

УДК 620.193.01

Ингибирование питтингообразования латуни Л70 в хлоридных растворах

М. В. Дидик, М. В. Рылкина

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Статья поступила в редакцию 15.10.2004 г.

Исследованы антранилат, фенилантранилат натрия и бензотриазол в качестве ингибиторов начальных стадий депассивации α -латуни Л70 в нейтральных хлоридных средах. Показано, что антранилат и фенилантранилат инициируют питтингообразование (ПО) латуни, а облагораживание $E_{пт}$ вследствие антагонизма двух активаторов наблюдается только при определенном соотношении концентраций ингибитора и активатора благодаря образованию смешанно-лигандных более гидрофобных комплексов. Наибольшую защиту сплава от ПО обеспечивает бензотриазол, защитное действие которого связано с образованием пленки труднорастворимых комплексов бензотриазола с медью и цинком.

Наибольшее практическое применение при защите меди и ее сплавов против питтингообразования (ПО) в водных средах нашли гетероциклические соединения ряда азолов. Однако, как правило, рассматривается возможность ингибиторной защиты медно-цинковых сплавов азолами от общей коррозии и обесцинкования [1–4]. Отмечается, что пленки, формирующиеся на латунях в присутствии азолов, трудно проницаемы для агрессивных анионов [5–7].

Так, из трех изученных ингибиторов — бензотриазола (БТА), полифосфата и глюконата натрия — лучшую защиту латуни Л70 от питтинговой коррозии (ПК) в морской воде обеспечивал БТА, а очаги локальной коррозии не обнаружены даже после двух суток выдержки сплава в морской воде, содержащей 0,01 М БТА [7]. Эффективной оказалась и предварительная обработка поверхности латуни 70/30 в 0,5 %-ных растворах 2-меркаптобензимидазола, уменьшающая поверхностное окисление и образование дефектов по границам зерен [6]. Вместе с тем в работе [8] показано, что защитное действие БТА против ПК α -латуни Cu–28Zn в 3,4 %-ном растворе NaCl ослабляется в присутствии S^{2-} -ионов, стимулирующих коррозию меди и ее сплавов.

Много неясного остается и в механизме действия ингибиторов адсорбционного типа. Например, известно [9], что алкилкарбоксилаты, антранилат (АН) или фенилантранилат (ФАН) натрия могут не только ингибировать ПК меди в нейтральных растворах, но и сами вызывать образование репассивирующихся питтингов. В связи с этим нами продолжено исследование влияния не-

которых известных ингибиторов коррозии металлов на начальные стадии ПО латуни Л70 в нейтральных хлоридных растворах.

Экспериментальная часть

Влияние БТА, антранилата ($NaOOC C_6H_4NH_2$) и фенилантранилата натрия ($NaOOC C_6H_4NHC_6H_5$) при их концентрациях $C_{ин} = 0,01 \dots 10$ ммоль/л на начальные стадии депассивации α -латуни Л70 (69,8 % (ат.) Cu) в хлоридно-боратных буферных растворах ($pH\ 7,4 \pm 0,4$) изучали потенциодинамическим и кулонометрическим методами. Концентрацию хлоридов (C_{Cl^-}) варьировали от 0,01 до 50 ммоль/л. Во всех экспериментах органические добавки вводили после установления потенциала свободной коррозии ($E_{кор}$) латуни в боратном буфере без или в присутствии Cl^- -ионов и через 10 мин электрод анодно поляризовали.

За критерии устойчивости латуни к депассивации принимали потенциал ПО ($E_{пт}$), т. е. наименьший потенциал, при котором появлялся первый, часто мелкий и репассивирующийся питтинг, и потенциал пробоя ($E_{пр}$), достижение которого сопровождалось значительным ростом анодного тока на поляризационной кривой. Методика определения $E_{пт}$, $E_{пр}$ и толщины пассивной пленки (δ) подробно описана ранее [10].

Математическую обработку результатов проводили по программе Excel-97. Функциональными считали зависимости с коэффициентом корреляции $R \geq 0,7$ при уровне значимости $P_R \leq 0,01; 0,05$.

