реакции замещения агрессивным анионом пассивирующей кислородсодержащей частицы поверхностного комплекса (реакция А) с последующей генерацией пары катионная вакансия-анионная вакансия по реакции Шоттки и миграцией катионных вакансий от границы пленка/электролит к границе металл/пленка. Катионные вакансии накапливаются у последней с образованием пустот, приводящих к разрыву пассивной пленки, в результате чего происходит ЛА [11, 12]:



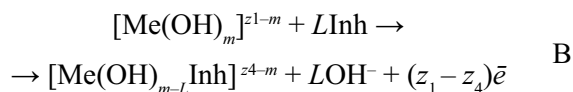
Но при одновременном присутствии в электролите агрессивных ионов (SO₄⁻) и ионов ингибитора (БТА⁻), последние (как более сильные

Таблица 3

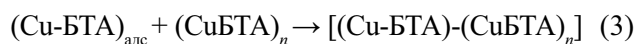
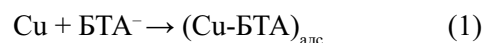
Влияние температуры на коэффициент защиты БТАН (Z) в растворе 0.01М NaOH + 0.01М Na₂SO₄ + 1×10⁻⁶М БТАН

t, °C	20	40	50	60
Z, %	25	31	43	100

нуклеофилы) преимущественно адсорбируются на наиболее электрофильных, т.е. на наиболее опасных для ЛА участках пассивной пленки и блокируют их:



Защитное действие БТАН обусловлено его повышенной способностью к адсорбции с образованием на поверхности меди плотной плохо растворимой пленки бензотриазолата меди [13]. Эта пленка [(Cu(I)-БТА)] с одной стороны является физическим барьером для агрессивных ионов, а с другой — ингибирует участки анодного растворения меди. Известно, что при pH > 9 БТАН в растворе находится преимущественно в анионной форме и на поверхности меди при потенциале свободной коррозии могут присутствовать как адсорбционные слои (Cu-БТА)_{адс}, так и моно- и полислоиные комплексы Cu-БТА [14]:



В щелочных средах на поверхности меди присутствуют оксидно-гидроксидные соединения (доля которых увеличивается с повышением температуры) и адсорбция БТА⁻ на покрытых оксидами участках металла является предпочтительной и протекает достаточно быстро [15], вероятно, благодаря способности атомов кислорода оксида (Cu–O–Cu) образовывать водородную связь с протонами водорода аниона бензотриазола (C–H). Повышение эффективности ингибитора с увеличением температуры скорее всего обусловлено ростом удельной доли кислородных соединений на поверхности металла и увеличением степени полимеризации защитной пленки [16], что свидетельствует о растущей стабильности защитного комплекса.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что в щелочно-сульфатных электролитах БТАН формирует поверхностные комплексы на меди [(Cu-БТА)-(CuБТА)_n], придавая ей пониженную восприимчивость к нуклеофильной атаке со стороны SO₄⁻-ионов, и обеспечивая возможность экранировать поверхность металла, что может быть связано с плохой растворимостью и высокой устойчивостью формирующегося комплекса. При этом эффективность БТАН увеличивается с ростом температуры электролита из-за увеличения степени полимеризации защитной пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных позволяет заключить, что БТАН может использоваться как эффективный ингибитор ЛА меди в теплообменном оборудовании и системах водоснабжения. Установлено, что его эффективность растет при повышении температуры и полная защита металла от ЛА происходит при концентрации $C(\text{БТАН}) = 8 \times 10^{-4} \text{ М}$ — 20°С , $C(\text{БТАН}) = 5 \times 10^{-7} \text{ М}$ — 60°С .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М. Химия. 1966. 847 с.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М. Наука. 1965. 203 с.
3. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л. Химия. 1989. 456 с.
4. Zyseu 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. 262 с.
6. Фрейман Л.И. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1985. Т. 11. С. 3—71.
7. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М. Химия. 1982. 317 с.
8. Pourbax M. // J. Electrochem Soc. Reviews and News. 1976. V. 123. P. 25—35.
9. Hursthouse M, Short R., Robinson S. // Polyhedron 1986. V. 5. P. 1573—1577.
10. Калужина С.А., Кобаненко И.В. // Защита металлов 2001. Т. 37. №3. С. 266—273.
11. Кузнецов Ю.И. // Сб. докл. НИФХИ им. Карпова Л. Я. 2000. т. 1. С. 161—170.
12. Urquidi-Macdonald M., Macdonald D. // J. Electrochem Soc. 1987. V. 134. №1. P. 41—46.
13. Tromans D., Ru-hong Sun // J. Electrochem Soc. 1991. V. 138. №11. P. 3235—3244.
14. Hong Y., Devarapalli V., Roy D. et. al. // J. Electrochem Soc. 2007. V. 154. P. H444—H453.
15. Tommesani L., Brunoro G., Frignani A. et. al. // Corrosion Science. 1997. V. 39. P. 1221—1237.
16. Tromans D. // J. Electrochem Soc. 1998. V. 145. P. L42—L45.