Обсуждение результатов

Анодное растворение латуни Л70 в растворах антранилата и фенилантранилата натрия, как и в боратном буфере ($pH\ 7,4$), обусловлено образованием соединений одно- и двухвалентной меди (рис. 1). Потенциалы пассивации ($E'_{пас}$, $E''_{пас}$) не чувствительны к изменению концентрации этих солей. Плотность же тока пассивации ($i''_{пас}$) увеличивается при концентрации антранилата натрия при $C_{АН} \geq 5$ ммоль/л, поскольку образуются растворимые комплексы Cu^{2+} и Zn^{2+} с антранилат-

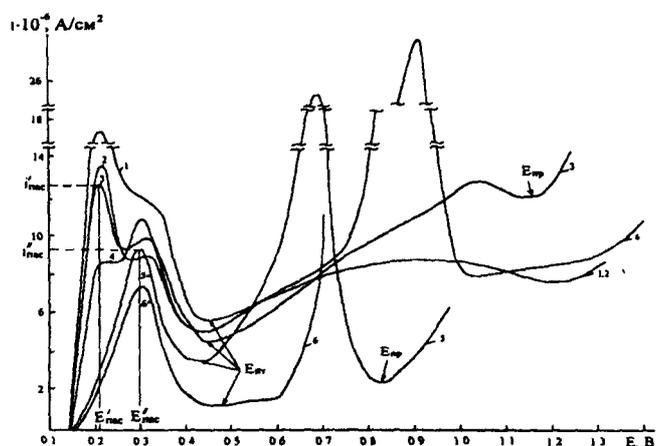


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые латуни Л70 в боратном буферном растворе (рН 7,4) при $C_{\text{ФАН}}$, М: 1 — 0; 2 — 10^{-5} ; 3 — 10^{-4} ; 4 — 10^{-3} ; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$; 6 — 10^{-2}

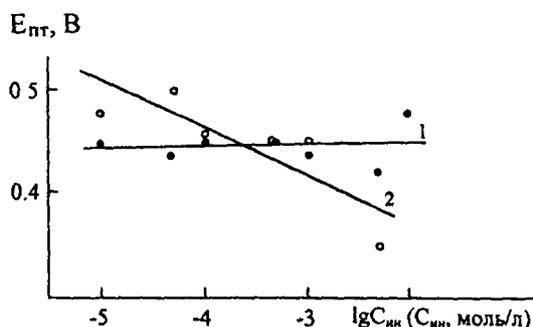


Рис. 2. Зависимость $E_{\text{пт}}$ от $\lg C_{\text{ин}}$ для латуни Л70 в боратном буферном растворе (рН 7,4): 1 — фенилантранилат натрия, 2 — антранилат натрия

ионом [11]. Напротив, при концентрации фенилантранилата натрия $C_{\text{ФАН}} \geq 5$ ммоль/л $i''_{\text{нас}}$ уменьшается, так как его анион обладает большей гидрофобностью и лучшей адсорбционной способностью [12].

Согласно данным кулонометрических исследований (см. таблицу), в устойчивом пассивном состоянии оксидная пленка в растворах, содержащих

антранилат и фенилантранилат, тоньше, чем в исходном боратном буфере, и ее толщина δ равна 1,59 и 3,25 нм соответственно. Таким образом, фенилантранилат натрия в отличие от антранилата может облегчать пассивацию латуни. Ранее подобное влияние этих анионов отмечалось на меди и цинке [11].

Обе соли способны инициировать ПО латуни Л70, и первые пittingи обнаружены в области устойчивой пассивации сплава. В зависимости от $C_{\text{ин}}$ потенциал $E_{\text{пт}}$ изменяется в пределах 0,35...0,50 В, при этом он несколько уменьшается с ростом $C_{\text{АН}}$, но не зависит от $C_{\text{ФАН}}$ (рис. 2). Исключение составляют растворы с $C_{\text{АН}} = 10$ ммоль/л, в которых во всем диапазоне потенциалов на поверхности сплава не обнаружено очагов локальной коррозии, а поверхность электрода после анодной поляризации покрыта пленкой бежевого цвета. В растворах, содержащих фенилантранилат натрия, увеличение тока в области потенциалов от 0,60 до 1,10 В связано с его окислением, а на поверхности электрода образуется пленка красно-фиолетового цвета. Во всем диапазоне $C_{\text{АН}}$ и $C_{\text{ФАН}}$ $E_{\text{пт}}$ латуни выше, чем в хлоридных растворах.

В отличие от меди [9] пассивная пленка на латуни Л70 под действием этих добавок подвергается пробой, который в боратных буферах не происходит вплоть до потенциала анодного выделения кислорода. В растворах фенилантранилата натрия при $C_{\text{ФАН}} \leq 1$ ммоль/л $E_{\text{пт}}$ латуни совпадает с потенциалом анодного выделения кислорода, тогда как при $C_{\text{ФАН}} \geq 5$ ммоль/л пробой пленки отмечается при $E_a = 0,60...0,82$ В (см. рис. 1). Следовательно, анионы изученных ароматических аминокислот способны инициировать ПО латуни. Повышенную активизирующую способность антранилата можно объяснить более высокой растворимостью образуемых им комплексов с Cu^{2+} , Zn^{2+} , и, как следствие, меньшей толщиной формирующейся в его присутствии пассивной пленки.

Толщина пассивной пленки δ на латуни Л70 в боратном буфере (рН 7,4) без и в присутствии NaCl, антранилата и фенилантранилата натрия

NaCl	C, ммоль/л		δ при $E_{\text{кор}}$, нм			δ при $E_a = 0,70...0,80$ В, нм			
	АН	ФАН	Cu ₂ O	ZnO	общая	CuO	Cu ₂ O	ZnO	общая
0	0	0	2,88	—*	2,88	0,24	4,87	1,83	6,94
1	0	0	3,44	—	3,44	0,17	3,70	2,16	6,03
0	1	0	0,83	—	0,83	0,19	1,11	0,29	1,59
0	0	1	1,45	—	1,45	0,10	2,63	0,52	3,25
1	1	0	0,54	—	0,54	0,17	1,75	1,60	3,52
1	0	1	1,22	—	1,22	0,10	5,81	—	5,91
10	1	0	0,34	0,60	0,94	0,63	7,54	3,30	11,47
10	0	1	—	—	—	0,59	28,30	—	28,89

*Оксид данным методом не обнаружен.

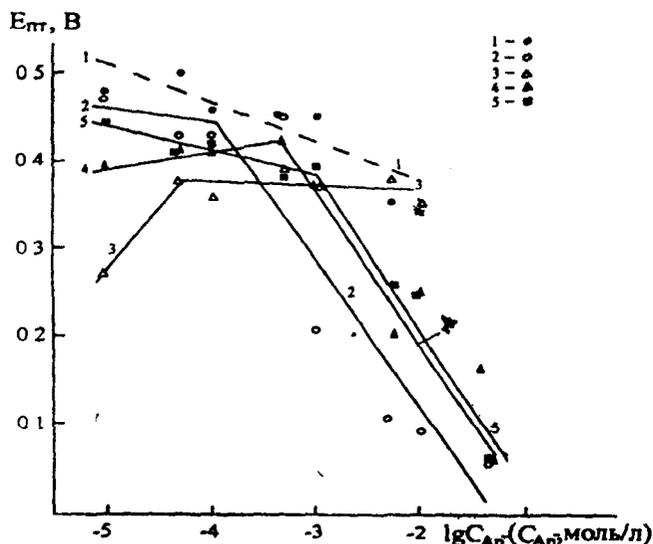


Рис. 3. Зависимость $E_{пт}$ от $\lg C_{АН}$ для латуни Л70 в боратном буферном растворе (рН 7,4):

1 — антранилат натрия; 2 — Cl^- ; 3 — антранилат натрия при $C_{Cl^-} = 10^{-3}$ М; 4 — Cl^- при $C_{АН} = 10^{-3}$ М; 5 — Cl^- при $C_{АН} = 5 \cdot 10^{-4}$ М

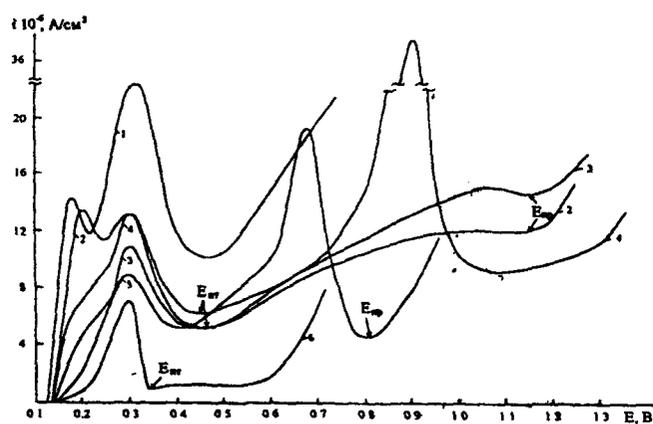


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые латуни Л70 в боратном буферном растворе (рН 7,4) при $C_{Cl^-} = 10^{-3}$ М и $C_{АН}$, М: 1 — 0; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-4} ; 4 — 10^{-3} ; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$; 6 — 10^{-2}

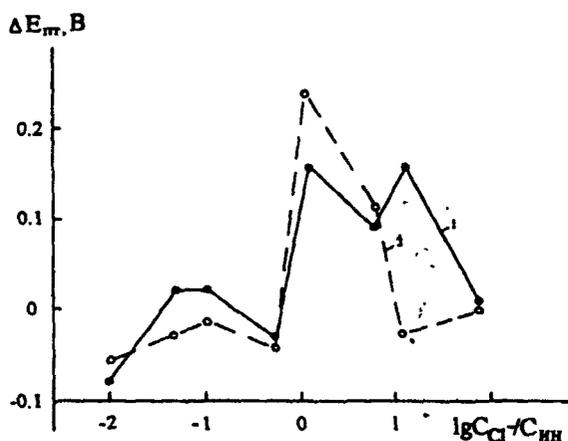


Рис. 5. Зависимость защитного эффекта $\Delta E_{пт}$ от $\lg C_{Cl^-}/C_{ин}$ для Л70 в хлоридсодержащем боратном буферном растворе (рН 7,4) при $C_{ин} = 10^{-3}$ М:

1 — антранилат натрия; 2 — фенилантранилат натрия

Ингибирующую способность этих органических анионов при ПО латуни сначала изучали в хлоридных средах при фиксированной $C_{Cl^-} = 1$ ммоль/л. Во всем диапазоне $C_{АН}$ потенциал $E_{пт}$ в смешанных растворах положительнее, чем в хлоридсодержащем буфере (рис. 3). Следовательно, наблюдается антагонизм действия двух активаторов.

Этот эффект впервые был обнаружен при ПО никеля в хлоридно-капронатных растворах [13], а затем отмечался и на других металлах, в частности на меди — в присутствии хлорида и фенилантранилата натрия [9]. Конкурирующая адсорбция двух анионов, вытеснение ими пассивирующих частиц (OH^- , H_2O) приводят к образованию смешанно-лигандных поверхностных адсорбционных комплексов, обладающих большей гидрофобностью и, следовательно, меньшей растворимостью, что способствует замедлению начальных стадий ПО и облагораживанию $E_{пт}$.

В растворах, содержащих 1 ммоль/л NaCl и 0,01...10 ммоль/л фенилантранилата натрия, $i''_{пасс}$ сплавов постепенно уменьшается по мере повышения $C_{ФАН}$, а потенциалы пассивации остаются неизменными (рис. 4), т. е. и в хлоридных средах ФАН способствует пассивации сплава. Зависимость $E_{пт}$ от $C_{ФАН}$ аналогична представленной выше для растворов антранилата натрия.

Эффективность ингибиторов на начальных стадиях ПО принято оценивать по величине $\Delta E_{пт} = E_{пт}^{ин} - E_{пт}^{фон}$, где $E_{пт}^{фон}$ и $E_{пт}^{ин}$ — потенциалы ПО латуни без и в присутствии ингибиторов. Максимальная защита Л70 от ПО обеспечивается при содержании солей ароматических аминокислот, равном 0,5 ммоль/л, а $\Delta E_{пт}$ составляет соответственно 0,23 и 0,18 В. Дальнейшие исследования по влиянию C_{Cl^-} на эффективность ингибиторов проводили при $C_{ин} = 0,5$ ммоль/л.

В растворах, содержащих эти ингибиторы, при $C_{Cl^-} < 0,1$ ммоль/л $E_{пт}$ сплава становится даже несколько отрицательнее по сравнению с хлоридными средами (см. рис. 3). Однако в диапазоне $C_{Cl^-} = 0,1...5$ ммоль/л $E_{пт}$ латуни смещается в область более положительных значений. При $C_{Cl^-} \geq 10$ ммоль/л ингибиторы уже не оказывают влияния на стойкость латуни против ПО, а питтинг, как и в хлоридных растворах, зарождается при $E_{кор}$. По-видимому, при таких концентрациях исследованные органические анионы не способны вытеснить Cl^- из поверхностных комплексов из-за высокого содержания его в растворе. При 0,5 ммоль/л ингибитора максимальный защитный эффект фенилантранилата и антранилата натрия наблюдает-

ся при $C_{Cl^-} = 1$ ммоль/л ($C_{Cl^-}/C_{ин} = 2$), а $\Delta E_{пт}$ составляет соответственно 0,23 и 0,18 В

Аналогичная картина наблюдалась при ПО латуни в растворах с $C_{ин} = 1$ ммоль/л. При $C_{Cl^-}/C_{ин} = 1$ $\Delta E_{пт}$ достигает 0,24 и 0,16 В в растворах с ФАН и АН соответственно. Таким образом, как и на меди, так и на цинке в 0,03 М NaCl [9] фенилантранилат является более эффективным ингибитором коррозии, чем антранилат натрия, и при ПО латуни (рис 5)

Известно, что комплексы антранилата с металлами характеризуются большей устойчивостью [14], но при ингибировании коррозии важное значение имеет и их растворимость. Из-за наличия второго бензольного кольца фенилантранилат обладает большей гидрофобностью, поэтому его поверхностные комплексы прочнее удерживаются на поверхности, что препятствует переходу металла в раствор.

С другой стороны, защитное действие ингибиторов зависит и от свойств формирующихся в их присутствии пассивных слоев, т. е. состава и толщины оксидной пленки. Так, при соотношении $C_{Cl^-}/C_{ФАН} = 1$ в состав пассивной пленки на Л70 не входит ZnO, а δ_{Cu_2O} больше, чем в растворах, содержащих антранилат (см. таблицу), поэтому в присутствии фенилантранилата натрия $\Delta E_{пт}$ на сплаве выше. Это, однако, наблюдается не всегда. Например, при $C_{Cl^-}/C_{ин} = 10$ защита латуни от ПО становится выше при использовании антранилата натрия (см. рис 5). По-видимому, формирующаяся в растворе фенилантранилата толстая пассивная пленка включает продукты его окисления, становясь рыхлой и высокодефектной, поэтому она слабо защищает латунь от ПО. Напротив, утолщение пассивной пленки в растворе антранилата натрия благоприятно сказывается на $\Delta E_{пт}$ ($\lg(C_{Cl^-}/C_{ан}) = 1$).

При $C_{ин} = 1$ ммоль/л оба ингибитора вызывают облагораживание $E_{пр}$ Л70 при $C_{Cl^-} \geq 1$ ммоль/л (рис. 6). Хотя при высоком содержании хлорид-ионов питтинг зарождается уже при $E_{кор}$ и в области потенциалов активно-пассивного перехода, присутствие ингибитора расширяет область потенциалов, в которой развитие питтинга не происходит и латунь оказывается более стойкой к ПО

Таким образом, исследованные соли ароматических аминокислот могут выступать ингибиторами начальных стадий ПО латуней. Однако их ингибиторное действие обусловлено антагонизмом двух активаторов, а не обычным вытеснением хлорида с поверхности защищаемого металла или плава. В связи с этим облагораживание $E_{пт}$ наблюдается только при определенном соотношении

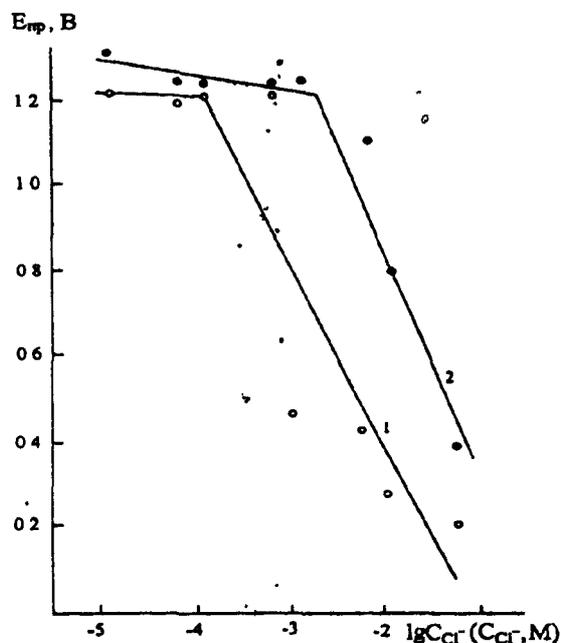


Рис. 6. Зависимость $E_{пр}$ от $\lg C_{Cl^-}$ для латуни Л70 в боратном буферном растворе (рН 7,4) при $C_{ФАН}$, М: 1 — 0, 2 — 10^{-3}

$C_{Cl^-}/C_{ин}$, поскольку ингибирующий эффект связан с формированием смешанно-лигандных комплексов, обладающих меньшей растворимостью в воде, чем комплексы, образующиеся каждым активатором.

В чистом боратном буфере с рН 7,4 БТА замедляет анодное растворение латуни, а при $C_{БТА} \geq 0,05$ ммоль/л сплав устойчиво пассивен во всем исследованном диапазоне потенциалов. Однако при меньших $C_{БТА}$ также можно наблюдать ПО латуни Л70, хотя образующиеся питтинги являются очень мелкими и быстро репассивирующимися. По-видимому, такие малые $C_{БТА}$ не достаточны для образования стабильной поверхностной пленки труднорастворимых комплексов меди и цинка с БТА. Именно с образованием такой пленки обычно и связывают защиту металлов этим гетероциклическим соединением [6, 15—17].

В буферных растворах, содержащих хлориды, БТА проявляет ярко выраженные ингибиторные свойства при ПО латуни Л70. Его эффективность изучали при наименьшей $C_{БТА}$, при которой питтинги на сплаве не инициируются, т. е. $C'_{БТА} = 0,05$ ммоль/л и $C''_{БТА} \approx 1$ ммоль/л. Даже при такой малой $C'_{БТА}$ эта добавка вызывает уменьшение $E_{кор}$ латуни по сравнению с хлоридсодержащим буфером. Однако при $C_{Cl^-} \geq 5$ ммоль/л доминирующим фактором становится высокое содержание Cl^- -ионов в растворе, поэтому $E_{кор}$ не изменяется по сравнению с хлоридсодержащим буфером.

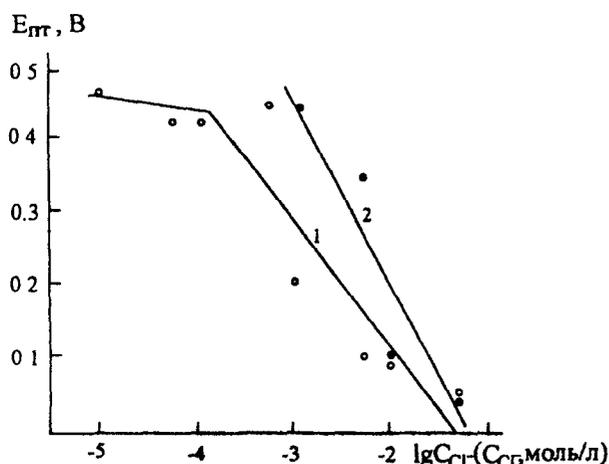


Рис. 7. Зависимость $E_{пт}$ от $\lg C_{Cl^-}$ для латуни Л70 в боратном буферном растворе (рН 7,4) при C_{BTA}^0 , М:
1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^{-5}$

Полностью ПО Л70 подавляется, если в растворе $C_{Cl^-} \leq 0,5$ ммоль/л. При увеличении C_{Cl^-} на анодных поляризационных кривых сплава появляются осцилляции тока, связанные с зарождением питтингов, а $E_{пт}$ латуни линейно разлагораживается по мере повышения содержания хлорид-ионов (рис. 7). Однако при $C_{Cl^-} > 10$ ммоль/л и C_{BTA}^0 значения $E_{пт}$ близки к таковым в хлоридных растворах (питтинги зарождаются при $E_{кор}$). Вероятно, образующиеся при C_{BTA}^0 поверхностные полимерные комплексы меди и цинка с БТА имеют низкую степень полимеризации [17], поэтому такая пленка не способна блокировать доступ активатора к поверхности сплава.

При C_{BTA}^0 потенциал $E_{пр}$ латуни не изменяется по сравнению с неингибированными хлоридными растворами. Однако, как показывает визуальное наблюдение за состоянием поверхности электродов, заметно уменьшается количество язв на поверхности электрода и их размеры.

При $C_{BTA}^0 = 1$ ммоль/л БТА ингибирует ПО латуни в более широкой области C_{Cl^-} . При C_{BTA}^0 $E_{кор}$ сплава смещается в область отрицательных потенциалов на 80...160 мВ по сравнению с неингибированным раствором, на 1—2 порядка уменьшаются токи растворения латуней, причинами чего являются адсорбция БТА на поверхности сплавов и образование труднорастворимых комплексов с медью и цинком. Появление питтингов на Л70 зафиксировано лишь при $C_{Cl^-} \geq 10$ ммоль/л, а $E_{пт}$ положительнее, чем в хлоридных растворах.

Кроме того, наблюдается существенное облагораживание $E_{пр}$ при C_{BTA}^0 . Учитывая, что при этой концентрации БТА $E_{кор}$ латуни уменьшает-

ся, повышается и базис питтингостойкости сплавов $\Delta E_{пр} = E_{пр} - E_{кор}$. Например, $\Delta E_{пр}$ при $C_{Cl^-} = 10$ ммоль/л на латуни Л70 составляет 200 и 800 мВ без и в присутствии ингибитора соответственно.

Таким образом, ингибитор хелатообразующего типа БТА обеспечивает ингибирование ПО латуни Л70 в хлоридных средах, а его высокая эффективность связана с образованием на поверхности сплава нерастворимой полимерной пленки из комплексов БТА с ионами меди и цинка, препятствующей проникновению Cl^- к поверхности сплава.

Выводы

1. Добавки антранилата и фенилантранилата натрия в боратный буферный раствор с рН 7,4 способны вызывать ПО латуни Л70, хотя образующиеся питтинги являются очень мелкими и легко репассивируются.

2. В хлоридсодержащем буфере при определенном соотношении $C_{Cl^-}/C_{АН}$ (или $C_{ФАН}$) наблюдается облагораживание $E_{пт}$, т. е. антагонизм действия двух активаторов. Предполагается, что в этом случае ингибирование ПО обусловлено образованием на поверхности латуни смешанно-лигандных комплексов, менее растворимых в воде по сравнению с хлоридными или аминокислотными комплексами.

3. Среди исследованных ингибиторов лучшую защиту латуни от ПО обеспечивает бензотриазол. При исследованных C_{BTA}^0 образование питтингов на латуни можно наблюдать лишь при $C_{Cl^-} > 1$ ммоль/л. Предполагается, что защитное действие БТА связано с образованием пленки труднорастворимых комплексов бензотриазола с медью и цинком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jinturkar P., Guan Y. C., Nan K. N. // Corrosion (USA). 1996. V. 54. N 2. P. 106.
- Gupta P., Chaudhary R. S., Namboodhiri T. K. G. et al. // Corrosion (USA) 1984. V. 40. N 1. P. 33.
- Bag S. K., Chacabarty S. B., Chaudhuri S. R. // J. Indian Chem. Soc. 1996. V. 73. N 2—3. P. 113.
- Holm R., Berg D. A. // Int. Water Conf. Pittsburgh. 1991. P. 70.
- Feng Y., Show K. S., Teo W. K. et al. // Corrosion (USA). 1997. V. 53. N 5. P. 389.
- Кузнецов Ю. И., Подгорнова Л. П. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 15. С. 132.
- Nagiub A., Mansfeld F. // Corros. Sci. 2001. V. 43. P. 2147.
- Hegazy H. S., Ashour E. A., Ateya B. G. // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. N 11. P. 1261.
- Кузнецов Ю. И., Рылкина М. В. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 3. С. 395.
- Рылкина М. В., Кузнецов Ю. И., Калашникова М. В., Еремичева М. А. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 387.
- Кузнецов Ю. И., Кузнецова И. Г. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 3. С. 474.
- Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 229.
- Кузнецов Ю. И., Лукьяничков О. А. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 212.
- Крисс Е. Е., Кузнецов Ю. И., Кузнецова И. Г. и др. // Координационная химия. 1985. Т. 11. № 4. С. 462.
- Qafsaoui W., Blanc C., Roques J. et al. // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. N 2. P. 223.
- Aramaki K. // Corros. Sci. 2001. V. 43. N 10. P. 1985.
- Subramanian R., Lakshminarayana V. // Corros. Sci. 2002. V. 44. N 2. P. 535.